



(10) **DE 10 2013 003 656 A1** 2014.09.11

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 003 656.9**

(22) Anmeldetag: **05.03.2013**

(43) Offenlegungstag: **11.09.2014**

(51) Int Cl.: **C07C 305/06** (2006.01)

C07C 309/09 (2006.01)

C07C 309/12 (2006.01)

C07F 9/11 (2006.01)

A01N 37/12 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

A01N 33/12 (2006.01)

C07C 219/08 (2006.01)

A01N 57/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

AttraTec GmbH, 63820 Elsenfeld, DE

(72) Erfinder:

Schnabel, Gerhard, 63820 Elsenfeld, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US 2007 / 0 154 546 A1

US 2 857 261 A

US 3 745 181 A

US 2 945 056 A

JP2003238307 als Internetübersetzung

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Neue agrochemische Wirkstoffe, deren Herstellung und Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Verbindungen der Formel 1 stellen neue, vorteilhafte Pestizide, insbesondere Herbizide dar. In der Regel können diese ausgehend von Wirkstoffen, die schwache Säuren darstellen, einfach darstellbar, indem sie in Derivate überführt werden, die mindestens eine starke polare Gruppe, z. B. ionische Funktionen – angebunden über einen Spacer, enthalten. Die Verbindungen der Formel 1 können in agrochemische Formulierungen überführt werden und so zur Kontrolle von Schadorganismen eingesetzt werden.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der agrochemischen Wirkstoffforschung.

[0002] Agrochemische Wirkstoffe sind gut bekannt. Einen Überblick über diese findet man in The Pesticide Manual, 16 Auflage (British Crop Protection Council).

[0003] Allerdings haben einige Wirkstoffe verschiedene Nachteile, wie zum Beispiel „enge“ Selektivität in Kulturen, antagonistische Wirkungen im Gemisch mit anderen Wirkstoffen oder aber sie haben einen hohen Dampfdruck, so dass es zu Wirkstoffverlusten auf der Ackerfläche kommen kann durch Elimination über der Gasphase. Damit verbunden können weitere Nachteile sein, wie zum Beispiel Schäden in Kulturen, die in der Nachbarschaft angebaut wurden und in die volatile Wirkstoffe – insbesondere Herbizide – über die Gasphase herangebracht werden. Häufig handelt es sich in solchen Fällen um Wirkstoffe mit einem Molekulargewicht unter 1000, insbesondere unter 500. Zudem sind es häufig schwache organische Säuren, wie z. B. die natürlichen oder synthetischen Auxine.

[0004] Ziel der vorliegenden Erfindung war es nun, neue Wirkstoffe zu finden, die diese Nachteile nicht haben.

[0005] Überraschender Weise wurde gefunden, dass bestimmte Derivate der Formel 1 von bekannten Wirkstoffen die oben genannten Nachteile ganz oder teilweise vermeiden.

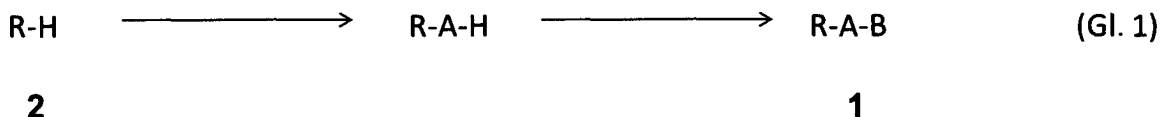
[0006] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel 1, deren Herstellung und Verwendung als agrochemische Wirkstoffe sowie deren Formulierungen.

R-A-B

Verbindungen der Formel 1

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0007] Wirkstoffe der Formel 1 sind neu. Sie lassen sich herstellen, indem zum Beispiel Verbindungen der Formel 2 durch eine gezielte Umsetzung in einen sehr polaren Wirkstoff überführt wird (Gl. 1). Überraschenderweise zeigen diese Derivate 1 dennoch eine hohe Wirkung, eine sehr gute Selektivität, eine verbesserte Kompatibilität mit anderen Wirkstoffen sowie einen stark reduzierten Dampfdruck.



