

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145891 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

- (21) Ansøgning nr. 1357/76 (51) Int.Cl.³ C 07 D 207/24
(22) Indleveringsdag 26. mar. 1976 A 01 N 43/36
(24) Løbedag 26. mar. 1976
(41) Alm. tilgængelig 29. sep. 1976
(44) Fremlagt 5. apr. 1983
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 28. mar. 1975, 563279, US 28. mar. 1975, 563280, US
9. jan. 1976, 647962, US 9. jan. 1976, 647963, US
(71) Ansøger STAUFFER CHEMICAL COMPANY, Westport, US.

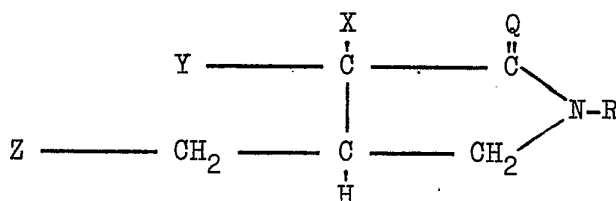
(72) Opfinder Eugene Gordon Teach, US.

(74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.

- (54) N-substituerede halogen-2-pyrrolidinoner til anvendelse i herbicider samt fremgangsmåde til fremstilling deraf.

Den foreliggende opfindelse angår nogle hidtil ukendte N-substituerede halogen-2-pyrrolidinoner (også kaldet azacyklopentan-3-oner) til anvendelse i herbicider samt en hidtil ukendt fremgangsmåde til deres fremstilling.

Forbindelserne er ejendommelige ved, at de har den almene formel



DK 145891 B

hvor Q er oxygen eller svovl, R er alkyl med 1-6 carbonatomer, alkenyl med 3-6 carbonatomer, halogenalkyl med 1-6 carbonatomer, cykloalkyl med 3-7 carbonatomer, cykloalkylalkyl med 4-8 carbonatomer, benzyl og klorbenzyl, X er hydrogen eller klor, Y er klor eller brom, og Z er klor eller brom, forudsat at når R er alkyl, er Y og Z begge klor eller brom, og forudsat at når R er cyklohexyl, er X ikke klor.

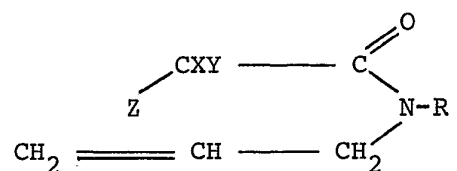
R i betydningen alkyl kan f.eks. være metyl, ætyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, amyl, isoamyl, hexyl og isohehexyl. R i betydningen halogenalkyl kan være de beskrevne alkylrepræsentanter, som desuden har en eller flere halogensubstituent, såsom mono-, di-, tri-, tetra- og perfluor, klor, brom eller jod. Alkenyl indbefatter fortrinsvis, med mindre andet er anført, de repræsentanter, som indeholder mindst én olefinisk dobbeltbinding, f.eks. allyl, metallyl, ætallyl, 1-butenyl, 3-butenyl, 2-metyl-1-butenyl, 1-pentenyl, 2-pentenyl, 3-pentenyl, 2-methyl-1-pentenyl, 1-hexenyl, 2-hexenyl og 3-hexenyl. Cykloalkyl kan være f.eks. cyklopropyl, cyklobutyl, cyklopentyl og cyklohexyl. Cykloalkylalkyl kan være f.eks. cyklopropylmetyl, cyklopropylætyl, cyklobutylmetyl, cyklopentylmetyl og cyklohexylmetyl.

Som en følge af tilstedeværelsen af usymmetrisk substituerede kulstofcentre i visse af forbindelserne ifølge opfindelsen er der mulighed for eksistens af cis-, trans- eller geometrisk isomeri. Disse cis-, trans-isomere er stereoisomere, hvis strukturer kun er forskellige med hensyn til arrangementet af visse "stift" stillede atomer eller grupper i forhold til et givet referenceplan. Referenceplanet her er pyrrolidinonringen. Ved angivelse af cis-, trans-konfigurationer i en monocyklisk forbindelse betragtes hvilke som helst af ringstillingerne, der har ikke-identiske grupper, for at fastsætte relative konfigurationer. Ved anvendelse af den billedlige bibetydning til fremstilling af disse relative stillinger i strukturformler betragtes pyrrolidinonringsystemet som fladt. Atomerne eller grupperne, der betragtes, beskrives som cis, når de er på samme side af planet, og trans, når de er på modsatte sider af planet (se Gilman's Organic Chemistry, bind I, side 477).

