1 Veröffentlichungsnummer:

0 000 359 A1

13

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 78100281.1

(5) Int. Cl.²: **C07C147/00**, A01N9/14

22 Anmeldetag: 30.06.78

30 Priorität: 07.07.77 CH 8426/77

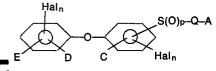
Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Patentabtellung Postfach,
 CH-4002 Basel (CH)

Weröffentlichungstag der Anmeldung: 24.01.79 Patentblatt 79/2 Erfinder: Dürr, Dieter, Dr., Brändelistalweg 16, CH-4103 Bottmingen (CH) Rohr, Otto, Dr., Kilbertweg 19, CH-4106 Therwii (CH) Pissiotas, Georg, Dr., Breslauerstrasse 8, D-7850 Lörrach (DE) Böhner, Beat, Dr., Hügelweg 3, CH-4102 Binningen (CH)

Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB NL

Phenoxy-phenylsulfinyl- und -sulfonyl-aikancarbonsäure-Derivate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Herbizide und als Pflanzenwachstumsregulierungsmittel.

Die Erfindung erschliesst neue Phenoxyphenylsulfinylund -sulfonyl-alkancarbonsäure-Derivate mit herbizider und das Pflanzenwachstum regulierender Wirkung der untenstehenden Formel,



T worin

A Cyan oder einen Carboxyl-, Carboxyl-Salz-, Ester-, Thioester-, Amid- oder Imidoäther-Rest bedeuten,

C, D und E sind aus Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, Trifluormethyl, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, Methylsulfonyl oder Dimethylsulfamoyl ausgewählt, während Hal Halogen, n, 0, 1 oder 2, p 1 oder 2 bedeuten und Q eine C₁–C₄-Alkylenbrücke, die unsubstituiert oder durch Halogen, Alkyl, Alkoxycarbonyl oder Cyan substituiert sein kann.





5-11232/=

BEZEICHNUNG GEÄNDERT siehe Titelseite

Phenoxy-phenylsulfinyl- und -sulfonylalkancarbonsäure-Derivate

Die vorliegende Erfindung betrifft neue
Phenoxy-phenyl-sulfinyl- und - sulfonyl-alkancarbonsäure-Derivate, welche herbizide und das Pflanzenwachstum regulierende Wirkung zeigen, Verfahren zur
Herstellung dieser Derivate, herbizide und das
Pflanzenwachstum regulierende Mittel welche diese
Derivate als Wirkstoffe enthalten sowie die Verwendung
der neuen Phenoxy-phenyl-sulfinyl- und -sulfonylalkancarbonsäurederivate oder sie enthaltender Mittel
als Herbizide und/oder zur Regulierung des Pflanzenwachstums.

Die neuen Phenoxy-phenyl-sulfinyl- und -sulfonylalkancarbonsäure-Derivate entsprechen der Formel I

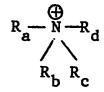
$$E \xrightarrow{\text{Hal}_{n}} S(0)p-Q-A$$

$$\text{Hal}_{n}$$

$$(I)$$

In dieser Formel bedeuten

- A die Cyanogruppe oder den Rest -COB,
- B einen Rest -O-N= CR_1R_2 , -OR₃, -SR₄ oder -NR₅R₆,
- C Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄ Alkyl oder C₁-C₄ Alkoxy,
- D Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro oder Trifluormethyl,
- E Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, C₁-C₄ Alkyl, C₁-C₄ Alkoxy, Methylsulfonyl oder Dimethylsulfamoyl, Hal Halogen,
- n die Zahl O, 1 oder 2,
- p die Zahl 1 oder 2,
- Q eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylenbrücke die unsubstituiert oder durch Halogen, C_1 - C_4 Alkoxycarbonyl oder Cyan substituiert sein kann,
- R_1 und R_2 beide C_1 - C_4 Alkyl oder eines davon Wasserstoff,
- R₃ Wasserstoff oder das Kation einer Base $\frac{1}{n}$ M $n \oplus$ wobei,
- M ein Alkali-, Erdalkali-Kation oder ein Fe, Cu-, Zn-, Mn-, Ni-Kation oder einen Ammonio-Rest



- n als ganze Zahl 1, 2 oder 3 die Wertigkeit des Kations berücksichtigt, während R_a , R_b , R_c und R_d unabhängig voneinander Wasserstoff, Benzyl oder einen gegebenenfalls durch -OH, -NH₂ oder C_1 - C_4 Alkoxy substituierten C_1 - C_4 Alkylrest bedeuten.
- R₃und R₄ einen C₁-C₁₈ Alkyl-Rest, der unsubstituiert oder gegebenenfalls substituiert ist durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₈ Alkoxy, C₂-C₈-Alkoxyalkoxy; C₃-C₆ Alkenyloxy, C₁-C₈ Alkylthio, C₂-C₈ Alkanoyl, C₂-C₈ Acyloxy, C₂-C₈ Alkoxycarbonyl, Carbamoyl; Bis (C₁-C₄ alkyl)amino, Tris (C₁-C₄ alkyl)ammonio, C₃-C₈ Cycloalkyl, C₃-C₈ Cycloalkenyl, gegebenenfalls auch durch einen unsubstituierten oder seinerseits durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy ein- oder mehrfach substituierten Benzyl-, Phenoxy- oder 5-6-gliedrigen heterocyclischen Rest mit 1 bis 3 Heteroatomen;
 - einen unsubst. oder ein- bis vierfach durch Halogen oder einmal durch Phenyl oder Methoxycarbonyl subst. C₃-C₁₈ Alkenylrest;
 - einen C₃-C₈ Alkinyl-Rest;
 - einen gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄ Alkyl substituierten C₃-C₁₂ Cycloalkyl-Rest;
 - einen C₃-C₈ Cycloalkenyl-Rest;

- einen Phenylrest, der unsubstituiert oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄ Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-thio, NO₂, CF₃, COOH, CN, OH, SO₃H, NH₂ oder -NH(C₁-C₄ Alkyl) oder -N(C₁-C₄ Alkyl)₂ einoder mehrfach substituiert ist;
- einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring mit 1 bis 3 Heteroatomen und
- R₅ und R₆ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituierte (cyclo)aliphatische, vorzugsweise C₁-C₄ Alkyl, sowie aromatische oder heterocyclische Reste, C₂-C₈ Alkoxyalkylreste oder C₁-C₄ Alkoxyreste bedeuten, wobei zwei Alkylreste R₅ und R₆ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, auch einen Heterocyclus bilden können, der vorzugsweise 5-6 Ringglieder hat und gegebenenfalls bis zu 2 weitere Heteroatome enthält.

Die Alkyl- und Alkylenreste in dieser Formel können verzweigt oder unverzweigt sein und enthalten die angegebene Anzahl Kohlenstoffatome.

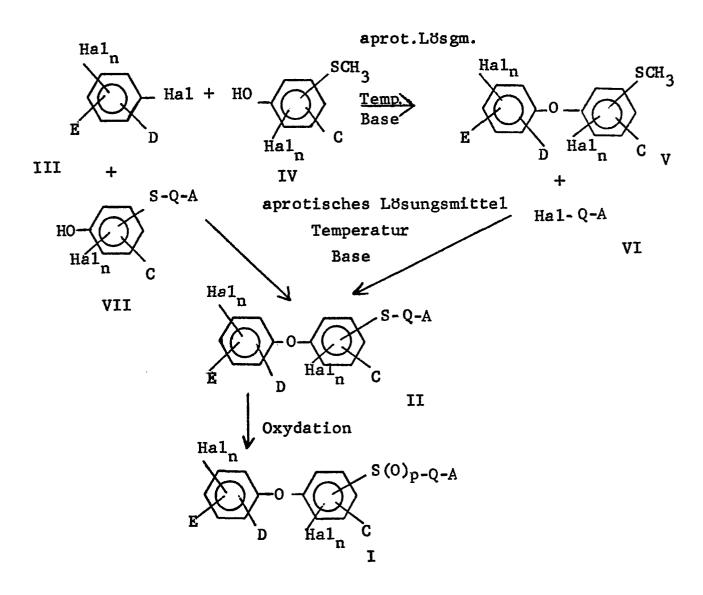
Die Reste R_5 und R_6 können Wasserstoff oder aliphatische, cycloaliphatische, aromatische Reste sein oder sie können, zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind, einen vorzugsweise 5-6 gliedrigen Heterocyclus bilden, der auch noch weitere Heteroatome enthalten kann. Bevorzugt jedoch sind Wasserstoff und niedrige C_1 - C_4 Alkylreste.