[0008] Wirkstoffe der Formel 1 besitzen also mindestens 2 Molekülfragmente, wobei einer ein bekannter Wirkstoff bzw. ein einfacher Prodrug eines Wirkstoffes ist, und einer ein polare oder ionische Gruppe darstellt.

R-A -B

1

[0009] Moleküle der Formel 1 sind dadurch gekennzeichnet, dass R ein Wirkstoff oder ein Prodrug eines Wirkstoffes darstellt, wobei der Dampfdruck von Wirkstoff und Prodrug höher als 10^{-5} mPa ist, bevorzugt höher als 10^{-2} mPa ist,

A eine Einfachbindung oder ein Spacer darstellt, der aus einer Kette aus bis zu 10 beliebigen Atomen aus der Gruppe C, N, O und S, wobei der Spacer substituiert oder substituiert, oder gesättigt bzw. ungesättigt sein kann, oder aus einer (hetero)cyclische Gruppe aus bis zu 10 beliebigen Atomen aus der Gruppe C, N, O und S, wobei die (hetero)cyclisch Gruppe substituiert oder unsubstituiert bzw. gesättigt, ungesättigt oder (hetero)aromatisch sein kann oder aus einer Gruppe aus 10 Atomen aus der Gruppe C, N, O und S, die sowohl eine Kette als auch ein (hetero)cyclisches Element enthält, besteht, und

B eine polare Gruppe darstellt, die bevorzugt mindestens eine ionische oder/und mindestens eine zwitterionische Gruppe enthält.

[0010] In einer bevorzugten Ausführungsform stellt R das Anion der Pelargonsäure (Nonansäure) dar.

[0011] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stellt R das Anion oder ein Prodrug eines natürlichen oder synthetischen Auxins dar.

[0012] Beispiele für Auxine sind 2,4-D oder Dicamba Beispiele für einen Prodrug sind Alkohole, die sich durch Reduktion der Carboxylgruppe aus Auxinen ergeben.

[0013] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Spacer A um eine lineare Kette aus bis zu 10 Atomen aus der Gruppe C, O, N und S, wobei die Kette ungesättigt oder gesättigt sein kann.

[0014] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der polaren Gruppe B um mindestens eine anionische Funktion aus der Gruppe Sulfat, Thiosulfat, Sulfonat oder Phosphat, wobei es sich bei den dazugehörigen Kationen um für die Agrochemische Praxis relevante Kationen handelt, wie z. B. K, Na, Ammonium.

[0015] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der polaren Gruppe B um mindestens eine kationische Gruppe, vorzugsweise aus einer Ammonium-, Sulfonium-, Sulfoxonium oder Phosphonium Amidinium- oder einer Guanidinium-gruppe. Bei den dazugehörigen Anionen handelt es sich um Anionen, die für die agrochemische Praxis relevant sind, wie z. B. Cl, Br, Acetat, Formiat, Propionat, Sulfat, Hydrogensulfat oder primäres, sekundäres oder tertiäres Phosphat. Beispiele hierfür sind die folgenden funktionellen Gruppen:

R-A-B¹

1

B1.1 $-\text{[NR}^1\text{R}^2\text{R}^3]^+\text{M}^-$

B1.2 $-\text{[P(O)R}^4\text{R}^5]^+\text{M}^-$

B1.3 $-\text{[SR}^6\text{R}^7]^+\text{M}^-$

B1.4 $-\text{[S(O)R}^8\text{R}^9]^+\text{M}^-$

B1.5 $-\text{[NR}^{10}\text{-C(R}^{11})\text{=NR}^{12}\text{R}^{13}]^+\text{M}^-$

B1.6 $-\text{[NR}^{14}\text{-C(NR}^{15}\text{R}^{16})\text{=NR}^{17}\text{R}^{18}]^+\text{M}^-$

