(19) DANMARK

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 148325 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 2876/79

(22) Indleveringsdag: 09 jul 1979

(41) Alm. tilgængelig: 11 jan 1980

(44) Fremlagt: 10 jun 1985

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: 10 jul 1978 US 922920

(51) Int.Cl.⁴: C 07 F 9/40
A 01 N 57/22

(71) Ansøger: *MONSANTO COMPANY; St. Louis, US.

(72) Opfinder: John Edward *Franz; US, Robert John *Kaufman, US.

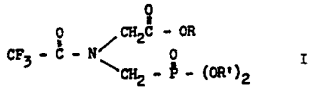
(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman–Bang & Boutard

(54) N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycin-derivater, herbicid blanding og fremgangsmåde til bekæmpelse af uønsket plantevækst.

(57) Sammendrag:

2876-79

Esterderivater af N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycin med formlen



I

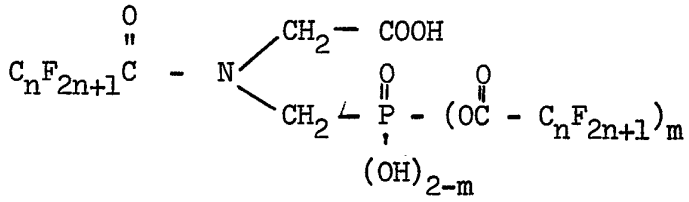
hvor R er alkyl med 1 til 10 carbonatomer eller phenyl og R' er allyl, naphthyl, eventuelt med halogen, cyano, nitro eller trifluormethyl ringsubstitueret benzyl eller eventuelt med halogen, cyano, nitro eller trifluormethyl substitueret phenyl, fremstilles ved omsætning af et esterdichlorid af N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycin med en hydroxyforbindelse med formlen R^1OH.

Esterderivaterne I har udmærket herbicid aktivitet.

DK 148325 B

Opfindelsen angår hidtil ukendte N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycinderivater, en herbicid blanding, der indeholder disse, og en fremgangsmåde til bekæmpelse af uønsket plantevækst. N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycinderivaterne omfatter især esterderivater af N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycin, hvori de grupper, der er bundet til phosphoratomet, er forskellige fra den gruppe, der er knyttet til carboxylgruppen.

I henhold til USA patent nr. 3 970 695 fremstilles N-perfluoracyl-N-phosphonomethylglyciner med formlen



hvori n er et helt tal fra 1 til 4 og m er 1 eller 0, ved at omsætte et perfluoralkansyreanhydrid med N-phosphonomethylglycin i nærværelse af en perfluoralkansyre til dannelse af en forbindelse med en formel, hvori m er 1, hvorpå der hydrolyseres til dannelse af en forbindelse, hvori m er 0. Det er vist, at disse forbindelser har herbicid virkning efter spiringen.

N-phosphonomethylglycin, dets salte, amider, estere og andre derivater er beskrevet i USA patent nr. 3 799 758, og det er vist, at de er efterspiringsherbicider. Andre derivater af N-phosphonomethylglycin, herunder N-acetylderivater, og den plantevækstregulerende brug deraf er beskrevet i USA patent nr. 3 853 530. Fremstillingen af triestere af N-phosphonomethylglycin er beskrevet i USA patent nr. 4 053 505 og 3 835 000 og i belgisk patent nr. 849 907.

Esterderivater af N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycin, hvor estergrupperne ved phosphor- og carboxylgruppen alle er

ens og er alkylgrupper, er beskrevet af Rueppel et al. i Biomedical Mass Spectrometry, bind 3 (1976), side 28-31. Således fremstilledes n-butylesterne ved at fremstille N-trifluoracetyl-derivatet fra USA patent nr. 3 970 695 og ved derpå at omsætte det med diazobutan i n-butanol. Disse forbindelser har en relativt svag herbicid virkning.

Det er opfindelsens formål at tilvejebringe nye N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycinderivater, der har bedre herbicid aktivitet end de kendte N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycinderivater.