Ferner besitzen sie günstige wachstumsregulierende Effekte (Wuchshemmung). Insbesondere hemmen sie das Wachstum von dicotylen Pflanzen. Beispiele für die nutzbringende Anwendung der erfindungsgemässen Verbindungen sind z.B.

- die Reduktion des vegetativen Wachstums bei Soja und ähnlichen Leguminosen, was zu einer Ertragssteigerung dieser Kultur führt;
- die Hemmung des unerwünschten Wachstums von Geiztrieben bei Tabak, dessen Haupttrieb man geschnitten hat, was der Ausbildung grössere und schönere Blätter zugute kommt;
- die Hemmung des Wachstums von Gras und dikotyledonen Pflanzen, wie Obstbäume, Zierbäume, Gebüsche und Hecken, zwecks Einsparung an Schnittarbeit.

Die Verbindungen vorliegender Erfindung sind wenig giftig für Warmblüter und deren Applikation wirft keine Probleme auf. Die Aufwandmenæ liegt zwischen 0.1 und 5 kg pro Hektar.

Die Herstellung der neuen Verbindungen der Formel I erfolgt nach an sich bekannten Methoden und kann aus dem folgendem Formelschema ersehen werden.



In diesen Formeln haben A, C, D, E, Q, n und p die unter Formel I gegebene Bedeutung und Hal bedeutet ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor- oder Brom.

Man geht beispielsweise von einem gegebenenfalls substituierten Halogenbenzol der Formel III aus und kondensiert dieses mit einem gegebenenfalls weiter substituierten Methylthio-phenol der Formel IV in Gegenwart eines säurebindenden Mittels in einem aprotischen Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur zur Phenoxy-methylthio-Verbindung der Formel V. Diese kann dann weiter mit einem α-Halogenalkancarbonsäure-Derivat der Formel VI bei erhöhter Temperatur umgesetzt werden, worauf man zur Phenoxy-phenyl-thio-alkancarbonsäure der Formel II gelangt. Die Herstellung solcher Fhenoxy-phenylthio-alkancarbonsäure-Derivate ist unter anderem auch in der DOS 2 223 894 beschrieben.

Ein weiterer Weg um zu diesen Phenoxy-phenylthioalkancarbonsäure-Derivate der Formel II zu gelangen geht ebenfalls von den gegebenenfalls substituierten Halogenbenzolen der Formel III aus, welche man z.B. mit einer gegebenenfalls im Ring weiter substituierter Hydroxyphenylthio-alkancarbonsäure der Formel VII kondensiert, in Gegenwart eines säurebindenden Mittels wie z.B. einer anorganischen Base, in einem aprotischen Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung der neuen Phenoxy-phenylsulfinyl- und sulfonyl-alkan-carbonsäure-Derivate ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein Phenoxy-phenylthio-alkancarbonsäure-Derivat der Formel II, (siehe Formelschema), worin A, C, D, E, Q, Hal und n die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, solange mit einem oxydierenden Mittel behandelt bis die Sulfid-Brücke zur Sulfinyl-(-SO-) oder Sulfonyl-Brücke (-SO₂) oxydiert ist.

Geeignete oxydierende Mittel für diese Reaktion sind beispielsweise Wasserstoffperoxyd, Sauerstoff oder gegebenenfalls auch Luft die durch das Reaktionsgemisch ge sen wird Ferner kann man das Phenoxyphenylthio-alkancarbonsäure-Derivat in verdünnte Natronlauge geben und dann langsam Chlor durch das Reaktionsgemisch blasen.

Ferner kann man die Verbindungen der Formel I auch herstellen, indem man ein entsprechend substituiertes Diphenyl-äther-sulfochlorid mit Natriumsulfit zur Sulfinsäure reduziert und diese, respektive ein Salz derselben dann mit einem Rest Hal-Q-A worin A, Q und Hal die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, umsetzt.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Herstellung der Wirkstoffe der Formel I. Weitere in entsprechender Weise hergestellte Wirkstoffe sind in den anschliessenden Tabellen aufgeführt. Temperaturangaben beziehen sich jeweils auf Celsius-Grade.

In einer weiteren Tabelle sind als Zwischenprodukte erhaltene Phenoxy-phenylthio-alkancarbonsäuren der Formel II aufgeführt.

Beispiel

 α -[4-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-phenylsulfonyl]-propionsaure-methylester

$$CF_3$$
 CI CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

215 g 3,4-Dichlorbenzotrifluorid und 148 g 4-Methylmerkaptophenol werden mit 64 g 88%-igem Kaliumhydroxid
in 600 ml Dimethylsulfoxid 10 Stunden lang bei 150°
verrührt. Zur Aufarbeitung giesst man das Reaktionsgemisch in Eiswasser und extrahiert mit Methylenchlorid.
Die Methylenchloridlösung wird eingedampft und der
Rückstand abdestilliert. Man erhält 240 g 2-Chlor-4trifluormethyl-4'-methylmerkapto-di-phenyläther.
Sdp. 130-131°/0,4 mm Hg.

In einer Destillationsapparatur werden 32 g dieser Verbindung mit 20g α -Brompropionsäuremethylester 3 Stunden auf 185° erhitzt. Die anschliessende Destillation ergibt 24,5 g α -[4-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-phenylthio]-propionsäure-methylester, welcher bei 161-164°/0.3 Torr siedet.16,7 g dieses Esters werden in 100 ml Eisessig mit überschüssigem, 30%-igem Wasserstoffsuperoxyd 25 Stunden am Rückfluss gekocht. Zur Aufarbeitung gibt man auf Eiswasser und extrahiert mit Methylenchlorid. Die Methylenchloridlösung wird eingedampft und der Rückstand destilliert. Man erhält 11,5 g α -[4-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-phenylsulfonyl]-propionsäure-methylester welcher bei 190°/0.023 Torr siedet.

Beispiel 2

3-(2',4'-Dichlorphenoxy)-6-jod-phenylsulfinyl-essigsäuremethylester

- a) 12 g 4-Chlo4-2-methylmerkapto-nitrobenzol werden in 50 ml Dimethylsulfoxyd mit 10 g 2,4-Dichlorphenol und 2,5 g Natriumhydroxyd auf 160° erhitzt. Nach zwei Stunden giesst man den Ansatz auf Eis und extrahiert mit Essigester. Die organische Lösung wird eingedampft und der Rückstand aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Man erhält 16 g 2,4-Dichlor-3'-methylmerkapto-4'-nitrodiphenyläther vom Schmelz-punkt 120-122°. Die katalytische Reduktion in Dioxan mit Raney-Nickel ergibt daraus in nahezu quantitativer Ausbeute 2,4-Dichlor-3'-methylmerkapto-4'-amino-diphenyläther. Smp. 40-42°.
- b) 65 g dieser Verbindung werden mit 300 ml Wasser und 144 ml konz. Schwefelsäure vermischt und auf 0° gekühlt. Durch Umsatz mit einer 5%-iger Natriumnitritlösung bei 0-5° bereitet man eine Diazoniumsalzlösung, in die nach einer Stunde bei 0° eine Lösung von 39,5 g Kaliumjodid in 370 ml Wasser eingetropft wird. Es bildet sich ein klebriger Niederschlag, der nach 2 Stunden durch Zugabe von Methylenchlorid gelöst wird. Die organische Phase wird abgetrennt und eingedampft.

Der Rückstand wird mehrmals mit warmen Hexan extrahiert und die vereinigten Hexanextrakte eingeengt und abgekühlt. Durch Kristallisation erhält man 67 g 2,4-Dichlor-3'-methylmerkapto-4-jodid-diphenyläther.

- c) 10 g 2,4-Dichlor-3'-methylmerkapto-4'-jod-diphenyläther wurden mit 20 ml Bromessigsäuremethylester 10 Stunden am Rückfluss erhitzt, die
 Reinigung erfolgte chromatographisch an einer
 Kieselsäuresäule mit Cyclohexan als Laufmittel.
 Man erhält nach Verdampfen des Lösungsmittels
 7 g 3-(2',4'-Dichlorphenoxy)-6-jod-phenylthioessigsäuremethylester mit dem Brechungsindex
 n_D²⁴ 1.6528.
- e) 5,4 g dieser Verbindung werden in 100 ml Methylenchlorid langsam mit 2,5 g 85%-ige 3-Chlorperbenzoesäure versetzt. Nach zwei Stunden wird mit verdünnter Natronlauge extrahiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Man erhält 3,5 g der Titelverbindung. Smp. 120-122°.