R¹ (C1-C4)-Alkyl

R² analog R¹, aber unabhängig davon

R³ analog R¹, aber unabhängig davon

R⁴ (C₁-C₄)-Alkyl, Phenyl

R⁵ analog R⁴, aber unabhängig davon

R⁶ analog R⁴

R⁷ analog R⁶, aber unabhängig davon

R⁸ analog R⁴

R⁹ analog R⁸, aber unabhängig davon

R¹⁰ analog R¹, aber unabhängig davon

R¹¹ H, (C1-C4)-Alkyl

R¹² analog R¹⁰, aber unabhängig davon

R¹³ analog R¹⁰, aber unabhängig davon

R¹⁴ analog R¹

R¹⁵ analog R¹⁴, aber unabhängig davon

R¹⁶ analog R¹⁴, aber unabhängig davon

R¹⁷ analog R¹⁴, aber unabhängig davon

R¹⁸ analog R¹⁴, aber unabhängig davon

M⁻ agrochemisch relevantes Anion

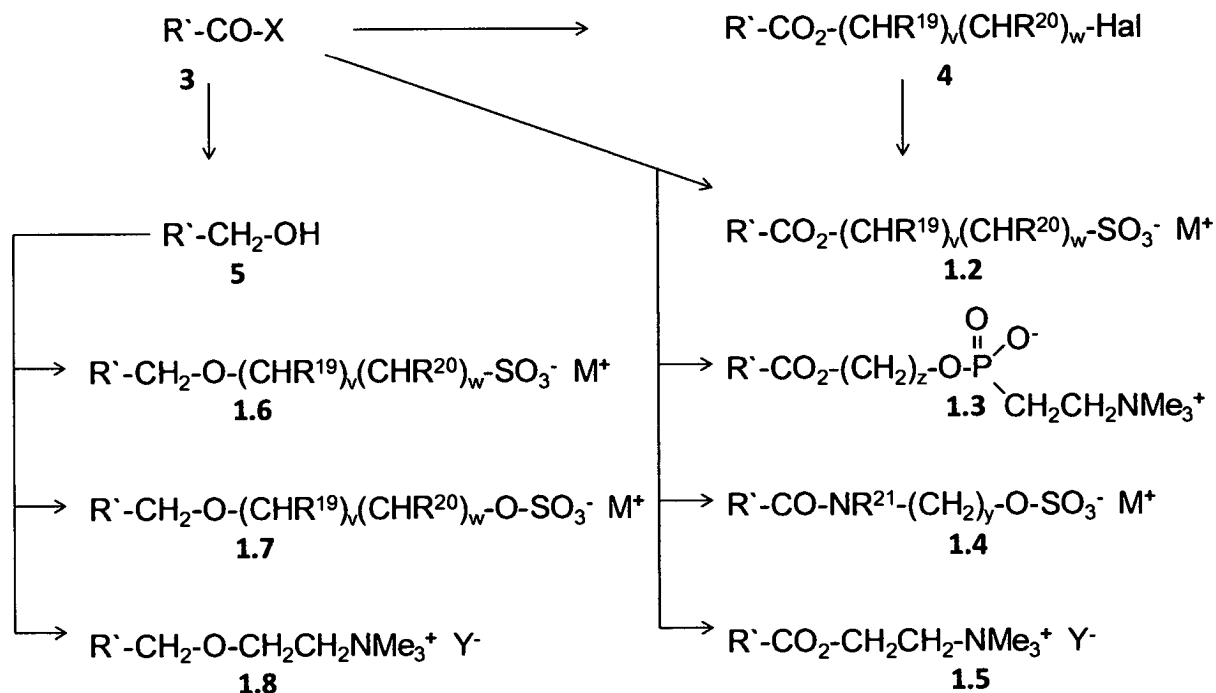
[0016] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den zugrundeliegenden Wirkstoffen (Molekülteil R) um schwache organische Säuren, bevorzugt Carbonsäuren, die durch die Formel 3 erfasst sind. Bevorzugte Spacer stellen dann lineare Molekülgruppen dar über die das Fragment B verbunden ist.

