

Nitrodiphenylether, ihre Herstellung und herbizide Wirkung*

Nitrodiphenylethers, their Preparation and Herbicidal Activity

Hubert Schönowsky⁺ und Hermann Bieringer

Hoechst AG, Pflanzenschutzforschung-Chemie, G 830, D-6230 Frankfurt (Main) 80

Z. Naturforsch. **35b**, 902–908 (1980); eingegangen am 7. Dezember 1979

Nitrodiphenylethers, Herbicides

Nitrodiphenylethers are new herbicides with high activity. Methods for the synthesis of these compounds are reviewed.

Einleitung

Substituierte Nitrodiphenylether, so z. B. der 2,4-Dichlor-4'-nitrodiphenylether (Nitrofen) [1] und der 2,4-Dichlor-4'-nitro-3'-carbomethoxydiphenylether (Bifenox) [2] sind als herbizide Wirkstoffe bekannt.

Eine erweiterte Bearbeitung dieser Stoffklasse erbrachte Nitrodiphenyletherderivate, so z. B. substituierte 5-Phenoxy-2-nitrophenoxypropionsäureester und 5-Phenoxy-2-nitrophenoxypropionamide mit zum Teil bedeutend besseren herbiziden Eigenschaften.

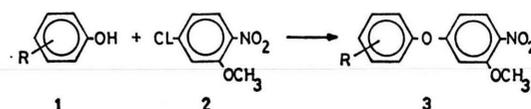
Ausgangssubstanzen für die Herstellung dieser Ester bzw. der Amide sind die substituierten 3'-Hydroxy-4'-nitrodiphenylether, die aus den entsprechenden Alkoxy- oder Aryloxyderivaten durch Etherspaltung bzw. den Acetoxyverbindungen durch Verseifung hergestellt werden können.

1. Herstellung der substituierten Nitrodiphenylether

Nach Ullmann werden Diphenylether durch Umsetzung von Arylhalogeniden mit Alkali phenolaten hergestellt. Durch Zusatz von Kupferpulver wird dieser Umsatz erleichtert [3]. Auch aktivierende Gruppen wie z. B. Nitro in *ortho*- oder *para*-Stellung der Arylhalogenide begünstigen die Umsetzung. Das Phenolat wird entweder durch Auflösen von pulverisiertem Kaliumhydroxyd in dem geschmolzenen Phenol und anschließendes Erhitzen im Vakuum auf 130–150 °C [4] bereitet, oder man entfernt das Wasser durch azeotrope Destillation. Überschüssiges Phenol oder Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid [5] als Lösungsmittel sind vorteilhaft. Die Menge Kupferbronze beträgt etwa 0,5 bis 1 g pro mol Arylhalogenid. Die Reaktions-

temperatur schwankt zwischen 150 bis 230 °C je nach Reaktionsfähigkeit der Halogenverbindung.

Anstelle des fertigen Phenolats kann auch eine Suspension von feinpulverisiertem Kaliumcarbonat in Phenol bzw. in den oben erwähnten Verdünnungsmitteln verwendet werden. Halogenisierte Phenole (1) geben so mit 2-Nitro-5-chloranisol (2) umgesetzt die entsprechenden 3'-Methoxy-4'-nitrodiphenylether (3).

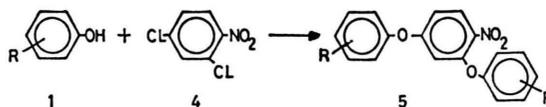


R = Halogen.

Beispiel 1: 2,4-Dichlor-3'-methoxy-4'-nitrodiphenylether

Zu 163 g (1 mol) 2,4-Dichlorphenol gelöst in 500 ml Dimethylsulfoxid werden 152 g (1 mol) Kaliumcarbonat eingetragen und 188 g 2-Nitro-5-chloranisol zugesetzt. Nach 5 h bei 150 °C wird vom festen Material abgesaugt, die Hauptmenge des Dimethylsulfoxids im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Eiswasser gegossen. Danach wird die organische Substanz in Methylenchlorid aufgenommen, mit Alkali nicht umgesetztes Phenol extrahiert, die Methylenchloridphase über Natriumsulfat getrocknet und nach Abdestillieren des Methylenchlorids der Nitrodiphenylether isoliert, Schmp. 104–106 °C, Ausbeute: 188 g ~60% d. Th.

Aus 2 mol Phenol (1) und 1 mol 2,4-Dichlornitrobenzol (4) werden die entsprechenden 3'-Phenoxy-4'-nitro-diphenylether (5) erhalten.