Beispiel 3

 α -[3-(2',4'-dichlorphenoxy)-6-chlor-phenyl-sulfonyl]-propions aure-methylester.

a) Eine Lösung von 400 g Di-(2',4'-dichlorphenoxy)nitrobenzol, 64 g 85%-igem Kaliumhydroxyd und 100 ml Dixan wird mit 45 g Methylmerkaptan bei 50-70° versetzt. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Toluol aufgenommen. Die durch Waschen der Lösung mit verdünntner Natronlauge vom entstandenen 2,4-Dichlorphenol befreite Lösung wird zu einer siedenden Mischung von 500 g Eisenpulver, 500 g Aethanol und 50 ml konz. Salzsäure getropft. Nach 15 Stunden Rückfluss wird abgekühlt, alkalisch gemacht mit 30%-iger Natronlauge, vom Eisenschlamm abgesaugt und der Filterkuchen mit Toluol gewaschen. Die organische Phase des Filtrats wird eingedampft und abdestilliert. Man erhalt 192,5 g 4-(2',4'-Dichlorphenoxy-2methylmerkaptoanilin . Sdp. 170°/0,1

- b) 180 g der Verbindung Beispiel 3a werden in 1,5 Liter Eisessig gelöst und mit 153 ml konz. Salzsäure versetzt. Durch Eintropfen einer Lösung von 41,5 g Natriumnitrit in 100 ml Wasser bei 5° wird eine Diazolösung hergestellt, die nach dem Zerstören des Nitritüberschusses mit Sulfaminsäure bei 75-90° in 2 Liter einer 18%-igen Salzsäure und 118 g Kupfer(I)chlorid getropft wird. Nach 1 Stunde extrahiert man mit Toluol, dampft die organische Phase ein und destilliert den Rückstand. Man erhält 172 g 3-(2',4'-Dichlorphenoxy)-6-chlor-methyl-merkaptobenzol Sdp. 158°/0,05.
- c) 140 g der Verbindung aus Beispiel 3b wurden mit 105 ml 2-Brompropionsäuremethylester und einem Kristall Kaliumjodid 16 Stunden am Rückfluss gekocht. Die ausschliessende Destillation ergibt 150 g α -[3(2',4'-Dichlorphenoxy)-phenol-6-chlorphenyl-thio]-propionsäuremethylester. Sdp. 186°/0.09
- d) Die Behandlung von 7 g dieser Verbindung mit 8,2 g 3-Chlorperoxylbenzoesäure in Methylenchlorid analog Beispiel 2e ergibt 6 g der Titelverbindung in Form eines Oels vom Brechungsindex $n_{\rm D}^{24}=1,5890$.

Beispiel 4

 α -[3(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-6-chlor-phenyl-sulfinyl]-propions auremethylester.

a) 241 g 2-Chlor-5-methoxy-anilin werden unter starkem Rühren zu 310 ml Wasser und 385 ml konz. Salzsäure geæ ben, gefolgt von 750 g Eis. Man kühlt die Mischung auf -10° und gibt aufeinmal eine Lösung von 111 g Natriumnitrit in 150 ml Wasser dazu, dabei steigt die Temperatur auf 10° an. Nach 30 Minuten wird der Nitritüberschuss mit Sulfaminsaure entfernt und die Lösung durch Filtration geklärt. Diese Diazolösung wird bei 55-60° zu einer Lösung von 300 ml Wasser, 800 ml Toluol, 225 g Kaliummethylxanthogenat, 85 g Natriumbicarbonat und 75 ml 30% Natronlauge getropft. Nach beendeter, sehr lebhafter Gasentwicklung trennt man die organische Phase ab. Diese wird mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat in 100 ml Triäthylamin bei 70° getropft. 2 Stunden Rückfluss, dann abkühlen und Zugabe von 200 ml 30%-iger Natronlauge. Die organische Phase wird abgetrennt und destilliert. Man erhält 160 g 4-Chlor-3-methylmerkaptoanisol. Sdp. 138-145°/11.

152,2 g dieser Verbindung werden analog J.Am.Chem. Soc. 79,720 zu 110 g 4-Chlor-3-methylmerkaptophenol verseift. Sdp. 117-121°/0,03

- b) 50 g 4-Chlor-3-methylmerkaptophenol, 62 g 3,4-Dichlorbenzotrifluorid und 12 g Natriumhydracyd werden in 150 ml Dimethylsulfoxyd 6 Stunden bei 142° verrührt, dann giesst man das Reaktionsgemisch auf Eis, extrahiert mit Toluol und destilliert die organische Phase. Man erhält 81 g 3-(2'-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-6-chlor-thioanisol von Sdp. 158°/0,4.
 20 g dieser Verbindung werden mit 30 ml 2-Brom-propionsäuremethylester bei 190° 20 Stunden verrührt; dann erfolgt Destillation im Kugelrohr. Man erhält 21 g α-[3-(2'-Chlor-4'-trifluormethyl-phenoxy)-6-chlorphenylthio]-propionsäure-methylester. Sdp. 200°/0,13.
- c) 10 g dieser Verbindung werden in Methylenchlorid (200 ml)analog Beispiel 2e mit 3-Chlorperbenzoesäure umgesetzt. Die Aufarbeitung ergibt 9,5 g eines viskosen Oels mit Brechungsindex n_D^{23} = 1,3295.

$$\begin{array}{c}
\text{Hal}_{n} \\
\text{D} \\
\text{Hal}_{n}
\end{array}$$
S(0) p-Q-A

Tabelle 1

No.	3' 2' 4' \(\(\) \\ 5' \(6' \)	3 2 -0 5 6	S(0)p	-Q-A	physikalische Konstante
1	4'CF ₃	-	so ₂	CH ₃ -CH-COOCH ₃	n _D ²² 1.5330
2	2'NO ₂ 4'CF ₃	-	so	-CH-COOCH ₃	
3	2'NO ₂ 4'CF ₃	-	so ₂	CH ₃ -CH-COOCH ₃	Smp. 73-75°
4	2'C1 4'CF ₃	-	so ₂	CH ₃ -CH-COOCH ₃	Sdp. 190°/0,02 Torr
5	2'C1 4'CF ₃	~	so ₂	-CH-COOH	Sdp.> 200°/0,01 Torr
6	2'NO ₂ 4'C1	-	SO SO	CH ₃ -CH-COOC ₂ H ₅	n _D ²³ 1.6092
7	2'NO ₂ 4'C1	-	so ₂	CH ₃ -CH-COOC ₂ H ₅	Smp. 131-133°
8	2'NO ₂ 4'C1	-	so ₂	CH ₃ -CH-COOCH ₃	Smp. 89-91°

No.	4' 5' 6'	$ \begin{array}{c c} 3 & 2 \\ -0 & 5 & 6 \end{array} $	S(0) p	-Q-A	physikalische Konstante
9	2'C1 4'C1	-	so ₂	CH ₃ -CH-COOCH ₃	n _D ²³ 1.5723
10	2'C1 4'NO ₂	-	so ₂	CH ₃ -CH-COOC ₂ H ₅	Oel
11	2'C1 4'C1	-	so ₂	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	
12	2'C1 4'NO ₂	-	so ₂	CH ₃ -CH-COOCH ₃	n _D ²¹ 1,5978
13	2'C1 4'CF ₃	6 C1	so ₂	CH ₃ -CH-COOCH ₃	
14	2'C1 4'NO ₂	-	so ₂	-сн ₂ соон	
15	2'C1 4'NO ₂	-	so ₂	соон -сн-соон	
16	2'CN 4'C1	-	so ₂	CH ₃ -CH-COOCH ₃	
17	2'CN 4'C1	-	so ₂	CH ₃ -CH-COOisoC ₄ H	9
18	2'CN 4'CF ₃	-	so ₂	CH ₃ -CH-COOCH ₃	
19	2'C1 4'CH ₃	-	so ₂	CH ₃ -CH-COOCH ₃	
20	2'C1 4'C1	-	so ₂	CH ₃ -CH-COOH	

No.	4'\(\) 6'	3 2 -0 5 6	s(0) p	-Q-A	physikalische Konstante
21 22 23	2'C1 4'C15'C1 2'Br 2'C1 4'C1	L - - 2 C1	so ₂	CH ₃ -CH-COOCH ₃ CH ₃ -CH-COOCH ₃	
24 25	3'C1 5'C1 2'C1 4'CF	- 2 CH 3	so ₂	CH 3 -CH-COOCH 3 CH 3 -CH-COOCH 3	
26 27	4'NO ₂ 4'NO 2	-	so ₂	-CH ₂ COOCH ₃ -CH ₃ -CH-COOCH ₃	Smp. 132-134° Smp. 126-128°
28	4'NO ₂	-	so ₂	-c ₂ H ₄ COOCH ₃	Smp. 149-151°
	2'NO ₂ 5'C1 2'NO ₂ 5'C1	2 CH ₃		-CH-COOCH ₃ -CH-COOCH ₃	Smp. 91° Oel
31	 3'so ₂ ch ₃ 4'no,	-	so ₂	CH ₃ -CH-COOC ₂ H ₅ CH ₃	Harz
32	2'C1 4'C1	2 CH ₃	so ₂	-ch-cooch ₃	n _D ²² 1.5410