R'-CO-X

3

[0017] Besonders bevorzugte Ausführungsformen sind solche, in denen das Molgewicht aus den Molekülfragmenten A und B 400 nicht überschreitet, insbesondere 300 nicht überschreitet.

[0018] Die folgenden Herstellungsverfahren und Beispiele verdeutlichen die vorliegende Erfindung



X OH

R¹¹ H, (C1-C2)-Alkyl

R²⁰ analog R¹⁹, aber unabhängig davon

Hal Cl, Br oder I

R²¹ (C1-C4)-Alkyl

Y agrochemisch relevantes Anion

M agronomisch relevantes Kation

v 0-8

w 0-8

und v + w 1-8

R¹-CO₂H natürliches oder synthetisches Auxin oder Pelargonsäure

[0019] Wirkstoffe der Formel 1 werden in der Regel in geeignete Formulierungen überführt, bevor diese zur Anwendung kommen. Formulierungsarten sowie -technologien, wie sie in agrochemischen Formulierungen genutzt werden, sind dem Fachmann gut bekannt und z. B. beschrieben in Proceedings from Formulation Forum '97, Formulation Science, Vol 1 (Chester L. Foy, David W. Pritchard, George B. Beestman); Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations (ISBN 0-7514-0443-8; Herausgeber: D. A. Knowles, Kluwer Academic Publishers 1998; Formulierungstechnik (Hans Mollet, Arnold Grubenmann; Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000); sowie dort zitierte Literatur.

[0020] Geeignete Formulierungen sind feste und flüssige Formulierungen, wie z. B. Stäube, Pulver und Granulate bzw. Lösungen, Emulsionen, Suspoemulsionen

[0021] Bevorzugt sind flüssige, wässrige Formulierungen, insbesondere solche, in denen die Wirkstoffe der Formel 1 gelöst vorliegen, wie z. B. Lösungen. Ganz besonders sind flüssige Formulierungen bevorzugt, die einen Gehalt von mindestens 200 g an Verbindung 1 pro Liter haben.

[0022] Agrochemische Formulierungen kennzeichnen sich dadurch aus, dass sie
 mindestens einen Wirkstoff 1
 mindestens einen Formulierungshilfsstoff
 optional weitere agrochemische Wirkstoffe
 und
 optional weitere Agrochemikalien wie Adjuvantien, Dünger oder Spurenminerale umfassen.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsvariante handelt es sich bei dem Wirkstoff 1 um ein Herbizid.

[0024] Agrochemische Formulierungen mit Verbindungen der Formel 1 sind ebenfalls neu und Gegenstand dieser Erfindung.

[0025] Agrochemische Formulierungen der Verbindungen 1 können direkt auf Zielpflanzen bzw. Zielflächen appliziert, insbesondere gesprüht, werden oder sie können vorher mit einem geeigneten Träger wie z. B. Wasser oder organische Lösemittel verdünnt und dann appliziert bzw. gesprüht werden. Bevorzugter Träger ist Wasser.

[0026] Zur Anwendungen werden die benötigten Aufwandmengen pro Hektar mit Wasser auf ein Volumen von 5 L bis 5000 L verdünnt, bevorzugt auf ein Volumen von 50 L bis 2000 L. Daneben können weitere für den Agronomen wichtige Produkte der Spritzbrühe zugesetzt werden wie z. B. weitere Pflanzenschutzmittel, Adjuvantien, Dünger oder Spurenminerale.

[0027] Bei Pflanzenschutzmitteln handelt es sich zum einen um chemische Wirkstoffe, die entweder synthetisch hergestellt werden oder um Wirkstoffe natürlichen Ursprungs sind, oder um „Biologicals“, d. h. Pflanzenschutzmittel, die in der ökologischen Landwirtschaft zugelassen sind. Einen Überblick über diese Pflanzenschutzmittel findet man in The Pesticide Manual, 16 Auflage (British Crop Protection Council) sowie The Bio-Pesticide Manual, 15. Auflage.