De nye N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycinderivater ifølge opfindelsen er ejendommelige ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne. Det har overraskende vist sig, at de nye N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycinderivater ifølge opfindelsen udviser en bedre herbicid aktivitet end de kendte N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylderivater.

Man kender ganske vist som før anført fra USA patent nr. 3 970 695 og fra Biomedical Mass Spectrometry, bind 3 (1976), side 28-31,N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycinderivater, der har herbicid aktivitet, men ingen af disse kendte N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycinderivater har så god herbicid aktivitet som N-triacetyl-N-phosphonomethylglycinderivaterne ifølge opfindelsen.

Den fra eksempel 1 i USA patent nr. 3 970 695 kendte forbindelse synes at repræsentere den kendte teknik, der er mest beslægtet med opfindelsen. Idet man gør brug af en dosering på 1,12 kg/ha og en observation 4 uger efter behandlingen (altså svarende til den sidste vandrette linie i tabel I i spalte 3 og 4 af USA patent nr. 3 970 695), og idet planterarterne er som defineret senere under eksempel 12, kan man opstille følgende sammenligning mellem

den med opfindelsen nærmest beslægtede, kendte teknik (benævnt "kendt" i nedenstående skema) og opfindelsen repræsenteret ved den i eksempel 4 omhandlede forbindelse (benævnt "eks. 4" i nedenstående skema).

Plantearter

	B	C	D	E	F	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
(kendt)	1	1	1	2	-	2	2	0	2	1	0	1	1	0	2	3
(eks. 4)	2	1	2	1	3	3	3	1	2	1	1	2	1	4	3	3

Det kan udledes af ovenstående skema, at forbindelserne ifølge opfindelsen udviser en mindst ligeså god herbicid aktivitet som den kendte forbindelse, og i det fleste tilfælde en afgørende bedre herbicid aktivitet.

En særlig foretrukken udførelsesform for N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycinderivaterne ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 2 angivne. Herved opnås nye forbindelser med en særligt udpræget herbicid aktivitet.

Opfindelsen omfatter tillige en herbicid blanding, og denne er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 3 angivne.

En særlig foretrukken udførelsesform for den herbicide blanding ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 4 angivne. Herved opnås en herbicid blanding med en særligt udpræget herbicid aktivitet.

Opfindelsen omfatter tillige en fremgangsmåde til bekæmpelse af uønsket plantevækst, og denne er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 5 angivne.

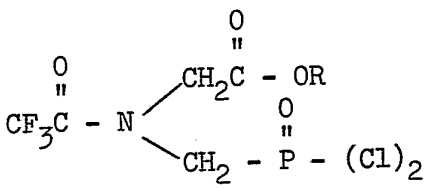
En særlig foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 6 angivne. Herved opnås en særlig effektiv bekæmpelse af den uønskede plantevækst.

Betegnelsen "halogen" omfatter her chlor, brom, iod og fluor. Fortrinsvis er halogengrupperne chlor eller fluor.

Illustrerende eksempler på de grupper, hvor R' repræsenterer monosubstituerede phenylgrupper, hvori substituenten foreligger i ortho-, meta- eller para-position, er f.eks. chlorphenyl, bromphenyl, fluorphenyl, cyanophenyl, nitrophenyl og trifluorphenyl, og disubstituerede phenylgrupper, hvori substituenterne er ens eller forskellige og forefindes på 2-, 3-, 4-, 5- eller 6-positionerne af phenylgruppen, er f.eks. dichlorphenyl, dibromphenyl, chlorcyanophenyl, dicyanophenyl, dinitrophenyl, bromnitrophenyl og chlortrifluormethylphenyl.

Illustrerende eksempler på de alkylgrupper, der er repræsenteret ved R, er f.eks. methyl, ethyl, propyl, hexyl, decyl og deres isomere. Fortrinsvis er R en alkylgruppe med fra 1 til 4 carbonatomer.