No.	4 ' 2' 5' 6'	3 2 -0. 5 6	S(0)p	-Q-A	physikalische Konstante
33	2'C1 4'NO ₂	2 CH ₃	so ₂	CH -COOCH ₃	Smp. 110-114°
34	2'C1 4'NO ₂	-	so	CH ₃ -CH-COOC ₂ H ₅	0e1
35	2'C1 4'NO ₂	-	SO	CH ₃ -CH-COOCH ₃ -CH ₃	n _D ²⁵ 1.6015
36	2'NO ₂ 4'C1	-	so	-CH-COOC ₂ H ₅	Smp. 85-86°
37	4 'no ₂	2 CH ₃	SO	с ₂ н ₄ соосн ₃	n _D ²³ 1.5862
38	2'C1 4'CF ₃	-	so	-CH-COOCH ₃	n _D ²³ 1,5535
39	2'C1 4'CF ₃	2 CH ₃	SO	-CH-COOCH ₃	0e1
40	4'CF ₃	-	so	-CH-COOCH ₃	n _D 1.5455
41	2'C1 4'C1	-	so	CH ₃ -CH-COOCH ₃	n _D 1.5925
42	4'NO ₂	-	so	-сн ₂ соосн ₃	n _D ²³ 1.6218
43	2'NO ₂ 4'CF ₃	2 C1	so	-CH ₂ COOCH ₂ C	N I
44	2'C1 4'NO ₂	-	so ₂	-CH-COOC ₂ H ₅	
45	2'C1 4'NO ₂	-	so ₂	-CH-COOH	
46	2'C1 4'NO ₂	-	so ₂	-CH-COSCH ₂	

No.	4'\(\) 5' 6'	3 2 -0 5 6	S(O) p	-Q-A	physikalische Konstante
47 48	2'C1 4'NO ₂ 2'C1 4'NO ₂	-	so ₂	CH ₃ -CH-COS-② CH ₃ -CH-COO-③	

Tabelle 2

No	4' 5'	6	-0- 2 -6	S(0) _n	-Q-A	physikalische Konstante
1	2'C1	4'CF ₃	6 C1	so ₂	CH ₃ -CH-COOCH ₃	
2	2'C1	4'CF ₃	6 C1	so ₂	-CH-COOCH ₃	n _D ²³ 1.5359
3	2'C1	4'CF ₃	6 C1	so ₂	CH ₁ 3 -CH-COOH	
4	2'C1	4 'NO ₂	6 C1	so ₂	CH ₃ -CH-COOCH ₃	
5	2'C1	4 'NO ₂	6 C1	so ₂	CH-COOCH ₃	
6	2'C1	4'CF ₃	6 C1	so ₂	-ch-cooch ₃	
7	2'C1	4'C1	-	so ₂	-CH-COOCH ₃	n _D ²⁴ 1.5890
8	2'C1	4'C1	-	so ₂	CH 3 -CH-COOH	
9	2'C1	4'C1	-	so ₂	CH ₃ -CH-COOCH ₃	
10	2'C1	4'C1	6 C1	so ₂	-сн ₂ соосн ₃	

11 2'C1 4'C1 6 C1 SO ₂ -CH ₂ COOH -CH ₂ COO [©] Na [©] 1.5855 12 2'C1 4'C1 6 C1 SO ₂ -C ₂ H ₄ COOCH ₃ n _D ²² 1.5855 14 2'C1 4'CF ₃ 6 NO ₂ SO ₂ -CH-COOCH ₃ n _D ²⁵ 1.5243 15 2'NO ₂ 4'CF ₃ 6 C1 SO ₂ -CH ₂ COOCH ₃ Oe1 16 2'C1 4'CF ₃ - SO -CH ₂ COOCH ₃ n _D ²³ 1.5500 17 2'C1 4'C1 6 C1 SO -CH ₂ COOCH ₃ n _D ²³ 1.5500 18 2'C1 4'CF ₃ 6 C1 SO -CH ₂ COOCH ₃ Oe1 19 2'C1 4'C1 6 C1 SO -CH ₂ COOCH ₃ Oe1 19 2'C1 4'C1 6 C1 SO -CH ₂ COOCH ₃ Oe1 19 2'C1 4'C1 6 C1 SO -CH ₂ COOCH ₃ Smp. 120-122 CH ₃ CH ₃ Oe1
20 2'C1 4'CF ₃ 6 C1 SO -CH-COOCH ₃ n _D ²³ 1.3295 21 2'C1 4'CF ₃ 6 NO ₂ SO ₂ -CH-COOC ₂ H ₄ CN CH ₃ -CH-COOC ₂ H ₄ CN CH ₃ -CH-COOC ₂ H ₄ OCH ₃ 22 2'C1 4'CF ₃ 6 NO ₂ SO ₂ -CH-COONH ₂ CH ₃ -CH-COONH ₂ CH ₃ -CH-COONH ₂ CH ₃ -CH-COONH ₂ CH ₃ -CH-COON(C ₂ H ₅) ₂

No.	4'\(\sigma_{6'}\)	-0. 4 5	S(0) _n	-Q-A	physikalische Konstante
	_				28
26	2'NO ₂ 4'CF ₃		SO	CH ₂ -COCH ₃	, -
27	2'NO ₂ 4'CF ₃	6 C1	so	CH ₂ COOC ₂ H ₄ CN	
28	2'NO ₂ 4'CF ₃	6 C1	so	CH ₂ COOC ₂ H ₄ N((C ₂ H ₅) ₂
29	2'NO ₂ 4'CF ₃	6 C1	so	CH ₂ COONH ₂	
30	2'NO ₂ 4'CF ₃	6 C1	SO	CH2COONHC2H4	OCH ₃
31	2'C1 4'CF ₃	6 C1	so ₂	CH ₃ CH-COOCH ₂ -CH	
32	2'C1 4'CF3	6 C1	so ₂	CH-COSCH ₂ -CH	I=CH ₂
33	2'C1 4'CF ₃	6 C1	so ₂	CH ₃ CH-COOCH ₂ -©	1
34	2'C1 4'CF3	6 C1	so ₂	CH-COOC ₂ H ₄ C1	
35	2'C1 4'CF ₃	6 C1	so ₂	CH 3 CH-COOH	

Tabelle 3 Zwischenprodukte der Formel II

No.	4'\(\) \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\	3 2 5 6	_Q - A	physikalische Konstante
			CH ₃	
1	4'C1	-	-CH-COOH	Smp. 110° (bekannt)
2	4'C1	-	C ₁₂ H ₅ -CH-COO ONH ₃	Smp. 118° (bekannt)
3	2'C1 4'CF ₃	-	СН ₃	Sdp. 161-3°/0.3 Torr
4	2'NO ₂ 4'CF ₃	-	CH ₁ 3 -CH-COOC ₂ H ₅	Sdp. 197-205/0.05 Torr
5	2'C1 4'CF ₃	-	-CH-COOCH ₃	Sdp. 161-164°/0.03 Torr
6	2'NO ₂ 4'CF ₃	-	-CH-COOCH ₃	Sdp. 195-204°/0.5 Torr
7	2'NO ₂ 4'C1	~	-CH-COOC ₂ H ₅	Sdp.> 200°/0.1 Torr
8	2'NO ₂ 4'C1	-	CH ₃ -CH-COOCH ₃	Sdp> 200°/0.1 Torr
9	2'CN4'C1	-	-CH-COOCH ₃	

No. 4' 5' 6'	-0-\(\frac{3}{5} \) - S	-Q-A	physikalische Konstante
18 4'NO 19 4'NO 20 2'NO 2 5'C	5 C1 5 C1 7	CH ₃ -CH-COOCH ₃ CH ₃ -CH ₂ -COOCH ₃ CH ₂ -COOCH ₃ CH ₃ -CH ₃ -CH-COOC ₂ H ₅ Siedepunkte wurderstimmt.	Sdp. 210-220°/