[0028] Bevorzugte Pflanzenschutzmittel sind Herbizide, Fungizide, Insektizide, Accarizide, Nematizide, Safe-ner und Rodentizide.

[0029] Das Verfahren zur Kontrolle von Schadorganismen durch applizieren von Agrochemischen Formulierungen der Verbindungen der Formel 1 ist ebenfalls neu und Gegenstand dieser Erfindung.

Beispiele

Erfindungsgemäßer Versuch 1

[0030] 10 g eines Kaliumsalzes von 2,4-D werden in 100 ml Dimethylessigsäureamid gerührt und mit 1,1 Molequivalenten an 2-Bromethanol versetzt.

[0031] Nach beendeter Umsetzung werden alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt und der Rückstand durch eine kurze Kieselgelfiltration mit einem Lösemittelgemisch aus Essigsäureethylester und Cyclohexan gereinigt. Die so erhältliche Verbindung besitzt nach einer Trochnung im Hochvakuum eine Reinheit von mehr als 90% und kann direkt weiter umgesetzt werden:

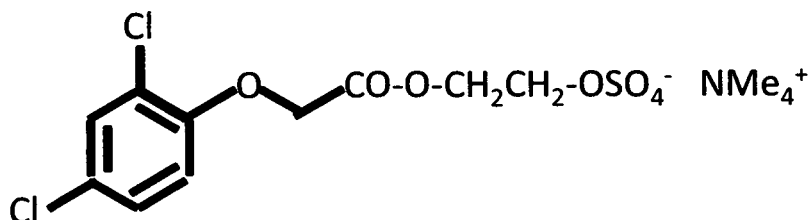
5 G der so erhaltenen Verbindung werden in 20 ml Dioxan aufgenommen und mit 1,1 Äquivalent an ClSO_3H unter Kühlung versetzt. Nach beendeter Reaktion wird Luft durch die Apparatur geleitet, um entstandenes HCl zu entfernen. Die resultierende Säure wird anschließend mit verdünnter KOH-Lösung neutralisiert zu Verbindung 1.1. Anschließend werden die flüchtigen Komponenten im Hochvakuum abgezogen. Der Rückstand kann entweder aufgereinigt werden, z. B. durch eine „reversed phase chromatography“, oder er kann direkt weiterverarbeitet werden.

[0032] Analog zu dem erfindungsgemäßen Versuch 1 lassen sich weitere Verbindungen der Formel 1 herstellen. Diese sind beispielhaft in Tabelle 1 zusammengefasst.

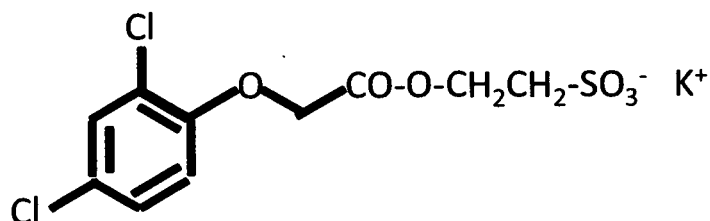
Tabelle 1: Erfindungsgemäße Herbizide der Formel 1