Forbindelserne ifølge opfindelsen har vist sig at være aktive herbicider af en almen type. Det vil sige, at repræsentanter for denne klasse har vist sig at være herbicidalt effektive over for et bredt in-

terval af plantearter.

Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af de nævnte N-substituerede halogen-2-pyrrolidinoner, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved omlejring af et N-alkenylhalogenacylamid af formlen

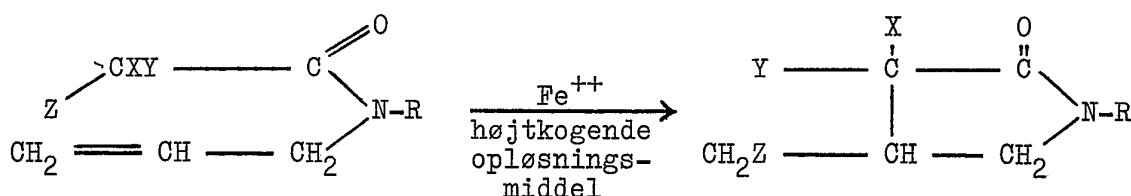


hvor R, X, Y og Z har den i krav 1 nævnte betydning, i nærværelse af en katalytisk mængde ferroion ved en temperatur mellem ca. 50°C og ca. 190°C og udvinding af det fremkomne produkt.

Anvendelse af et opløsningsmiddel er ønskeligt for at lette reaktionens forløb og for at lette omrøringen ved at give tilstrækkeligt rumfang og ved at opløseliggøre reaktionsdeltagerne. De foretrukne opløsningsmidler indbefatter dem, der er højt kogende, og som ikke generer reaktionen, f.eks. diætylenglykoldimetylæter, dimetylformamid, dimetylacetamid, dimetylsulfoxid, mesitylen og lignende. Foretrukne kilder til ferroionkatalysator er ferroklorid, ferrobromid, metallisk jern, ferrocen og ferroacetylacetonat.

Mellemprodukterne til fremstilling af de N-substituerede halogen-2-pyrrolidinoner er de umættede halogenacylamider, der fås ved acylering af de umættede aminer. Umættede aminer, der ikke er industrielt tilgængelige, kan fremstilles ved fremgangsmåder, der er beskrevet i forskellige kilder i den kemiske litteratur og forskellige oversigter over emnet, såsom "Synthetic Organic Chemistry" af Wagner og Zook, kapitel 24, John Wiley and Sons, New York, 1961. I de følgende eksempler er beskrevet et konkret eksempel på fremstilling af et umættet halogenacylamid som mellemprodukt.

Generelt kan reaktionen til fremstilling af forbindelserne ifølge opfindelsen repræsenteres af følgende ligning:



hvor X, Y, Z og R har den ovennævnte betydning.

Forbindelserne ifølge opfindelsen og mellemprodukter hertil er nærmere illustreret i følgende eksempler, som beskriver deres fremstilling. Efter eksemplerne er en tabel over forbindelser fremstillet ved de beskrevne fremgangsmåder.

Fremstilling af mellemproduktet N-allyl-N-butyldikloracetamid ud fra allyl-n-butylamin.

Fremstilling af allyl-n-butylamin. 50 g N-allylbutyramid fremstillet ved reaktion af allylamin med butyrylchlorid blev opløst i 100 ml benzol og sat dråbevis til en omrørt opløsning af 168 g natrium-bis(2-metoxymetoxi)aluminiumhydrid (Red Al)[®] i 300 ml benzol under tilbagesvaling under en nitrogenatmosfære. Opvarmningen under tilbagesvaling blev opretholdt i 1 time efter endt tilsætning, hvorefter blandingen blev afkølet og sat dråbevis til en opløsning fremstillet af 200 ml 50% natriumhydroxid og 300 g knust is. Det vandige lag blev ekstraheret med 3 portioner på 100 ml benzol, og de forenede benzolekstrakter blev tørret over magniumsulfat og produktet omdannet til hydrokloridet med overskud af 20% æterisk saltsyre. Hydrokloridet blev frafiltreret og tørret. Udbyttet var 35,4 g, og saltet blev anvendt uden yderligere rensning.