No.	4'\(\int_{6'}\)	3 2 -0. 5 6	- Q-A	physikalische Konstante
21	2'NO ₂ 5'C1	2 CH ₃	CH ₃ -CH-COOCH ₃	Sdp. 220°/ 0,01 Torr*
22	2'C1 4'NO ₂	-	СН _З -СН-СООС ₂ Н ₅	Sdp. 220°/ 0,01 Torr*
23	2'C1 4'NO ₂ 2'C1 4'CF ₃	2 CH ₃	CH ₃ -CH-COOCH ₃ CH ₃ -CH-COOCH ₃	Sdp. 180°/ 0,01 Torr* Sdp. 148°/
25	2'C1 4' C1	- •3 -	C ₂ H ₅ -CH-COOC ₂ H ₅	0,14 Torr* Sdp. 195°/ *
26	2'C1 4' CF ₃	-	С ₂ ^Н 5 -СН-СООС ₂ Н ₅	0,02 Torr Sdp. 165°/ 0,04 Torr*
27 28 29	4'NO ₂ 4'NO ₂ 4'C1 2'NO ₂	- 2 CH ₃ -	-CH ₂ -CN -CH ₂ -CN -CH ₂ -CN	Smp. 86-87° Smp. 80-82° Smp. 76-78°

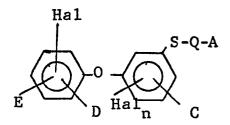


Tabelle 4 (Zwischenprodukte der Formel II)

No.	3'2' 4' \(\) 5' 6'	$0 \xrightarrow{4} 6$	-Q-A	physikalische Konstan te
1 2 3	2'C1 4'C1 2'C1 4'C1 2' C1 4'C1	6 I	CH ₂ -COOCH ₃ CH ₂ -COOCH ₃ C ₂ H ₄ COOCH ₃	n _D ²⁴ 1.6528
4 5	2'C1 4'C1 2'C1 4'C1		CH ₃ CH-COOCH ₃ CH ₂ -COOCH ₃	n _D ²¹ 1.6026 Sdp. 230°/0,01 Torr *
6 7	2'C1 4'C1 2'C1 4'C1		CH ₂	n _D ²³ 1.5972
8	2'C1 4'CF ₃		ch ₃	Sdp. 140°/0.08 Torr *
	2'C1 4'CF ₃	-	с ₂ н ₄ соос ₂ н ₅	Sdp. 250°/0,03 Torr *
10	2'NO ₂ 4'CF ₃	6 C1	CH ₂ COOCH ₃	Sdp. 235°/0,5 Torr *

No.	3'2'	2 S		physikalische
	4' ()	0.40)6	-Q-A	Konstante
	5' 6'	4 5		
11	2'NO ₂ 4'CF ₃	6 C1	CH-COOCH ₃	Sdp. 235°/0,45
12	2'C1 4'CF ₃	6 C1	CH-COOCH ₃	Sdp. 200/0,13 Torr *
13	2'C1 4'CF ₃	6 осн ₃	CH ₃ CH-COOCH ₃	Sdp. 195°/0,04 Torr *
14	2'C1 4'C1	6 C1	CH-COOC2H5	Sdp. 185°/0,02 Torr *
15	2'C1 4'C1	-	С ₂ ^Н ₅ СН-СООС ₂ ^Н ₅	Sdp. 165°/0,001 Torr *
16	2'CN 4'CF ₃	6 C1	CH-COOCH ₃	Sdp. 195°/0,001 Torr *
17	2'C1 4'CF ₃	6 OCH ₃	CH-COOC ₂ H ₅	Sdp. 190°/0,001 Torr *
18	2'C1 4'CF ₃	6 C1	CH ₂ COOCH ₃	Sdp. 190°/0,005 Torr *
19	2'NO ₂ 4'CF ₃	-	С ₁₂ н ₅ Сн-соосн ₃	Sdp. 185°/0,04 Torr *

No.	3'2' 4' \	2 S 0 6 4 5	-Q-A	physikalische Konstante
20	4'CF ₃ 2'C1 4'CF ₃	- 6 NO ₂	CH 3 CH-COOCH 3 CH 3 CH-COOCH 3	n _D ²³ 1.5401 Sdp. 190-195°/ 0,04 Torr
	4'C1 2'NO ₂ 4'CF ₃	- 6 NO ₂	с ₂ н ₄ соосн ₃ çн ₃ сн-соосн ₃	n _D ²³ 1.5972 Sdp. 165°/0,001 Torr*
24	2'C1 4'CF ₃	6 C1	C ₁₂ H ₅ CH'-COOC ₂ H ₅	Sdp. 155°/0,001 Torr*

Die Phenoxy-phenylsulfinyl- und -phenylsulfonylalkan-carbonsäurederivate der Formel I sind stabile Verbindungen, welche in üblichen organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Aethern, Ketonen, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd etc. löslich sind. Die Erfindung betrifft auch herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Mittel, welche einen neuen
Wirkstoff der Formel I erhalten, sowie Verfahren zur
pre- und post-emergenten Umkrautbekämpfung und zur
Hemmung des Pflanzenwuchses von monocotylen und dicotylen
Pflanzen, insbesondere Gräsern, Getreide, Soja und
Tabakgeiztrieben.

Die erfindungsgemässen Mittel können in den üblichen Formulierungen vorliegen.

Die Herstellung erfindungsgemässer Mittel erfolgt in an sich bekannter Weise durch inniges Vermischen und Vermahlen von Wirkstoffen der Formel I mit geeigneten Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Zusatz von gegenüber den Wirkstoffen inerten Dispersions- oder Lösungsmitteln. Die Wirkstoffe können in den folgenden Aufarbeitungsformen vorliegen und angewendet werden:

feste Aufarbeitungsformen: Stäubemittel, Streumittel,

Granulate, Umhüllungsgranu-

late Imprägnierungsgranulate und Homogen-

granulate;

in Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate:

Spritzpulver, (wettable powder), Pasten, Emulsionen:

flüssige Aufarbeitungsformen:

: Lösungen.

Zur Herstellung fester Aufarbeitungsformen (Stäubemittel, Streumittel, Granulate) werden die Wirkstoffe mit festen Trägerstoffen vermischt. Als Trägerstoffe kommen zum Beispiel Kaolin, Talkum, Bolus, Löss, Kreide, Kalkstein, Kalkgrits, Ataclay, Dolomit, Diatomenerde, gefällte Kieselsäure, Erdalkalisilikate, Natriumund Kaliumaluminiumsilikate (Feldspäte und Glimmer), Calcium und Magnesiumsulfate, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniunitrat, Harnstoff, gemahlene pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrindemehl, Holzmehl, Nussschalenmehl, Cellulosepulver, Rückstände von Pflanzenextraktionen, Aktivkohle etc., je für sich oder als Mischungen untereinander in Frage.

Der Gehalt an Wirkstoff in den oben beschriebenen Mitteln liegt zwischen 0,1 bis 95%, bevorzugt zwischen 1 bis 80%. Anwendungsformen können bis hinab zu 0,001% verdünnt werden. Die Aufwandmengen betragen in der Regel 0,1 bis 10 kg AS/ha, vorzugsweise 0,25 bis 5 kg AS/ha. Die Wirkstoffe der Formel I können beispielsweise wie folgt formuliert werden (Teile bedeuten Gewichtsteile):

Die folgenden Formulierungsbeispiele sollen die Herstellung flüssiger und fester Aufarbeitungsformen näher erläutern.

Staubemittel:

Zur Herstellung eines a) 5% igen und b) 2% igen Stäubemittels werden die folgenden Stoffe verwendet:

- a) 5 Teile α -[4-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-phenylsulfonyl]-propions α -methylester,
 - 95 Teile Talkum
- b) 2 Teile des obigen Wirkstoffes
 - 1 Teil hochdisperse Kieselsäure,
 - 97 Teile Talkum;

Die Wirkstoffe werden mit den Trägerstoffen vermischt und vermahlen.

Granulate

Zur Herstellung eines 5%igen Granulates werden die folgenden Stoffe verwendet:

- 5 Teile des obigen Wirkstoffes
- 0,25 Teile Epichlorhydrin
- 0,25 Teile Cetylpoläthylenglykoläther mit 8 Mol Aethylenoxid,
- 3,50 Teile Polyathylenglykol,
- 91 Teile Kaolin (Korngrösse 0,3 bis 0,8 mm)

Die Aktivsubstanz wird mit Epichlorhydrin vermischt und in 6 Teilen Aceton gelöst, hierauf werden Polyäthylenglykol und Cetylpolyäthylenglykoläther zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht und anschliessend im Vakuum verdampft.