R = Halogen.

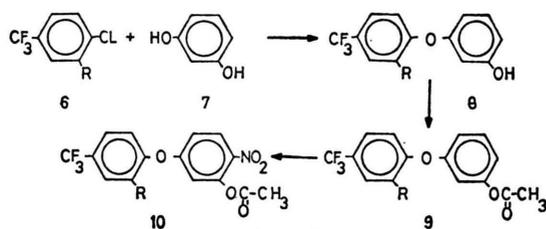
* Herrn Prof. Dr. Rolf Sammet zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

⁺ Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Schönowsky 0340-5087/80/0700-0902/\$ 01.00/0

Beispiel 2: 2,4-Bis(2'-4'-dichlorphenoxy)-nitrobenzol

192 g (1 mol) 2,4-Dichlornitrobenzol werden in 670 ml Dimethylsulfoxyd gelöst, 326 g (2 mol) 2,4-Dichlorphenol zugesetzt und 304 g Kaliumcarbonat (wasserfrei) eingetragen und 8,5 h auf 140 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vom festen Rückstand abgesaugt und das Filtrat weitgehend eingengt. Nach Zusatz von 300 ml Benzin (60–90 °C) wird das kristallin anfallende Rohprodukt abgesaugt und im Vakuumschrank getrocknet. Durch Umfällen in Methylenchlorid wird das Produkt gereinigt. Ausbeute: 430 g ~96,5% d.Th. Schmp. 87–89 °C.

Die Halogen-trifluormethylbenzole (6) reagieren zunächst mit Resorcin (7) [6] zu den 3'-Hydroxydiphenylethern (8), die sich nach Acylierung mit Essigsäureanhydrid (9) und anschließende Nitrierung glatt in die 3'-Acetoxy-4'-nitrodiphenylether (10) überführen lassen.



R = H oder Cl.

Beispiel 3: 2-Chloro-4-trifluormethyl-3'-hydroxydiphenylether

110 g (1 mol) Resorcin in 200 ml Dimethylsulfoxyd und 128 g Kaliumhydroxyd in 75 ml Wasser gelöst zugesetzt und nach Zusatz von 100 ml Toluol unter Stickstoffatmosphäre Wasser über einen Wasserabscheider abdestilliert. Danach werden 200 ml Dimethylsulfoxyd eingetragen und das Toluol abdestilliert. Bei 160 °C werden 107,5 g (0,5 mol) 3,4-Dichlorbenzotrifluorid eingetropft und 16 h bei 160 °C gerührt. Nach dem Abkühlen in 5 l Wasser gießen, mit ca. 500 ml konzentrierter Salzsäure sauer stellen und mit Methylenchlorid extrahieren. Nach Abdestillieren des Methylenchlorids wird das Rohprodukt im Vakuum destilliert. Sdp._{0,8mm}: 155–157 °C, Ausbeute: 120 g ~83% d.Th.

Beispiel 4: 2-Chlor-4-trifluormethyl-3'-acetoxydiphenylether

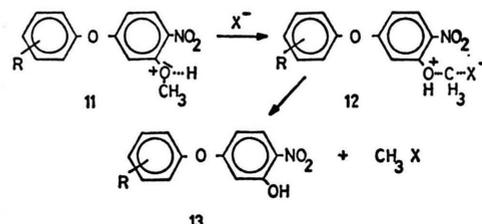
Ein Gemisch aus 288 g (1 mol) 2-Chlor-4-trifluormethyl-3'-hydroxydiphenylether und 510 g Acetanhydrid wird 1 h auf 100 °C erwärmt. Danach wird mit 1,3 l 5-proz. Sodalösung gewaschen und anschließend destilliert, Sdp._{0,3mm}: 143–150 °C, Ausbeute: 292 g ~88,2% d.Th.

Beispiel 5: 2-Chlor-4-trifluormethyl-3'-acetoxy-4'-nitrodiphenylether

330 g (1 mol) 2-Chlor-4-trifluormethyl-3'-acetoxydiphenylether in 1,6 l Dichlorethan gelöst und bei 20–30 °C unter Rühren ein Gemisch aus 370 g konzentrierter Schwefelsäure und 302 g 70-proz. Salpetersäure eingetropft. Nach 2 h bei 20 °C wird 960 ml *n*-Hexan zugegeben und die Ölschicht mit Wasser, verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen. Über Natriumsulfat getrocknet wird das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der Rückstand hat einen Schmp. 87–89 °C, Ausbeute: 190 g ~50,5% d.Th.