Fremstilling af N-allyl-N-butyldikloracetamid. 10,5 g allyl-n-butylaminhydroklorid blev sat til 100 ml metylenchlorid efterfulgt af 14,5 g trietylamin. Blandingen blev omrørt i et vandbad ved stuetemperatur, medens der dråbevis blev tilsat 10,4 g dikloracetylchlorid, og omrøringen blev fortsat i 30 minutter efter endt tilsætning. Blandingen blev vasket og opløsningsmidlet afdestilleret i vakuum. Udbyttet var 13 g, n_D^{30} 1,4603. Mellemproduktet blev anvendt uden yderligere rensning til fremstilling af forbindelse nr. 12 (eksempel 7).

Eksempel 1

Fremstilling af N-allyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon.

20,8 g N,N-diallyldikloracetamid blev blandet med 25 g dietylenglykoldimetyleter (diglym), og 1 g ferrochlorid ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) blev tilsat, og blandingen blev opvarmet under tilbagesvaling i 30 minutter. Omdannelsen blev styret af fremkomsten af en ny karbonyltop ved ca.

5,8 mikron i det infrarøde. Et yderligere gram ferrochlorid (FeCl_2 , $4\text{H}_2\text{O}$) blev tilsat, og opvarmningen blev fortsat i yderligere 30 minutter. Reaktionsblandingen blev fortyndet med metylenklorid, vasket med vand, tørret og destilleret. Det mørke flydende produkt blev destilleret i vakuum og gav 8,4 g af en lysegul olie, kogepunkt 124-127°C ved 0,25 mm. n_D^{30} 1,4850.

Proton og kulstof-13 NMR spektrene viser, at produktet er en blanding af cis- og trans-isomere med et forhold på 2:1 mellem cis og trans.

Eksempel 2

Fremstilling af 1-allyl-3-brom-4-brommetyl-2-pyrrolidinon.

10,9 g N,N-diallyldibromacetamid blev sat til 15 ml diglym efterfulgt af 1 g vandfri ferrobromid. Blandingen blev opvarmet til tilbagesvaling og omdannelsen til pyrrolidinon kontrolleret ved hjælp af GLPC. Når omdannelsen var fulden, blev produktet fortyndet med metylenklorid, vasket med vand, tørret over vandfri magniumsulfat og behandlet med silikagel for at fjerne tjæreagtigt materiale. Opløsningsmidlet blev afdestilleret under vakuum til dannelse af 8,1 g produkt, n_D^{30} 1,5350.

Eksempel 3

Fremstilling af N-allyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinthion

6,2 g N-allyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon blev opløst i 100 ml metylenklorid, og 10 g fosforpentasulfid i 2 portioner på 5 g blev tilsat med ca. 1 times mellemrum, medens blandingen fik lov at blive omrørt ved stuetemperatur natten over. Blandingen blev filtreret for at fjerne faste stoffer og destilleret til dannelse af 5 g væske indeholdende noget udfældet fast stof. Denne blev optaget i pentan, filtreret for at fjerne fast stof og destilleret. Der fremkom 3 g af produktet som en olie, n_D^{30} 1,5487. Undersøgelse af det infrarøde spektrum udviste næsten ingen karbonylabsorption ved ca. 5,8 mikron.

Eksempel 4

Fremstilling af N-propyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon.

Denne forbindelse kan fremstilles ved omlejring af N-allyl-N-propyl-dikloracetamid eller ved reduktion af N-allyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon, som vist nedenfor.

20,8 g N-allyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon blev opløst i 150 ml ætanol, og der blev tilsat 150 mg platinoxid. Blandingen blev rystet under hydrogen ved 3,25 atm., indtil hydrogenoptagelsen var fuldendt (22 minutter). Blandingen blev behandlet med nogle få gram dikalit og filtreret for at fjerne katalysatoren, og opløsningsmidlet blev afdestilleret under vakuum. Udbyttet var 21 g produkt, n_D^{30} 1,4748.

Eksempel 5

Fremstilling af N-benzyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon.