Spritzpulver

Zur Herstellung eines a) 50%igen, b) 25%igen und c) 10%igen Spritzpulvers werden folgende Bestandteile verwendet:

- a) 50 Teile α -[4-(2'-Chlor-4'-trifluormethy!phenoxy)-phenylsulfonyl]-propionsaure-methylester,
 - 5 Teile Natriumdibutylnaphthylsulfonat,
 - 3 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Phenonolsulfonsäuren-Formaldheyd-Kondensat 3:2:1,
 - 20 Teile Kaolin,
 - 22 Teile Champagne-Kreide;
- b) 25 Teile des obigen Wirkstoffes,
 - 5 Teile Oleylmethyltaurid-Natrium-Salz,
 - 2,5 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat,
 - 0,5 Teile Carboxymethylcellulose,
 - 5 Teile neutrales Kalium-Aluminium-Silikat,
 - 62 Teile Kaolin;
- c) 10 Teile des obigen Wirkstoffs,
 - 3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten Fettalkoholen,
 - 5 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat,
 - 82 Teile Kaolin.

Der angegebene Wirkstoff wird auf die entsprechenden Trägerstoffe (Kaolin und Kreide) aufgezogen und anschliessend vermischt und vermahlen. Man erhält Spritzpulver von vorzüglicher Benetzbarkeit und Schwebefähigkeit. Aus solchen Spritzpulvern können durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Wirkstoffkonzentration erhalten werden.

Derartige Suspensionen werden zur Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Kulturpflanzungen im Vorauflaufverfahren und zur Behandlung von Rasenanlagen verwendet.

Paste

Zur Herstellung einer 45%igen Paste werden folgende Stoffe verwendet:

- 45 Teile α -[4-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-phenylsulfonyl]-propionsäure-methylester,
 - 5 Teile Natriumaluminiumsilikat,
- 14 Teile Cetylpolyathylenglykolather mit 8 Mol Aethylenoxid,
 - 1 Teil Oleylpolyathylenglykolather mit 5 Mol Aethylenoxid,
- 2 Teile Spindelöl,
- 23 Teile Wasser,
- 10 Teile Polyathylengylkol.

Der Wirkstoff wird mit den Zuschlagstoffen in dazu geeigneten Geräten innig vermischt und vermahlen. Man erhält eine Paste, aus der sich durch Verdünnen mit Wasser
Suspensionen jeder gewünschten Konzentration herstellen
lassen. Die Suspensionen eignen sich zur Behandlung von
Rasenanlagen.

Emulsionskonzentrat

Zur Herstellung eines 25%igen Emulsionskonzentrates werden

- Teile α -[4-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-phenylsulfonyl]-propionsäure-methylester,
 - Teile Mischung von Nonylphenolpolyoxyathylen und Calcium-dodecylbenzol-sulfonat,

Teile Cyclohexan-on,

Teile Xylol

miteinander vermischt. Dieses Konzentrat kann mit Wasser zu Emulsionen auf geeignete Konzentrationen verdünnt werden.

Anstatt des jeweiligen in den vorhergehenden Formulierungsbeispielen angegebenen Wirkstoffs kann auch eine andere der von der Formel I umfassten Verbindungen verwendet werden. Die in den erfindungsgemässen Mitteln enthaltenen Wirkstoffe beeinflussen das Pflanzenwachstum in verschiedener Weise. So hemmen, verzögern oder unterbinden sie in erster Linie das Wachstum und die Keimung. Es handelt sich dabei also sowohl um pre- und postemergente Herbizidwirkung als auch um Wuchshemmung.

Erfindungsgemässe Mittel, die als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I enthalten, eignen sich besonders zur Hemmung und Kontrolle des Pflanzen-wachstums von monocotylen und dicotylen Pflanzen, wie Gräsern, Sträuchern, Bäumen, Getreide- und Leguminosen-kulturen, Zuckerrohr, Tabak, Soja, Zwiebeln- und Kartoffelknollen, Zierpflanzen, Obstbäumen und Reben.

Die von den neuen Wirkstoffen der Formel I in erster Linie erzielte Wirkung besteht in der gewünschten Reduktion der Pflanzengrösse, insbesondere der Wuchshöhe. Im allgemeinen ist damit eine gewisse Aenderung der Pflanzenform verbunden. In unmittelbarem Zusammenhang zur Verminderung der Wuchshöhe erfährt die Pflanze eine Festigung. Blätter und Stengel sind kräftiger ausgebildet. Durch Verkürzung der Internodienabstände an monocotylen Pflanzen wird die Knickfestigkeit erhöht. Auf diese Weise können Ernteausfälle durch Gewittersturm, Dauerregen, usw., die normalerweise zu einem Lagern von Getreide- und Leguminosenkulturen führen, weitgehend verhindert und damit die Erntearbeit erleichtert werden. Als Nebeneffekt führt verminderte Wuchshöhe bei Nutzpflanzen zu einer Einsparung an Düngemitteln. In gleichem Masse gilt dies auch für Zierpflanzen, Zierrasen, Sportrasen oder sonstige Grunanpflanzungen.

Eines der wichtigsten Probleme an reinen Grasbepflanzungen ist jedoch der Grasschnitt selbst, sei
es an Grünanlagen in Wohngegenden, auf Industriegeländen, auf Sportplätzen, an Autostrassen, Flugpisten,
Eisenbahndämmen oder Uferböschungen von Cewässern. In
all diesen Fällen ist ein periodisches Schneiden des
Rasens bzw. des Graswuchses notwendig. Dies ist nicht
nur im Hinblick auf Arbeitskräfte und Maschinen sehr
aufwendig, sondern bringt im Verkehrsbereich auch
erhebliche Gefahren für das betroffene Personal und die
Verkehrsteilnehmer mit sich.

Verkehrsnetzen ein dringendes Bedürfnis, die im Hinblick auf die Verfestigung von Seitenstreifen und Böschungen an Verkehrswegen notwendige Grasnarbe einerseits zu erhalten und zu pflegen, andererseits aber mit einfachen Massnahmen während der gesamten Vegetationsperiode auf einer mittleren Wuchshöhe zu halten.

Dies wird durch Applikation erfindungsgemässer Wirkstoffe der Formel I auf sehr günstige Weise erreicht.

In analoger Weise kann durch Behandlung von Bäumen, Sträuchern und Hecken, vor allem in Wohnund Industriegebieten, mit erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I die arbeitsaufwendige Schnittarbeit reduziert werden.

Durch den Einsatz erfindungsgemässer Wirkstoffe der Formel I können auch das Triebwachstum und/oder die Fruchtbarkeit von Obstbäumen und Reben vorteilhaft beeinflusst werden. Zierpflanzen mit starkem Längenwachstum können durch Behandlung mit erfindungsgemässen Wirkstoffen als kompakte Topfpflanzen gezogen werden.

Die Wirkstoffe der Formel I finden auch Anwendung zur Hemmung des Wachstums unerwünschter Geiztriebe, z.B. bei Tabak und Zierpflanzen, wodurch das arbeitsintensive Ausbrechen dieser Triebe von Hand vermieden wird, ferner zur Austriebhemmung bei lagernden Knollen, beispielsweise bei Zierpflanzenknollen, bei Zwiebeln und Kartoffeln, und schliesslich zur Ertragssteigerung bei stark vegetativ wachsenden Kulturpflanzen, wie Soja und Zuckerrohr, indem durch Applikation erfindungsgemässer Wirkstoffe der Uebergang von der vegetativen zur generativen Wachstumsphase beschleunigt wird.

Bevorzugt setzt man die erfindungsgemässen Wirkstoffe der Formel I zur Wachstumshemmung an Gräsern, Getreidekulturen, Tabak, Soja und Zierpflanzen ein.

Die Aufwandmengen sind verschieden und vom Applikationszeitpunkt abhängig. Sie liegen im allgemeinen zwischen 0,1 und 5 kg Wirkstoff pro Hektar, bei Applikation vor dem Auflaufen der Pflanzen und für die Behandlung von bestehenden Kulturen vorzugsweise bis zu 4 kg pro Hektar.

Ferner eignen sich viele der Wirkstoffe der Formel I und diese enthaltende Mittel auch für andere Beeinflussungen des Pflanzenwachstums, wie insbesondere zur Erleichterung der Frucht- und Blattabszission durch Ausbildung von Trenngeweben an den Frucht- und Blattstielen, was eine beträchtliche Reduktion der Abreisskraft und somit eine grosse Ernteerleichterung mit sich bringt.

Bei Obstbäumen erfolgt auch eine Blüten- und Fruchtausdünnung.

Grosse wirtschaftliche Bedeutung hat die Erleichterung der Fruchtabszission bei der mechanischen und manuellen Ernte von Oliven und Citrusfrüchten gewonnen. Blattabszissionswirkung und Defoliation ist bei der Baumwollernte von Bedeutung.