2. Spaltung in die substituierten 3'-Hydroxy-4'-nitro-diphenylether**a) Etherspaltung durch Säuren**

Während Diarylether unter sauren Bedingungen nicht gespalten werden, sind Alkylarylether (11) dagegen gut spaltbar. Durch Protonierung des Ethersauerstoffs bilden sich intermediäre Oxoniumsalze (12), die durch einen nachfolgenden nucleophilen Angriff auf das dem Ethersauerstoff benachbarte C-Atom des Alkylrestes gespalten werden. Im Falle des nucleophilen Angriffs durch einen Säurerest werden das Phenol (13) und ein Alkylester, durch Wasser das Phenol (13) und ein Alkohol erhalten [7]. Durch die Substitution des Arylrestes wird die Spaltungsgeschwindigkeit der Arylalkylether beeinflusst. So begünstigt eine in *ortho*-Stellung vorhandene Nitrogruppe die Etherspaltung beträchtlich.



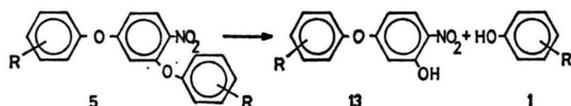
R = Halogen; X = Br oder OH.

Beispiel 6: 2,4-Dichlor-3'-hydroxy-4'-nitrodiphenylether

314 g (1 mol) 2,4-Dichlor-3'-methoxy-4'-nitrodiphenylether werden in 1 l Eisessig und 1 l Bromwasserstoffsäure (48-proz.) gelöst und 12 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird auf Eis gegossen, das Rohprodukt in Methylenchlorid aufgenommen, mit Natronlauge die Hydroxyverbindung extrahiert und durch Ansäuern wieder ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuumschrank getrocknet, Schmp. 72–74 °C, Ausbeute: 153 g ~51% d. Th.

b) Etherspaltung durch Alkali

Wäbriges Alkali erfordert zur Spaltung von Diarylethern recht drastische Bedingungen. So kann z.B. der Diphenylether mit Natronlauge erst oberhalb 300 °C [8] unter Druck gespalten werden. Viel leichter gelingt die Etherspaltung, wenn der Arylrest durch elektronenziehende Reste z.B. Nitro substituiert ist. So gelingt die Spaltung der substituierten Bis-1.3-Phenoxy-nitrobenzole (5) schon mit ca. 40-proz. Natronlauge unter Rückfluß, bei etwa 120–130 °C zu den 3'-Hydro-4'-nitrodiphenylethern (13).



R = Halogen.

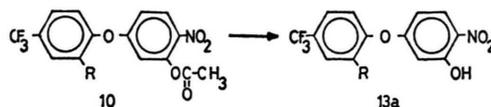
Das hierbei abgespaltene Phenol (1) kann aus der sauren Lösung mittels Wasserdampfdestillation entfernt werden.

Beispiel 7: 2,4-Dichlor-3'-hydroxy-4'-nitrodiphenylether

670 g 40-proz. Natronlauge werden in einem Rührkolben vorgelegt und 445 g (1 mol) 2,4-Bis-(2',4'-Dichlorphenoxy)-nitrobenzol eingetragen und 4 h am Rückfluß erhitzt. Danach wird mit 553 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und das abgespaltene 2,4-Dichlorphenol mit Wasserdampf ausgetrieben. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die Methylenchloridphase mit 2 N Natronlauge extrahiert und das freie Phenol mit Salzsäure ausgefällt. Der anfallende Hydroxydiphenylether wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumschrank getrocknet, Ausbeute: 268 g, 94,3% d. Th., Schmp. 72–74 °C.

c) Abspaltung durch Verseifung

Acetoxyverbindungen (10) lassen sich durch Alkali leicht in die 3'-Hydroxy-4'-nitrodiphenylether (13) überführen. Im Falle der mit Nitro- oder Trifluormethyl substituierten Diphenylether wird die Verseifung schon mit Kaliumcarbonat in 90-proz. Methanol erreicht [6].



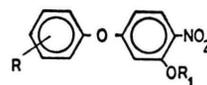
R = H oder Cl.

Beispiel 8: 2-Chlor-4-trifluormethyl-3'-hydroxy-4'-nitrodiphenylether

374 g (1 mol) 2-Chlor-4-trifluormethyl-3'-acetoxy-4'-nitrodiphenylether in 5,6 l Methanol gelöst, werden 1 h bei 20 °C mit 189 g Kaliumcarbonat gerührt. Danach werden 5,2 l Methanol abdestilliert und der Rückstand mit 2 l Toluol und 3,1 l 8-proz. Schwefelsäure versetzt und 1,5 h bei 25 °C gehalten. Nach Abtrennen der Toluolphase wird diese über Natriumsulfat getrocknet und das Toluol abdestilliert, der Rückstand hat einen Schmp. 70–72 °C, Ausbeute: 304 g ~97% d. Th.