De nye forbindelser ifølge opfindelsen kan fremstilles ved at omsætte et esterdichlorid af N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycin med formlen



(II),

hvor R er som defineret i krav 1, med en phenol med formlen

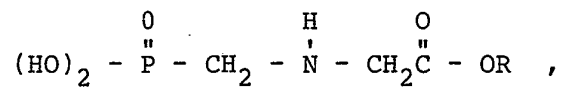
$$R' - O - H \ ,$$

hvor R' er som defineret i krav 1, i et organisk opløsningsmiddel og i nærværelse af en som hydrogenchloridacceptor tjenende tertiær amin under i det væsentlige vandfrie betingelser ved en temperatur på mellem ca. 10°C og ca. 50°C, fortrinsvis ved stuetemperatur.

Ved fremstillingen af forbindelserne ifølge opfindelsen under anvendelse af den ovenfor angivne reaktion anvender man fortrinsvis den som hydrogenchloridacceptor tjenende tertiære amin i støkiometrisk overskud for at sikre, at reaktionen løber til ende. Ved betegnelsen "som hydrogenchloridacceptor tjenende, tertiær amin" forstås her tertiære alkylaminer, såsom trimethylamin, triethylamin, tributylamin eller trihexylamin, samt heteroaromatiske, tertiære aminer, såsom pyridin eller quinolin.

Forholdet mellem reaktanterne kan variere over brede intervaller. Sagkyndige vil naturligvis forstå, at hvert chloratom i N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycin-dichloridet vil reagere med et mol phenol (R'-O-H), og at man derfor vil anvende reaktanterne i ækvivalente mængder. Når man anvender en flygtig phenol, er det undertiden ønskeligt at anvende et overskud af phenolen. I andre tilfælde foretrækker man undertiden at anvende et lille overskud af esterdichlorid for lettere at kunne udvinde produktet.

Esterdichloriderne med formel II, der anvendes som reaktant ved fremstilling af forbindelserne ifølge opfindelsen, kan fremstilles ved at omsætte en ester af N-phosphonomethylglycin med formlen



hvor R har den i krav 1 angivne betydning, med trifluoreddikesyreanhydrid ved temperaturer fra ca. 10 °C til ca. 35 °C, ved at fjerne eventuelt overskud af anhydrid og ved derpå at behandle reaktionsproduktet med overskud af thio-

nylchlorid under tilbagesvaling. Overskuddet af thionylchlorid fjernes under vacuum for at frembringe dichloriderne med formel II.

De følgende eksempler skal tjene til at påvise, hvorledes man kan fremstille specifikke forbindelser, der ligger indenfor opfindelsens omfang, samt disse forbindelsers anvendelse som herbicider.

EKSEMPEL 1

En opløsning af N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)-glycinchlorid (1,6 g, 0,005 mol) i ether (20 ml) blev tilsat til en omrørt opløsning af phenol (11,6 g, 0,017 mol) og triethylamin (1,72 g, 0,017 mol) i 40 ml ether. Blandingen blev holdt under omrøring i 1 time ved 20 °C og derpå filtreret. Filtratet blev koncentreret i vacuum til en orange olie, der blev extraheret med kogende petroleumether. Ved koncentrering af petroleumether-extrakten fremkom phenyl-N-trifluoracetyl-N-(diphenoxyphosphonomethyl)glycinat (2,3 g) som en gul olie. En analytisk prøve fremkommet ved chromatografi på florasil viste, at phenyl-N-trifluoracetyl-N-(diphenoxyphosphonomethyl)glycinat forelå som et fast stof ved 166 - 174 °C under dekomposition.

Analyse beregnet: C 55,99; H 3,88; N 2,84; F 11,55
fundet : C 56,23; H 4,01; N 2,92; F 11,81.

EKSEMPEL 2

En opløsning af ethyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (1,65 g, 0,005 mol) i 20 ml ether blev dråbevis tilsat til en opløsning af phenol (0,95 g, 0,010 mol) og triethylamin (1,05 g, 0,010 mol) i 30 ml ether. Reaktionsblandingen blev holdt under omrøring i 1 time og derpå filtreret.

Ved koncentrering af filtratet i vacuum fremkom en olie, der blev extraheret med kogende petroleumsether. Ved koncentrering af petroleumsether-extrakten fremkom ethyl-N-trifluorace-

tyl-N-(diphenoxyphosphonomethyl)glycinat (2,2 g), som et meget lysegult, fast stof, der krystalliserede ved henstand, smp. 59,5 - 63,5 °C.