Die Entfaltung der Wirkung der erfindungsgemässen Wirkstoffe erfolgt sowohl über die oberirdischen Pflanzenteile (Kontakwirkung), insbesondere die Blätter, als auch über den Boden, als pre-emergentes Herbizid (Keimhemmung).

Die Wirkung als starke Wachstumshemmer zeigt sich darin, dass die meisten post-emergent behandelten Pflanzenarten nach dreiwöchiger Versuchsdauer einen Wachstumsstillstand zeigen, wobei die behandelten Pflanzenteile eine dunkelgrüne Färbung annehmen. Die Blätter fallen aber nicht ab.

Diese Wuchshemmung tritt bei einigen Pflanzenarten schon bei einer Dosierung von 0,5 kg/ha und darunter auf.

Da nicht alle Pflanzenarten gleich stark gehemmt werden, ist bei Wahl einer bestimmten niederen Dosierung ein selektiver Einsatz möglich.

Die erfindungsgemässen Wirkstoffe sind auch interessante Kombinationspartner für eine Reihe von Herbiziden der Phenylharnstoff- und Triazinreihe in Getreidekulturen, Mais, Zuckerrohr bezw. im Obst- und Weinbau. In Gebieten mit erhöhter Erosionsgefahr können die erfindungsgemässen Wirkstoffe als Wuchshemmer in den verschiedensten Kulturen eingesetzt werden.

Dabei wird die Unkrautdecke nicht beseitigt, sondern nur so stark gehemmt, dass keine Konkurrenzierung der Kulturpflanzen mehr auftritt.

Die neuen Wirkstoffe der Formel I zeichnen sich überdies durch eine sehr starke pre-emergente Herbizidwirkung aus, sind also auch ausgeprägte Keimungshemmer.

Zum Nachweis der Brauchbarkeit als Herbizide (pre- und post-emergent) und als Wuchshemmer dienten folgende Testmethoden:

Pre-emergente Herbizid-Wirkung (Keimhemmung)

Im Gewächshaus wird unmittelbar nach der Einsaat der Versuchspflanzen in Saatschalen die Erdoberfläche mit einer wässerigen Suspension der Wirkstoffe, erhalten aus einem 25%-igen Spritzpulver, behandelt. Es wurden vier verschiedene Konzentrationsreihen angewendet, entsprechend 4, 2, 1 und 0,5 kg Wirksubstanz pro Hektar. Die Saatschalen werden im Gewächshaus bei 22-25°C und 50-70% rel. Luftfeuchtigkeit gehalten und der Versuch nach 3 Wochen ausgewertet und die Resultate nach folgender Notenskala bonitiert:

- 1 = Pflanzen nicht gekeimt oder total abgestorben
- 2-8 = Zwischenstufen der Schädigung
 - 9 = Pflanzen ungeschädigt (wie unbehandelte Kontrolle).

Post -emergente Herbizid-Wirkung (Kontakherbizid)

Eine grössere Anzahl (mindestens 7) Unkräuter und Kulturpflanzen, sowohl monocotyle wie dicotyle, wurden nach dem
Auflaufen (im 4-bis-6-Blattstadium) mit einer wässrigen
Wirkstoffemulsion in Dosierungen von 0,5; 1; 2 und 4 kg
Wirksubstanz pro Hektar auf die Pflanzen gespritzt und
diese bei 24°-26°C und 45-60% rel. Luftfeuchtigkeit
gehalten. 5 Tage und 15 Tage nach Behandlung wird der
Versuch ausgewertet und das Ergebnis wie im pre-emergentVersuch nach derselben Notenskala bonitiert.

Die geprüften Verbindungen gemäss vorliegender Erfindung zeigten auf einigen Pflanzen ausgeprägte kontaktherbizide Wirkung und auf vielen Pflanzen Wachstumsstillstand als Symptom der wachstumshemmenden Eigenschaften.

Wuchshemmung bei Gräsern

In Kunststoffschalen mit Erde-Torf-Sand-Gemisch (6:3:1) wurden Samen der Gräser Lolium perenne, Poa pratensis, Festuca ovina und Dactylis glomerata ausgesät und normal bewässert. Die aufgelaufenen Gräser wurden wöchentlich bis auf 4 cm Höhe zurückgeschnitten und 40 Tage nach der Aussaat und 1 Tag nach dem letzten Schnitt mit wässerigen Spritzbrühen eines Wirkstoffs der Formel I bespritzt. Die Wirkstoffmenge betrug umgerechnet 5 kg Aktivsubstanz pro Hektar. 10 und 21 Tage nach Applikation wurde das Wachstum der Gräser beurteilt.

Wuchshemmung bei Getreide

In Kunststoffbechern wurde Sommerweizen (Triticum aestivum), Sommergerste (Hordeum vulgare) und Roggen (Secale) in sterilisierter Erde angesät und im Gewächshaus gezogen. Die Getreidesprösslinge werden 5 Tage nach Aussaat mit einer Spritzbrühe des Wirkstoffs behandelt. Die Blattapplikation entsprach 6 kg Wirkstoff pro Hektar. Die Auswertung erfolgt nach 21 Tage.

Die erfindungsgemässen Wirkstoffe bewirken eine merkliche Wuchshemmung sowohl bei den Gräsern wie beim Getreide.

Patentansprüche

1. Phenoxy-phenyl-sulfinyl- und -sulfonyl-alkancarbonsäure-Derivate der Formel I

$$E \xrightarrow{\text{Hal}_{n}} S(0)_{p-Q-A}$$

$$\text{Hal}_{n}$$

$$\text{Hal}_{n}$$

worin

- A die Cyanogruppe oder den Rest -COB,
- B einen Rest -O-N= CR_1R_2 , -OR₃, -SR₄ oder -NR₅R₆,
- C Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 Alkyl oder C_1 - C_4 Alkoxy,
- D Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro oder Trifluormethyl,
- E Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, C₁-C₄ Alkyl, C₁-C₄ Alkoxy, Methylsulfonyl oder Dimethylsulfamoyl, Hal Halogen,
- n die Zahl O, 1 oder 2,
- p die Zahl 1 oder 2,

Q eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylenbrücke die unsubstituiert oder durch Halogen, C_1 - C_4 Alkyl, C_1 - C_4 Alkoxycarbonyl oder Cyan substituiert sein kann,

 R_1 und R_2 beide C_1 - C_4 Alkyl oder eines davon Wasserstoff,

M ein Alkali-, Erdalkali-Kation oder ein Fe, Cu-, Zn-, Mn-, Ni-Kation oder einen Ammonio-Rest

mals ganze Zahl 1, 2 oder 3 die Wertigkeit des Kations berücksichtigt, während R_a, R_b, R_c und R_d unabhängig voneinander Wasserstoff, Benzyl oder einen gegebenenfalls durch -OH, -NH₂ oder C₁-C₄ Alkoxy substituierten C₁-C₄ Alkylrest bedeuten,

weiter bedeuten

R₃ and R₄ einen C₁-C₁₈ Alkyl-Rest, der unsubstituiert oder gegebenenfalls substituiert ist durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₈ Alkoxy, C₂-C₈-Alkoxyalkoxy; C₃-C₆ Alkenyloxy, C₁-C₈ Alkylthio, C₂-C₈ Alkanoyl, C₂-C₈ Acyloxy, C₂-C₈ Alkoxycarbonyl, Carbamoyl; Bis (C₁-C₄ alkyl)amino, Tris (C₁-C₄ alkyl)ammonio, C₃-C₈ Cycloalkyl, C₃-C₈ Cycloalkenyl, gegebenenfalls auch durch einen unsubstituierten oder seinerseits durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy ein- oder

mehrfach substituierten Benzyl-, Phenoxy- oder 5-6-gliedrigen heterocyclischen Rest mit 1 bis 3 Heteroatomen;

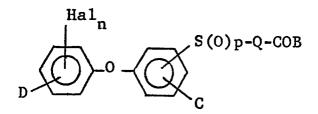
- einen unsubst. oder ein- bis vierfach durch Halogen oder einmal durch Phenyl oder Methoxy-carbonyl subst. C_3 - C_{18} Alkenylrest;
- einen C₃-C₈ Alkinyl-Rest;
- einen gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄
 Alkyl substituierten C₃-C₁₂ Cycloalkyl-Rest;
- einen C₃-C₈ Cycloalkenyl-Rest;
- einen Phenylrest, der unsubstituiert oder durch Halogen, C_1 - C_4 Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, NO_2 , CF_3 , COOH, CN, OH, SO_3H , $-NH_2$ oder $-NH(C_1$ - C_4 Alkyl) oder $-N(C_1$ - C_4 Alkyl) ein- oder mehrfach substituiert ist;
- einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring mit 1 bis 3 Heteroatomen; bedeuten und
- R₅ und R₆ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituierte (cyclo)aliphatische,

sowie aromatische oder heterocyclische Reste, C_2 - C_8 Alkoxyalkoxyreste oder C_1 - C_4 Alkoxyreste bedeuten, wobei zwei Alkylreste R_5 und R_6 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, auch einen Heterocyclus bilden können, der 5-6 Ringglieder hat und gegebenenfalls bis zu 2 weitere Heteroatome enthält, bedeuten.