Analog wurden die in Tab. I aufgeführten Beispiele 9–19 hergestellt.

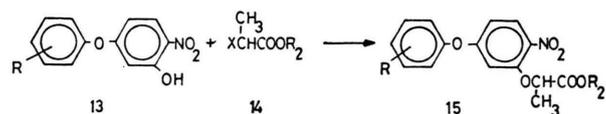
Tab. I. Herstellung der Verbindungen 9–19.



Bei- spiel- Nr.	R	R ₁	Schmp./Sdp. [°C]
9	4-Cl	H	121–122
10	4-Br	H	126–129
11	2,4-Br	H	56–59
12	2-Cl, 4-Br	H	67–69
13	4-CF ₃	H	99–101
14	2,4-Br	CH ₃	93–96
15	2-Cl, 4-Br	CH ₃	103–106
16	4-Br	CH ₃	80–82
17	4-Cl	CH ₃	84–86
18	4-CF ₃	CH ₃	(0,6) 179–183
19	2-Cl, 4-CF ₃	2-Cl, 4-CF ₃ C ₆ H ₃	98–102

3. 5-Phenoxy-2-nitrophenoxypropionsäureester [10] durch Alkylierung

Eine allgemein anwendbare Phenolalkylierungsmethode ist die von Claisen angegebene Carbonat-



$R_3 = \text{H}$ oder Alkyl; R_4 -Alkyl oder subst. Phenyl, Heterocyclus *etc.*; R_3 und $R_4 = \text{cycl. Ring}$.

methode [9]. Dabei wird das betreffende Phenol (**13**) in einem geeigneten Lösungsmittel z. B. Aceton, Methylethylketon u. a. mit feinpulverisiertem Kaliumcarbonat und dem Halogen-2-propionsäureester (**14**) bis zu vollständigem Umsatz am Rückfluß erhitzt. Ein Zusatz von Natriumiodid oder Kupferpulver erleichtert die Umsetzung, so daß auch mit den reaktionsträgeren Chlorpropionsäureestern gute Ausbeuten an alkyltem Produkt (**15**) erreicht werden können.

Beispiel 20: 2-[5-(2',4'-Dichlorphenoxy)-2-nitrophenoxy]-propionsäureethylester

300 g (1 mol) 2,4-Dichlor-3'-hydroxy-4'-nitrodiphenylether werden in 1 l Methylethylketon gelöst, 152 g Kaliumcarbonat (wasserfrei) eingetragen und 200 g 2-Brompropionsäureethylester eingetropft und 15 h am Rückfluß erhitzt.

Nach dem Abkühlen werden die festen Bestandteile abgesaugt und das Filtrat eingeeengt und in Eiswasser gegossen. Anschließend wird mit Methylchlorid extrahiert, die Extrakte mit 2 N Natronlauge gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Methylchlorid abdestilliert. Zurück bleibt Rohester vom Schmp. 79–81 °C, Ausbeute 352 g ~88% d.Th.

Die weiteren Beispiele 21–53, in Tab. II aufgeführt, wurden nach dieser Methode hergestellt.

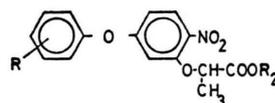
4. 5-Phenoxy-2-nitrophenoxypropionsäureamide

Amide sind aus den Estern über den Umweg Säure-Säurechlorid herstellbar oder aber direkt durch Aminolyse der Carbonsäureester.

a) Amide aus Säurechloriden

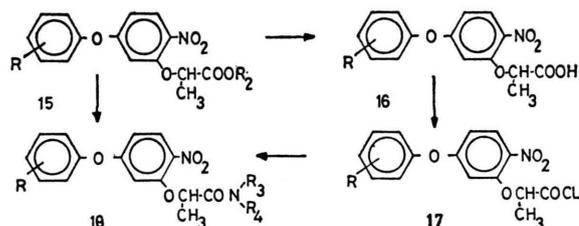
Die glatt verlaufende Umsetzung von Säurechloriden mit primären oder sekundären Aminen stellt die übliche Methode zur Herstellung von Amiden dar. Das Säurechlorid kann ohne Reinigung eingesetzt werden. Anstelle eines Aminüberschusses kann auch Alkalilauge, Soda oder Pyridin als säurebindendes Mittel verwendet werden. Diese Methode

Tab. II. Herstellung der Verbindungen 21–53.