EKSEMPEL 3

En opløsning af ethyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (4,95 g, 0,015 mol) i tør ether (150 ml) blev dråbevis og under god omrøring tilsat til en opløsning af m-chlorphenol (3,9 g, 0,03 mol) og triethylamin (3,03 g, 0,03 mol) i tør ether (75 ml). Reaktionen blev omrørt ved stuetemperatur i 48 timer og derpå filtreret for at fjerne triethylamin-hydrochlorid. Filtratet blev koncentreret i vacuum, og remanensen blev extraheret med kogende petroleumether. Petroleumetheropløsningen blev koncentreret i vacuum til dannelse af ethyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(m-chlorphenoxy)-phosphonomethyl)glycinat som en lysegul olie. Ved kortbanet destillation (herved forstås en kortvarig afdestillation af flygtige stoffer under anvendelse af moderate temperaturer og tryk, hvorved dekomposition minimeres) ved 50 °C/0,5 mm Hg fjernedes en lille mængde af ikke omsat phenol, og der fremkom rent ethyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(m-chlorphenoxy)phosphonomethyl)glycinat, N_D^{22} = 1,5178.

Analyse beregnet: C 44,38; H 3,33; N 2,72; P 6,02
fundet : C 44,34; H 3,35; N 2,73; P 5,92.

EKSEMPEL 4

En opløsning af ethyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (4,95 g, 0,015 mol) i ether (100 ml) blev dråbevis under god omrøring tilsat til en opløsning af m-cyanophenol (3,57 g, 0,03 mol) og triethylamin (3,03 g, 0,03 mol) i tør ether (50 ml). Reaktionsblandingen blev omrørt ved stuetemperatur i adskillige timer og derpå filtreret. Filtratet blev vasket med en 5% opløsning af natriumhydroxid, tørret over magnesiumsulfat og koncentreret i

vacuum til dannelse af ethyl-N-trifluoracetyl-N-(bis-(m-cyanophenoxy)phosphonomethyl)glycinat (3,4 g) som en gul gummi, N_D^{22} = 1,5185.

EKSEMPEL 5

En opløsning af ethyl-N-trifluoracetyl-N-dichlorphosphonomethyl-glycinat (3,3 g, 0,01 mol) i tør ether (100 ml) blev dråbevis tilsat til en opløsning af m-trifluormethylphenol (3,25 g, 0,02 mol) og triethylamin (2,02 g, 0,02 mol) i ether (50 ml). Opløsningen blev omrørt natten over ved stuetemperatur og derpå filtreret. Filtratet blev vasket med 5% natriumhydroxid-opløsning, tørret over magnesiumsulfat og koncentreret til dannelse af ethyl-trifluoracetyl-N-(bis-(m-trifluormethylphenoxy)phosphonomethyl)-glycinat som en olie, (2,1 g), N_D^{22} = 1,4584.

EKSEMPEL 6

En opløsning af ethyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (5,28 g, 0,016 mol) i tør ether (80 ml) blev tilsat til en opløsning af m-nitrophenol (4,45 g, 0,032 mol) og triethylamin (3,23 g, 0,032 mol) i tør ether (100 ml). Den resulterende blanding blev omrørt i 2,5 timer og derpå filtreret, og filtratet blev koncentreret i vacuum. Den residuale olie blev optaget i ether og bundfældet med petroleumether til dannelse af ethyl-N-trifluoracetyl-N-(bis-(m-nitrophenoxy)phosphonomethyl)glycinat som et glasagtigt stof (8,5 g), $N_D^{22,6}$ = 1,5278.

Analyse beregnet: C 42,63; H 3,20; N 7,85; P 5,79
fundet : C 42,49; H 3,38; N 7,83; P 5,71.