2. Die Verbindungen der Formel I, Anspruch 1 in denen Q eine nicht weiter substituierte, verzweigte oder unverzweigte C₁-C₄ Alkylenbrücke, R₃ Wasserstoff, das Kation eines Alkalimetalles oder einer quaternären Ammoniumbase, R₃ und R₄ je C₁-C₆ Alkyl gegebenenfalls substituiert durch Halogen, Cyan, Nitro, C₁-C₄ Alkoxy, C₁-C₄ Alkylthio, C₁-C₄ Alkylamino, C₁-C₄ Dialkylamino oder C₃-C₆ Cycloalkyl, C₃-C₄ Alkenyl oder Alkynyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, wobei der Phenylring jeweils durch Halogen, Trifluormethyl, C₁-C₄ Alkoxy oder Alkylthio, Cyano oder Nitro substituiert sein kann,

 R_5 und R_6 je Wasserstoff oder C_1 - C_4 Alkyl oder zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind einen 5-6 gliedrigen Heterocyclus der noch ein Sauerstoff oder Schwefelatom oder eine C_1 - C_4 Alkylamino oder Phenyliminogruppe enthalten kann, während A, B, C, D, E, Hal, n, p, R_1 und R_2 die unter Formel I, Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

3. Die Verbindungen gemäss Anspruch 1 der Formel



worin B, C, D, Hal, n, p die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, während Q eine verzweigte oder unverzweigte nicht weiter substituierte C_1 - C_4 Alkylenbrücke bedeutet.

4. Die Verbindungen gemäss Anspruch 1 der Formel

worin D Chlor, Nitro oder Trifluormethyl und Q eine verzweigte oder unverzweigte, nicht weiter substituierte C₁-C₄ Alkylbrücke bedeuten, während B, n und p die unter Formel I gegebene Bedeutung haben.

5. Die Verbindungen gemäss Anspruch 1 der Formel

worin Q eine verzweigte oder unverzweigte, nicht weiter substituierte C_1 - C_4 Alkylenbrücke bedeutet, während B, C, D, n und p die unter Formel I, Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

6. Als Verbindungen gemäss Anspruch 1 α -[3-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-6-nitro-phenylsulfonyl]-propionsäure-methylester.

- 7. Als Verbindung gemäss Anspruch 1 α -[3-(2'-Chlor--4'-trifluormethylphenoxy)-6-chlorphenylsulfonyl]-propionsäure-methylester.
 - 8. Die Verbindungen gemäss Anspruch 1 der Formel

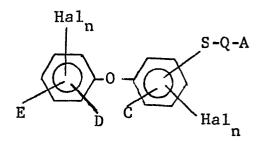
in denen p O oder 1 bedeutet.

9. Die Verbindungen gemäss Anspruch 1 der Formel

in denen p O oder 1 bedeutet.

10 . Verfahren zur Herstellung der Phenoxy-phenylsulfinyl- und -sulfonyl-alkancarbonsäure-derivate
der Formel I, Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass man in an sich bekannter Weise Phenoxy-

phenylthio-alkancarbonsäure-derivate der Formel II



worin A, C, D, E, Hal, n und Q die unter Formel I, Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, solange mit einem oxydierenden Mittel behandelt, bis die Sulfid-Brücke zur Sulfinyl- (-SO-) oder Sulfonyl-Brücke - $(SO_2$ -) oxydiert ist.

- 11. Herbizides und das Pflanzenwachstum regulierendes Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff mindestens ein Phenoxy-phenylsulfinyl- oder -sulfonyl-alkancarbonsäure-derivat der Formel I, Anspruch 1 enthält.
- Die Verwendung der Phenoxy-phenyl-sulfinyl- und -sulfonyl-alkancarbonsäurederivate der Formel I, Anspruch 1, oder sie enthaltender Mittel als Herbizide.
- 13 . Die Verwendung der Phenoxy-phenyl-sulfinyl- und -sulfonyl-alkancarbonsäurederivate der Formel I, Anspruch 1, oder sie enthaltender Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0 P 0 7 0 3 5 9 8 1

	EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
DE - A - 2 333 848 (BAYER AG) * Seiten 38,44; Patentansprüche 1,4 DE - A - 2 223 894 (HOECHST) * Seite 41; Patentansprüch 1 * DE - A - 2 130 919 (NIPPON KAYOKU K.K.) * Seiten 24,25; Patentansprüche 1,11 FR - A - 2 325 638 (ISHIHARA SANGYO KAISHA) * Seiten 36,37; Patentansprüche 1,8 A FR - A - 2 285 861 (LABORATOIRE L.LAFON) * Seite 52; Patentansprüche 1; Seite 15; Beispiel 10 * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG)	ategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der meßgeblichen Telle		
* Seite 41; Patentanspruch 1 * DE - A - 2 130 919 (NIPPON KAYOKU K.K.) * Seiten 24,25; Patentansprüche 1,11 * FR - A - 2 325 638 (ISHIHARA SANGYO KAISHA) * Seiten 36,37; Patentansprüche 1,8 * FR - A - 2 285 861 (LABORATOIRE L.LAFON) * Seite 52; Patentanspruch 1; Seite 15; Beispiel 10 * CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMEN K. von besonderer Bedeutt A. technologischer Hinterg O: nichtschriftliche Offenba P: Zwischenitieratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E. kollidierende Anmeidun D: in der Anmeidun D: in der Anmeidun D: in der Anmeidun D: in der Anmeidun L: aus andern Gründen L: aus andern Gründen			1,11	C 07 C 147/00 A 01 N 9/14
* Seiten 24, 25; Patentansprüche 1, 11 * FR - A - 2 325 638 (ISHIHARA SANGYO KAISHA) * Seiten 36, 37; Patentansprüche 1, 8 * FR - A - 2 285 861 (LABORATOIRE 1.I.IAFON) * Seite 52; Patentansprüch 1; Seite 15; Beispiel 10 * A CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I, II * KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMEN X: von besonderer Bedeutt A: technologischer Hinterg O: nichtschriftliche Offenba P: Zwischenlitteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kolikilerende Anmeldung angef Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument	D		1,11	
FR - A - 2 325 638 (ISHTHARA SANGYO KATSHA) * Seiten 36,37; Patentansprüche 1,8 * A FR - A - 2 285 861 (LABORATOIRE 1.LAFON) * Seite 52; Patentanspruch 1; Seite 15; Beispiel 10 * A CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMEN P: Zwischenliteratur T: der Erindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angef Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument		DE - A - 2 130 919 (NIPPON KAYOKU K.K.)	1,11	
A FR - A - 2 285 861 (LABORATOIRE L.LAFON) * Seite 52; Patentanspruch 1; Seite 15; Beispiel 10 * A CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMEN X: von besonderer Bedeutt. A: technologischer Hintergion: O: nichtschriftliche Offenba P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidlerende Anmeldung angef Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument				
L.LAFON) * Seite 52; Patentanspruch 1; Seite 15; Beispiel 10 * A CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I, II * KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMEN X: von besonderer Bedeutt A: technologischer Hintergi O: nichtschriftliche Offenba P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeidun D: in der Anmeidung angef Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument		KAISHA)	1	C 07 C 147/00
A CH - A - 424 761 (SANDOZ AG) * Seite 5; Patentansprüche I,II * KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMEN X: von besonderer Bedeutt A: technologischer Hintergi O: nichtschriftliche Offenba P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldun D: in der Anmeldung angef Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument	A	FR - A - 2 285 861 (LABORATOIRE L.LAFON)	1	
* Seite 5; Patentansprüche I, II * KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMEN X: von besonderer Bedeutu A: technologischer Hintergi O: nichtschriftliche Offenba P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldun D: in der Anmeldung angef Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument		15; Beispiel 10 *	4 44	
O: nichtschriftliche Offenba P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldun D: in der Anmeldung angef Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument	A	* Seite 5; Patentansprüche I,II *	1,11	X: von besonderer Bedeutung
D: in der Anmeldung angef Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument				O: nichtschriftliche Offenbarun P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder
				L: aus andern Gründen
	ρ	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche er	stellt.	&: Mitglied der gleichen Patent familie, übereinstimmend