Beispiel-Nr.	R	R ₂	Schmp./Sdp./n _D
21	4-Cl	-CH ₃	77–78 °C
22	4-Cl	-C ₂ H ₅	70–71 °C
23	4-Cl	-CH(CH ₃) ₂	83–84 °C
24	4-Cl	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	(0,2) 203–204 °C
25	4-Br	-CH ₃	77–80 °C
26	4-Br	-C ₂ H ₅	53–56 °C
27	4-Br	-C ₃ H ₇ (n)	50–51 °C
28	4-Br	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	n _D ²⁴ : 1,5672
29	4-Br	-CH-C ₂ H ₅	58–60 °C
30	4-Br	-C ₆ H ₁₃ (n)	n _D ²⁴ : 1,5672
31	4-Br	-CH ₂ -CH=CH ₂	n _D ²⁵ : 1,5965
32	4-Br	-C ₆ H ₁₁ (cyclo)	63–64 °C
33	2,4-Cl	-CH ₃	76–79 °C
34	2,4-Cl	-CH(CH ₃) ₂	66–67 °C
35	2,4-Cl	-CH ₂ -CH=CH ₂	84–87 °C
36	2,4-Cl	-CH ₂ -C≡CH	n _D ²⁵ : 1,5759
37	2,4-Cl	-(CH ₂) ₂ -OCH ₃	Öl
38	2,4-Cl	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	(0,2) 211–213 °C
39	2,4-Cl	-CH ₂ -CH-C ₄ H ₉ (n)	n _D ²⁴ : 1,5391
40	2,4-Cl	-C ₆ H ₁₁ (cyclo)	56–59 °C
41	2,4-Cl	-4-CH ₃ C ₆ H ₄	98–99 °C
42	2,4-Br	-CH ₃	n _D ²⁴ : 1,6013
43	2,4-Br	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Öl
44	2,4-Br	-(CH ₂) ₂ -OCH ₃	n _D ²⁴ : 1,5961
45	2,4-Br	-CH ₂ -CH-C ₄ H ₉ (n)	n _D ²⁵ : 1,5632
46	2,4-Br	-CH ₂ -CH=CH ₂	n _D ²⁴ : 1,6023
47	2-Cl, 4-Br	-CH ₃	84–86 °C
48	2-Cl, 4-Br	-CH(CH ₃) ₂	65–66 °C
49	2-Cl, 4-Br	-CH ₂ -CH=CH ₂	68 °C
50	2-Cl, 4-Br	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	53–54 °C
51	2-Cl, 4-Br	-C ₆ H ₁₃ (n)	Öl
52	2-Cl, 4-Br	-C ₆ H ₄ (cyclo)	51–52 °C
53	2-Cl, 4-CF ₃	-C ₂ H ₅	60–63 °C

arbeitet unter Kühlung in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels.



R = Halogen, CF₃; R₂ = Alkyl, Cycloalkyl *etc.*, X = Br oder Cl.

So werden die 5-Phenoxy-2-nitrophenoxypropionsäureester (15) alkalisch in die entsprechenden Säuren (16) verseift, die mit Thionylchlorid die Carbonsäurechloride (17) geben, die ihrerseits mit Aminen zu den 3-Phenoxy-6-nitrophenoxypropionamiden (18) umgesetzt werden.

Beispiel 54: 2-[5-(2',4'-Dichlorphenoxy)-2-nitrophenoxy]-propionsäure

368 g (1 mol) 2-[5-(2',4'-Dichlorphenoxy)-2-nitrophenoxy]-propionsäureethylester in 2 l Methanol gelöst, 185 ml 20-proz. Natronlauge zugesetzt und 2 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Methanols wird in Eiswasser gegossen und mit Salzsäure sauer gestellt. Die kristallin anfallende Säure wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet, Ausbeute: 326 g ~96% d.Th., Schmp. 115–116 °C.