BspNr: R A B

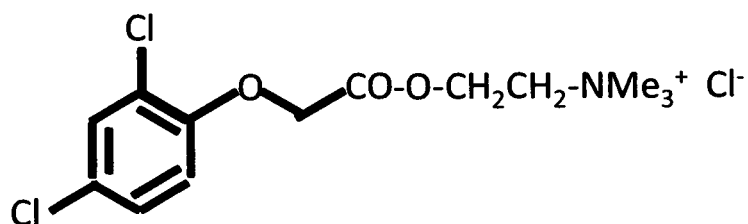
1.9



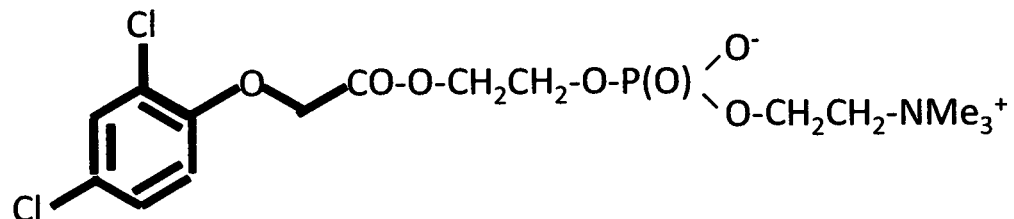
1.10



1.11



1.12



Erfindungsgemäßer Versuch 2

[0033] 2 g der Verbindung 1.1 werden mit 0,01 g Actizide MBS (Biozid, Firma Thor-Chemie) und 7,99 g Wasser versetzt. Die resultierende Lösung entspricht einer SL-Formulierung und kann direkt in biologische Versuche eingesetzt werden –

Biologische Versuche

Erfindungsgemäßer Versuch 3

[0034] Für einen Gewächshausversuch wird Raps als Modellpflanze für unerwünschten Pflanzenwuchs angezchtet. Nachdem die Pflanzen eine Höhe von ca 20 cm erreicht haben, werden Sie mit einer Spritzbrühe aus Wasser und der Formulierung aus dem erfindungsgemäßen Versuch 2 versetzt. Die Spritzbrühe beträgt 400 l/ha, die Aufwandmenge an Verbindung 1.1 beträgt 100 g/ha.

Vergleichsversuch

[0035] Analog zu dem erfindungsgemäßen Versuch 3 wird 2,4-D auf Rapspflanzen appliziert (gleiche Mol-äquivalente wie Verbindung 1.1 im Erfindungsgemäßen Versuch 3, 400 L Spritzbrühe/ha).

[0036] Verbindung 1.1 zeigt eine Wirkung, die mit 2,4-D gut vergleichbar ist.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Proceedings from Formulation Forum '97, Formulation Science, Vol 1 (Chester L. Foy, David W. Pritchard, George B. Beestman) [0019]
- Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations (ISBN 0-7514-0443-8; Herausgeber: D. A. Knowles, Kluwer Academic Publishers 1998 [0019]
- Formulierungstechnik (Hans Mollet, Arnold Grubenmann; Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000) [0019]

Patentansprüche

1. Moleküle der Formel 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass
R ein Wirkstoff oder ein Prodrug eines Wirkstoffes darstellt, wobei der Dampfdruck von Wirkstoff und Prodrug höher als 10^{-5} mPa ist, bevorzugt höher als 10^2 mPa ist,
A eine Einfachbindung oder ein Spacer darstellt, der aus einer Kette aus bis zu 10 beliebigen Atomen aus der Gruppe C, N, O und S, wobei der Spacer substituiert oder substituiert, oder gesättigt bzw. ungesättigt sein kann, oder aus einer (hetero)cyclische Gruppe aus bis zu 10 beliebigen Atomen aus der Gruppe C, N, O und S, wobei die (hetero)cyclisch Gruppe substituiert oder unsubstituiert bzw. gesättigt, ungesättigt oder (hetero)aromatisch sein kann oder aus einer Gruppe aus 10 Atomen aus der Gruppe C, N, O und S, die sowohl eine Kette als auch ein (hetero)cyclisches Element enthält, besteht,
und
B eine polare Gruppe darstellt, die bevorzugt mindestens eine ionische oder/und mindestens eine zwitterionische Gruppe enthält.
2. Agrochemische Formulierungen **dadurch gekennzeichnet**, dass sie
mindestens einen Wirkstoff 1
mindestens einen Formulierungshilfsstoff
optional weitere agrochemische Wirkstoffe
und
optional weitere Agrochemikalien wie Adjuvantien, Dünger oder Spurenminerale umfassen.
3. Verfahren zur Kontrolle von Schadorganismen, **dadurch gekennzeichnet**, dass agrochemischen Formulierungen der Verbindungen der Formel 1 auf Kulturen oder Zielflächen aufgesprüht wird.

Es folgen keine Zeichnungen