11,1 g N-allyl-N-benzyl-dikloracetamid blev opløst i 12 ml diglym, og der blev tilsat 1 g vandfri ferroklorid. Blandingen blev opvarmet til tilbagesvaling under nitrogen, indtil omdannelsen til pyrrolidinonen var fuldendt, som angivet ved GLPC. Blandingen blev fortyndet med metylenklorid, vasket med 5% saltsyre, adskilt, tørret over vandfri magniumsulfat, behandlet med aktive kul og Florisil og destilleret i vakuum. Udbyttet var 6 g af titelforbindelsen, n_D^{30} 1,5387.

Eksempel 6

Fremstilling af N-cyklopropylmetyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon.

12,1 g N-allyl-N-cyklopropylmetyl-dikloracetamid blev opløst i 15 ml diglym, og der blev tilsat 1 g vandfri ferroklorid. Blandingen blev opvarmet under tilbagesvaling under en nitrogenatmosfære i 25 minutter og omdannelsen kontrolleret ved hjælp af GLPC. Når omdannelsen var fuldendt, blev diglymen afdestilleret i vakuum, og blandingen blev opløst i benzol, vasket med 5% saltsyre, adskilt, tørret over vandfri magniumsulfat, behandlet med aktive kul, filtreret gennem Florisil og opløsningsmidlet fjernet i vakuum. Udbyttet var 8,8 g produkt, n_D^{30} 1,4922.

Eksempel 7

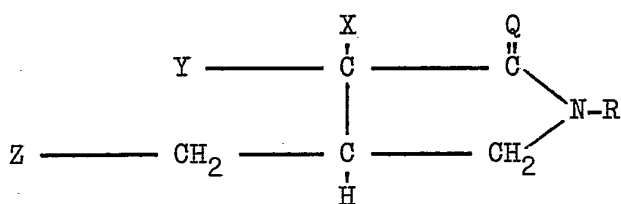
Fremstilling af N-butyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon.


11 g N-allyl-N-butyl-dikloracetamid blev opløst i 15 ml diglym, og der blev tilsat 1 g vandfri ferroklorid. Blandingen blev opvarmet under tilbagesvaling i en nitrogenatmosfære i 25 minutter og omdannelsen styret ved gas-væske-fordelingskromatografi (GLPC). Diglymen blev afdestilleret i vakuum og blandingen fortyndet med benzol, va-

sket med 5% saltsyre, tørret over vandfri magniumsulfat og behandlet med aktive kul for at fjerne tjæreagtige biprodukter og filtreret gennem Florisil. Opløsningsmidlet blev afdestilleret i vakuum, hvorved fremkom 8,1 g produkt, n_D^{30} 1,4731.

Det følgende er en tabel over forbindelser fremstillet ved ovennævnte fremgangsmåde. De numre forbindelserne har fået, anvendes til identifikation gennem resten af den foreliggende beskrivelse.

Tabel I



Forbindelse nr.	R	X	Y	Z	0	n_D^{30} eller kogepunkt °C
1	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	Cl	Cl	0	125/0,25 mm
2	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Cl	Cl	Cl	0	1,4938
3	C_2H_5	H	Cl	Cl	0	1,4720
4	C_2H_5	Cl	Cl	Cl	0	1,4735
5	c- C_6H_{11}	H	Cl	Cl	0	1,4788
6	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	Cl	Cl	S	1,5487
7	CH_3	H	Cl	Cl	0	1,4860
8	n- C_3H_7	H	Cl	Cl	0	1,4748
9	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	H	Br	Br	0	1,5350
10	$\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2$	H	Cl	Cl	0	1,5633
11	n- C_5H_{11}	H	Cl	Cl	0	1,4700
12	n- C_4H_9	H	Cl	Cl	0	1,4731
13	i- C_4H_9	H	Cl	Cl	0	1,4720
14	 CH_2	H	Cl	Cl	0	1,4922
15	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	Cl	Cl	0	1,5387
16	p-Cl- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	Cl	Cl	0	1,5502

Forbindelserne i det foregående kan betegnes:

1. 1-allyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
2. 1-allyl-3,3-diklor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
3. 1-etyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
4. 1-etyl-3,3-diklor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
5. 1-cyklohexyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
6. 1-allyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinonætion
7. 1-metyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
8. 1-propyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
9. 1-allyl-3-brom-4-brommetyl-2-pyrrolidinon
10. N-2,3-dibrompropyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
11. N-amyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
12. N-butyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
13. N-isobutyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
14. N-cyklopropylmetyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
15. N-benzyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
16. N-p-klorbenzyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon

Herbicide bedømmelsesprøver.