Beispiel 55: 2-[5-(2',4'-Dichlorphenoxy)-2-nitrophenoxy]-propionsäureethylamid

340 g (1 mol) 2-[5-(2',4'-Dichlorphenoxy)-2-nitrophenoxy]-propionsäure wird mit 500 ml Thionylchlorid versetzt und 6 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Thionylchlorids wird das zurückbleibende rohe Säurechlorid in 600 ml trockenem Toluol aufgenommen und 90 g (2 mol) Ethylamin eingeleitet. Das kristalline Säureamid wird abgesaugt, durch Waschen mit Wasser vom Aminhydrochlorid befreit und getrocknet, Ausbeute: 330 g ~90% d.Th., Schmp. 119–120 °C.

b) Aminolyse der 5-Phenoxy-2-nitrophenoxy-propionsäureester

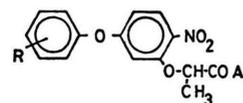
Bei dieser Methode ist die Reaktionsfähigkeit eines Carbonsäureesters mit Base weitgehend von der Konstitution des Esters abhängig. Alkalisch leicht verseifbare Ester gehen bereits in wäßriger Ammoniaklösung bei Raumtemperatur in exothermer Reaktion in die Amide über. Methylester reagieren leichter als Ethylester.

Die geringe Reaktionsfähigkeit der aromatischen Amine läßt sich durch Zusatz geringer Mengen Natrium katalytisch beschleunigen. Die 5-Phenoxy-2-nitrophenoxypropionsäureester (15) z.B. reagieren mit wäßriger Ethylaminlösung bei 40 °C, um das Amid (18) in guten Ausbeuten zu geben.

Beispiel 56: 2-[5-(2',4'-Dichlorphenoxy)-2-nitrophenoxy]-propionsäureethylamid

368 g (1 mol) 2-[5-(2',4'-Dichlorphenoxy)-2-nitrophenoxy]-propionsäureethylester werden bei 40 °C

Tab. III. Herstellung der Verbindungen 57–100. A = Aminkomponente



Beispiel-Nr.	R	A	Schmp. [°C]/n _D
57	2,4-Cl	-NH ₂	155–157
58	2,4-Cl	-NH-CH ₃	110–112
59	2,4-Cl	-NH-CH(CH ₃) ₂	162
60	2,4-Cl	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	125–127
61	2,4-Cl	-NH-C ₄ H ₉ (n)	132–133
62	2,4-Cl	-NH-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	119–120
63	2,4-Cl	-NH-(CH ₂) ₂ -OH	Öl
64	2,4-Cl	-NH-(CH ₂) ₂ -OCH ₃	128–130
65	2,4-Cl	-NH-C(CH ₃) ₂ -CN	160–161
66	2,4-Cl	-NH-(CH ₂) ₂ -SCH ₃	109–111
67	2,4-Cl	-NH-(CH ₂) ₃ -SCH ₃	82
68	2,4-Cl	-N<C(CH ₃) ₂ C ₄ H ₉ (n)	n _D ²⁵ : 1,5745
69	2,4-Cl	-N<C(CH ₃) ₂ C ₄ H ₉ (n)	Öl
70	2,4-Cl	-N<C(CH ₃) ₂ CH ₂ -CH ₂ CN	98–101
71	2,4-Cl	-N<C(CH ₃) ₂ CH-C≡CH	84–87
72	2,4-Cl	-NH(CH ₂) ₃ -O-CH(CH ₃) ₂	74–77
73	2,4-Cl	-NH-(CH ₂) ₃ -N(CH ₃) ₂	105–108
74	2,4-Cl	-NH-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ OH	157–159
75	2,4-Cl	-NH-CH ₂ -C ₆ H ₅	113–116
76	2,4-Cl	-NH-C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₅	159–160
77	2,4-Cl	-NH-3-CF ₃ C ₆ H ₄	196–199
78	2,4-Cl	-3-OHC ₆ H ₄	91–93
79	2,4-Cl	-morpholino	113–115
80	2,4-Cl	-4-methylpiperidino	96–98
81	2,4-Cl	-piperidino	63–67
82	2,4-Cl	-pyrrolidino	165–168
83	2,4-Cl	-pyridyl-2	167–170
84	2,4-Cl	-2-CH ₃ C ₆ H ₁₀ (cyclo)	125–127
85	2,4-Cl	-indanyl-5	127–130
86	4-CF ₃	-3-COOCH ₃ -thienyl-3	88–91
87	4-CF ₃	-NH-(CH ₂) ₂ -OCH ₃	128–130
88	4-CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	83–85
89	4-CF ₃	-NH-(CH ₂) ₂ -SCH ₃	63–65
90	4-CF ₃	-NH-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂	95–98
91	2-Cl, 4-CF ₃	-NH-(CH ₂) ₂ OH	94–98
92	2-Cl, 4-CF ₃	-NH ₂	122–126
93	2-Cl, 4-CF ₃	-NHC ₂ H ₅	153–156
94	2-Cl, 4-CF ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂	122–125
95	2-Cl, 4-CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	113–116
96	2-Cl, 4-CF ₃	-NH-C ₄ H ₉ (n)	130–133
97	2-Cl, 4-CF ₃	-NH-CH-CH(CH ₃) ₂	102–105
98	2-Cl, 4-CF ₃	-NH-(CH ₂) ₂ -OCH ₃	95–98
99	2-Cl, 4-CF ₃	-NH-(CH ₂) ₂ -SCH ₃	81–83
100	2-Cl, 4-CF ₃	-NH-(CH ₂) ₃ -N(CH ₃) ₂	98–101

unter Rühren in 1200 g 50-proz. wäßrige Ethylaminlösung portionsweise eingetragen. Nach 1 h Rühren bei 50 °C wird auf Raumtemperatur abgekühlt, das kristalline Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumschrank getrocknet, Ausbeute: 303 g ~82,7% d.Th., Schmp. 119–121 °C.

Weitere Beispiele 57–100, nach den Methoden 4a oder 4b hergestellt, werden in der Tab. III zusammengefaßt.

5. Biologische Wirksamkeit

Zur Ermittlung der herbiziden Wirksamkeit wurden die Verbindungen im Gewächshaus an einer Reihe von dikotylen und monokotylen Pflanzen im Vorauf- und Nachaufverfahren geprüft.

a) Methodik

Samen der verschiedenen Versuchspflanzen wurden in Blumentöpfen von 9 cm Durchmesser auf Mineralboden mit einem Gehalt an org. Substanz >2% ausgesät und dann unter Gewächshausbedingungen gehalten. Die Voraufbehandlung erfolgte unmittelbar nach der Aussaat, die Nachaufbehandlung erfolgte im 3–4-Blatt-Stadium der Pflanzen ca. 21–25 d nach Aussaat.

Die Versuchsbedingungen sind folgendermaßen charakterisiert:

Temperaturbereich tagsüber 20–24 °C, nachts 14–18 °C; Luftfeuchtigkeit von ca. 70–90% rel.; Dauer der Photoperiode 12–14 h.

Die Verbindungen wurden als Emulsionen bzw. Suspensionen mit einem Wasservolumen von 600 l/ha ausgebracht. Die herbizide Wirkung wurde durch Bonitur der Pflanzen 4 Wochen nach der Behandlung ermittelt, indem die Pflanzenschäden in % im Vergleich zu Unbehandelt (0%) geschätzt wurden. Die Dosierungen sind in kg Reinwirkstoff/ha angegeben.

b) Ergebnisse der herbiziden Prüfung im Gewächshaus

Die Ergebnisse der biologischen Voraufprüfung der Phenoxy-nitrophenoxy-2-propionsäureester sind auszugsweise in Tab. IV dargestellt.

Diese Gruppe von Verbindungen umfaßt somit sehr starke Bodenherbizide, die gute Wirksamkeit gegen dikotyle Unkräuter verschiedener Pflanzenfamilien aufweisen. Selbst großsamige, schwer be-

Tab. IV. Herbizide Wirksamkeit verschiedener Verbindungen gegen dikotyle Unkräuter (Abtötung in %) im Voraufverfahren.

Beispiel-Nr.	GAA		MAC		AMR	
	2,4	0,6	2,4	0,6	2,4	0,6
	[kg/ha]		[kg/ha]		[kg/ha]	
33	100	95	100	100	100	100
20	100	65	100	95	100	100
34	90	70	100	90	100	100
36	80	65	100	100	100	100
37	95	85	100	100	100	100
38	100	99	100	100	100	100
40	90	65	100	100	100	100
41	80	60	85	90	100	100
42	95	70	100	100	100	100
43	75	50	100	100	100	98
44	85	70	95	90	100	100
46	95	90	100	100	100	100
47	100	95	100	100	100	100
48	95	90	100	100	100	98
49	100	100	100	90	100	98
50	90	65	100	100	100	100
51	95	70	100	100	100	100
52	95	80	100	100	100	100
53	98	90	100	100	100	100

Abkürzungen:

GAA = *Galium aparine*,
 MAC = *Matricaria chamomilla*,
 AMR = *Amaranthus retroflexus*,
 ALM = *Alopecurus myosuroides*,
 ECG = *Echinochloa crus galli*.

kämpfbare Unkräuter wie Klettenlabkraut (*Galium aparine*) werden durch diese Verbindungen gut bekämpft. Da eine Reihe von landwirtschaftlichen Kulturpflanzen wie Mais, Getreide, Reis sowie dikotyle Kulturen wie Baumwolle und Sojabohnen wesentlich weniger empfindlich sind als die Unkräuter, lassen sich diese Verbindungen als selektive Herbizide einsetzen.