Som nævnt i det foregående er de beskrevne forbindelser fremstillet på den ovenfor beskrevne måde fytotoksiske forbindelser, der er nyttige og værdifulde til bekæmpelse af forskellige plantearter. Forbindelserne ifølge opfindelsen afprøves som herbicider på følgende måde.

Herbicid bedømmelsesprøve før planternes fremkomst af jorden.

Under anvendelse af en analysevægt afvejes 20 mg af forbindelsen, der skal afprøves, på et stykke vejepapir af pergamyn. Papiret og forbindelsen anbringes i en 30 ml bredmundet flaske, og der tilsættes 3 ml acetone indeholdende 1% Tween 20[®] (polyoxyætylensorbitanmonolaurat) for at opløse forbindelsen. Hvis materialet ikke er opløseligt i acetone, anvendes i stedet et andet opløsningsmiddel, såsom vand, alkohol eller dimetylformamid (DMF). Når der anvendes DMF,

benyttet kun 0,5 ml eller mindre til at opløse forbindelsen, og så benyttet et andet opløsningsmiddel til at bringe rumfanget op på 3 ml. De 3 ml opløsning sprøjtes ensartet på jorden indeholdt i en lille flad bakke 1 dag efter såning af ukrudtsfrø i jorden i bakken. En forstøver anvendes til at påføre sprøjtevæsken under anvendelse af komprimeret luft med et tryk på 0,35 kg/cm². Den tilførte mængde er 9 kg/ha, og sprøjterumfanget er 1359 l/ha.

Dagen før behandlingen fyldes den flade bakke, der er 17,5 x 12,5 cm og har en dybde på 6,9 cm, til en højde på 5 cm med sandet lerjord. Frø af 7 forskellige ukrudtsarter såes i individuelle rækker, idet der anvendes én art pr. række på tværs af bakkens bredde. Frøene dækkes med jord, således at de såes i en dybde på 1,2 cm. Der såes rigelig frø til at give ca. 20-50 frøplanter pr. række efter fremkomsten af jorden, afhængende af planternes størrelse.

De anvendte frø er røvehale (*Setaria* spp.) - FT; vandgræs (*Echinochloa crusgalli*) - WG; rød havre (*Avena sativa*) - RO; rødrotet amarant (*Amaranthus retroflexus*) - PW; sennep (*Brassica juncea*) - MD; kruset skræppe (*Rumex crispus*) - CD; og håret fingeraks (*Digitaria sanguinalis*) - GG.

Efter behandlingen blev bakkerne anbragt i væksthushuset ved en temperatur på 21-29°C og vandet ved sprinkling. 2 uger efter behandlingen blev graden af skade eller bekæmpelse bestemt ved sammenligning med ubehandlede kontrolplanter af samme alder. Skaden bedømt efter en skala fra 0 til 100% optegnes for hver art som procent bekæmpelse, hvor 0% repræsenterer ingen skade, og 100% repræsenterer fuldstændig dræbning.

Herbicid bedømmelsesprøve efter planternes fremkomst af jorden.

Frø af 6 plantearter, herunder håret fingeraks (GG), vandgræs (WG), rød havre (RO), sennep (MD), kruset skræppe (CD) og pintobønne (*Phaseolus vulgaris*) (BN) såes i bakkerne, som beskrevet ovenfor for prøven af virkningen før planternes fremkomst af jorden. Bakkerne anbringes i væksthushuset ved 21-29°C og vandes dagligt med en sprinkler. Ca. 10-14 dage efter såningen, når de primære blade af bønneplanterne er næsten fuldt udfoldet, og de første trekoblede blade netop begynder at danne sig, sprøjtes planterne. Sprøjtevæsken fremstilles ved

at afveje 20 mg af forsøgsforbindelsen, opløse den i 5 ml acetone indeholdende 1% Tween 20[®] (polyoxyetylensorbitanmonolaurat) og derefter tilsætte 5 ml vand. Opløsningen sprøjtes på løvet under anvendelse af en forstøver med et lufttryk på 0,35 kg/cm². Sprøjtekoncentrationen er 0,2%, og mængden er 9 kg/ha. Sprøjterumfanget er 4523 l/ha.