Im Nachaufverfahren werden ebenfalls verschiedene dikotyle Unkräuter hervorragend bekämpft (Tab. V).

Tab. V. Herbizide Wirksamkeit verschiedener Verbindungen gegen dikotyle Unkräuter (Abtötung in %) im Nachaufverfahren.

Beispiel-Nr.	GAA			MAC			AMR		
	2,4	0,6	0,15	2,4	0,6	0,15	2,4	0,6	0,15
	[kg/ha]			[kg/ha]			[kg/ha]		
38	100	100	95	100	100	100	100	100	100
37	100	100	90	100	100	100	100	100	100
33	90	75	50	100	90	65	100	95	75
51	100	95	65	100	100	98	100	100	100

Tab. VI. Herbizide Wirksamkeit verschiedener Verbindungen gegen dikotyle und monokotyle Unkräuter (Abtötungen in %) im Voraufverfahren.

Bei- spiel- Nr.	GAA		MAC		AMR		ALM		ECG	
	2,4	0,6	2,4	0,6	2,4	0,6	2,4	0,6	2,4	0,6
	[kg/ha]		[kg/ha]		[kg/ha]		[kg/ha]		kg/ha	
57	100	75	100	100	100	100	85	30	95	95
58	100	100	98	95	100	100	100	98	100	98
56	100	90	100	98	100	100	85	85	100	98
63	100	98	100	98	100	100	65	30	85	40
64	85	30	85	90	100	100	100	85	100	95
66	75	65	98	95	100	100	65	30	70	30
67	65	30	85	30	100	95	60	40	65	0
70	75	30	100	65	100	100	75	30	60	30
71	100	50	100	85	100	100	65	30	85	65
86	99	70	100	95	100	100	100	85	98	98
87	85	80	90	55	100	98	85	35	80	20
88	99	65	100	75	100	100	90	40	75	25
90	100	90	100	100	100	100	95	25	100	96
91	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
92	100	100	100	100	100	100	98	95	100	100
94	100	90	100	100	100	100	85	65	95	65
95	100	98	100	100	100	100	65	30	60	30
96	95	95	98	98	100	100	70	30	60	30
97	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
98	100	95	100	100	100	100	98	88	98	55
99	100	90	100	100	100	100	75	45	85	60
100	100	100	100	100	100	100	99	80	100	100

Auch sehr kleine Dosierungen von 0,15 kg AS/ha führen unter Gewächshausbedingungen zu guten herbiziden Abtötungsraten, woraus die gute Effektivität ersichtlich wird. Auch im Nachaufverfahren zeigen sich einige Kulturpflanzen als wesentlich toleranter als die im Test verwendeten Unkräuter wie *Amaranthus*, *Matricaria* und *Galium*.

Verbindungen aus der Gruppe der Phenoxy-nitrophenoxy-2-propionsäureamide verfügen im Voraufverfahren neben der guten herbiziden Wirkung gegen Dikotyle auch über gute graminizide Eigenschaften. Sowohl breitblättrige Arten als auch Ungräser wie Ackerfuchsschwanz (*Alopecurus myosuroides*) und Hühnerhirse (*Echinochloa crus galli*) werden gut bekämpft (Tab. VI).

Kulturpflanzen aus den Familien der Gramineen sind zwar gegenüber diesen Amiden bereits weniger tolerant, dennoch ist durchaus gute Selektivität bei einigen Kulturen, wie insbesondere Reis und Mais noch gegeben. Die hohe Toleranz von seiten dikotyle Kulturpflanzen ermöglicht ebenfalls einen selektiven Einsatz.

- [1] R. Wegler, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Bd. 2, 1970, S. 212.
 [2] K. H. Büchel, Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfung, 1977, S. 166.
 [3] F. Ullmann und P. Sponagel, B. 38, 2212 (1905), A. 350, 83 (1906).
 [4] DRP 616825 (1932).
 [5] N. Kornblum und D. L. Kendall, J. Am. Chem. Soc. 74, 5782 (1952).

- [6] DOS 2311638 (9. 3. 73/27. 9. 73) Rohm und Haas Co.
 [7] J. Sauer und R. Huisgen, Angew. Chem. 72, 302 (1960).
 [8] K. H. Meyer und F. Bergius, B. 47, 3158 (1914).
 [9] L. Claisen und O. Eisleb, A. 401, 29 (1913).
 [10] DOS 2632581 (20. 7. 76/26. 1. 78) Hoechst AG.