Resultaterne af disse forsøg er vist i tabel II.

Tabel II

Herbicide virkning - bedømmelsesresultater
% bekæmpelse med 9 kg/ha

Forbin- delse nr.	Før planternes fremkomst				Efter planternes fremkomst								
	CG	FT	WG	RO	MD	CD	PW	CG	WG	RO	MD	CD	BN
1	79	98	100	98	100	50	40	90	90	60	80	100	70
2	80	60	50	0	0	0	0	20	20	0	20	20	0
3	90	90	90	50	10	10	0	70	70	40	0	50	60
4 ^x	10	10	20	30	100	30	0	98	20	0	0	0	10
5 ^x	95	10	10	10	0	0	0	100	40	0	98	80	10
6	100	100	98	100	20	10	10	80	70	60	50	50	70
7	10	10	80	10	0	0	0	70	70	0	0	0	50
8	99	99	100	90	80	0	0	90	80	80	60	0	30
9	100	98	100	98	70	50	30	90	90	70	50	0	0
10 ^x	90	0	95	0	0	0	0	95	40	0	90	0	0
11	95	95	95	0	30	10	0	80	40	0	90	70	0
12	100	98	95	95	100	50	30	98	90	30	100	60	0
13	90	90	80	70	30	10	0	40	70	10	70	40	0
14	90	95	95	90	100	30	10	40	80	10	50	80	40
15	100	95	95	80	95	80	40	90	80	40	100	80	20
16	80	80	70	10	0	0	0	90	80	10	100	0	20

x Bedømmelsesresultater - % bekæmpelse med 22,5 kg/ha før og efter planternes fremkomst

Forbindelserne ifølge opfindelsen anvendes som herbicider før og efter planternes fremkomst af jorden og påføres på forskellige måder i forskellige koncentrationer. I praksis sammensættes forbindelserne med en indifferent bærer under anvendelse af velkendte metoder, således at de gøres egnede til påføring som støvepræparater, sprøjtemidler eller jordgennemvædningsmidler og lignende på den måde og i den form, som er nødvendig. Blandingerne kan dispergeres i vand ved hjælp af et befugtningsmiddel, eller de kan anvendes i organiske flydende præparater, olie og vand, vand-i-olie-emulsioner, med eller uden tilsætning af befugtningsmidler, dispergeringsmidler eller emulgeringsmidler. En herbicidts effektive mængde afhænger af karakteren af frøene eller planterne, som skal bekæmpes, og den påførte mængde varierer fra 0,11 til ca. 55 kg/ha. Koncentrationen af en forbindelse ifølge opfindelsen, der udgør en effektiv mængde ved den bedste administrationsmåde, bestemmes let af en fagmand.

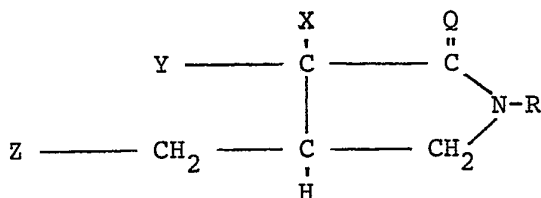
De fytotoksiske midler, hvori anvendes en herbicidts effektiv mængde af forbindelsen, der er beskrevet i det foregående, påføres på planterne på sædvanlig måde. Fremgangsmåder til selektiv dræbning eller bekæmpelse af uønskede planter består i at påføre på mindst én af (a) disse ukrudtsplanter og (b) deres voksested, d.v.s. det område, der skal beskyttes, en herbicidts effektiv eller giftig mængde af den pågældende aktive forbindelse alene eller sammen med et bærestof eller tilsætningsstof. Støvepræparaterne og de væskeformede præparater kan således påføres på planten ved anvendelse af pulverstøvere, mekaniske og håndbetjente sprøjteapparater og støveapparater. Midlerne kan også tilføres fra flyvemaskiner som et pudder eller en sprøjtevæske, fordi de er effektive i meget lave doser. For at modificere eller bekæmpe væksten af spirende frø eller fremspirende frøplanter påføres som et typisk eksempel støvepræparater eller væskeformede præparater på jorden på sædvanlige måder og fordeles i jorden til en dybde på mindst 1,2 cm under jordoverfladen. Det er ikke nødvendigt, at de fytotoksiske midler blandes med jordpartiklerne, og disse midler kan blot påføres ved sprøjtning eller sprinkling på jordens overflade. De fytotoksiske midler kan også påføres ved tilsætning til overrislingsvand, som føres til den mark, der behandles. Denne påføringsmåde muliggør, at midlerne gennemtrænger jorden, når vandet absorberes deri. Støvepræparater, kornede præparater eller flydende præparater, der påføres på jordens overflade, kan fordeles under jordens overflade på sædvanlige måder, såsom med tallerken-

harve, agerslæber eller ved blandeoperationer.

De fytotoksiske midler kan også indeholde andre tilsætninger, f.eks. gødningsstoffer, pesticider og lignende, anvendt som tilsætninger eller i kombination med enhver af de ovenfor beskrevne tilsætninger. Andre fytotoksiske forbindelser, der er nyttige i kombination med de ovenfor beskrevne forbindelser, indbefatter f.eks. 2,4-diklorfenoxyyeddikesyre, 2,4,5-triklorfenoxyyeddikesyre, 2-metyl-4-klorfenoxyyeddikesyre og deres salte, estere og amider deraf, triazinderivater, såsom 2,4-bis-(3-metoxypropylamino)-6-metyltio-s-triazin, 2-klor-4-ætylamino-6-isopropylamino-s-triazin og 2-ætylamino-4-isopropylamino-6-metylmerkaptos-triazin, urinstofderivater, såsom 3-(3,4-diklorfenyl)-1,1-dimetylurinstof og acetamider, såsom N,N-diallyl- α -kloracetamid, N-(α -kloracetyl)-hexametylenimin og N,N-diætyl- α -bromacetamid og lignende, benzosyrer, såsom 3-amino-2,5-diklorbenzoesyre og tiokarbamater, såsom S-propyldipropyltiokarbamat, S-ætyldipropyltiokarbamat, S-ætylhexahydro-1H-azepin-1-thiocarboxylat og lignende. Gødningsstoffer, der er nyttige i kombination med de aktive bestanddele, er f.eks. ammoniumnitrat, urinstof og superfosfat. Andre nyttige tilsætninger indbefatter materialer, hvori planteorganismer danner rod og vokser, såsom kompost, staldgødning, humus, sand og lignende.

P a t e n t k r a v .

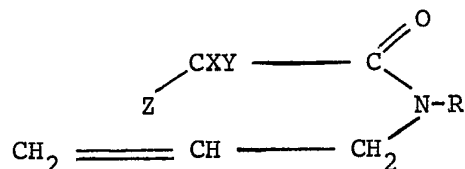
1. N-substituerede halogen-2-pyrrolidinoner til anvendelse i herbicider, k e n d e t e g n e t ved, at de har den almene formel



hvor Q er oxygen eller svovl, R er alkyl med 1-6 carbonatomer, alkenyl med 3-6 carbonatomer, halogenalkyl med 1-6 carbonatomer, cykloalkyl med 3-7 carbonatomer, cykloalkylalkyl med 4-8 carbonatomer, benzyl og klorbenzyl, X er hydrogen eller klor, Y er klor eller brom, og Z er klor eller brom, forudsat at når R er alkyl, er Y og Z begge

klor eller brom, og forudsat at når R er cyklohexyl, er X ikke klor.

2. Fremgangsmåde til fremstilling af N-substituerede halogen-2-pyrrolidinoner ifølge krav 1, kendetegnet ved omlejring af et N-alkenylhalogenacylamid af formlen



hvor R, X, Y og Z har den i krav 1 nævnte betydning, i nærværelse af en katalytisk mængde ferroion ved en temperatur mellem ca. 50°C og ca. 190°C og udvinding af det fremkomne produkt.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, kendetegnet ved, at ferroionkatalysatoren er valgt blandt ferroklorid, ferrobromid, metallisk jern, ferrocen og ferroacetylacetonat, og at reaktionen udføres i nærværelse af et højt kogende opløsningsmiddel.

Fremdragne publikationer:

DK ansøgning nr. 2490/70.