EKSEMPEL 7

En opløsning af n-decyl-N-trifluoracetyl-N-dichlorphosphonomethyl)glycinat (4,42 g, 0,01 mol) i ether (100 ml) blev

behandlet med en opløsning af 2,4-dichlorphenol (3,26 g, 0,02 mol) og triethylamin (2,02 g, 0,02 mol) i ether (50 ml). Den resulterende blanding blev omrørt natten over og derpå filtreret. Filtratet blev koncentreret i vacuum til dannelse af 6,9 g n-decyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(2,4-dichlorphenoxy)phosphonomethyl)glycinat som en gul gummi, $N_D^{26,6} = 1,5083$.

Analyse beregnet: C 46,64; H 4,49; N 2,01
fundet : C 46,54; H 4,75; N 2,21.

EKSEMPEL 8

Den herbicide aktivitet efter spiringen af de forskellige forbindelser ifølge opfindelsen demonstreres ved drivhusforsøg på følgende måde. En god kvalitet af overfladejord indføres i aluminiumskåle med huller i bunden, og den komprimeres til en dybde af 0,95 til 1,27 cm fra toppen af skålen. Et forudbestemt antal frø af hver af en række etkimbladede og tokimbladede, etårige plantearter og/eller vegetative formeringsorganer for de flerårige plantearter indføres i jorden og presses ind i jordoverfladen. Frøene og/eller de vegetative formeringsorganer dækkes med jord og nivelleres. Skålene anbringes derpå på en sandbænk i drivhuset og vandes nedefra efter behov. Efter at planterne har nået den ønskede alder (to til tre uger) overfører man individuelt hver skål med undtagelse af kontrolskålene til et sprøjtekammer, hvor der sprøjtes ved hjælp af en forstøver, der arbejder under et positivt lufttryk på ca. 1,46 kg/cm^2 absolut. Forstøveren indeholder 6 ml af en opløsning eller suspension af det aktive stof og en mængde af som emulgeringsmiddel tjenende cyclohexanon, således at sprøjteopløsningen eller -suspensionen indeholder ca. 0,4 vægt-% af emulgeringsmidlet. Sprøjteopløsningen eller -suspensionen indeholder en tilstrækkelig mængde af det stof, der skal undersøges til, at der fremkommer påføringsintensiteter svarende til dem, der er vist i tabellerne. Sprøjteopløsningen fremstilles ved at udtage en aliquot

del af en 1,0 vægt-% stamopløsning eller -suspension af det stof, der skal undersøges, i et organisk opløsningsmiddel, såsom acetone eller tetrahydrofuran, eller i vand. Det anvendte emulgeringsmiddel er en blanding omfattende 35 vægt-% butylamindodecylbenzensulfonat og 65 vægt-% af et tallolie-ethylenoxid-kondensat med ca. 11 mol ethylenoxid pr. mol tallolie. Skålene bringes tilbage til drivhuset og vandes som før, og beskadigelsen af planterne i sammenligning med kontrolplanterne iagttages ca. to og fire uger efter, som angivet i tabellerne under WAT (weeks after treatment, dvs. uger efter behandling), og resultaterne bliver registreret. I visse tilfælde udelades observationerne efter fire ugers forløb.

Det index for den herbicide aktivitet efter spiringen, som anvendes i tabel I og II, er som følger.

Planterespons	Index
0 - 24% skadevirkning	0
25 - 49% skadevirkning	1
50 - 74% skadevirkning	2
75 - 99% skadevirkning	3
100% skadevirkning	4

De plantearter, der anvendes ved disse forsøg, identificeres ved bogstaver i henhold til følgende oversigt:

A - Agertidsel
B - Brodfrø
C - Fløjlsblad
D - Ipomoea
E - Hvidmelet gåsefod
F - Smartweed
G - Gul Nutsedge*
H - Kvikgræs
I - Sorghum halapense*(ukrudt)
J - Taghejre
K - Hanespore
L - Sojabønne
M - Sukkerroe
N - Hvede
O - Ris
P - Sorghum (Kulturplante)
Q - Vild boghvede
R - Hamp Sesbania
S - Panicum spp
T - Fingeraks

* -- Etableret på basis af vegetative formeringsorganer

TABEL I

Forbindelse fra eks. nr.	WAT	kg ha	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	4	11,2	1	-	1	2	3	1	2	3	3	1	3
1	4	4,48	1	-	1	2	2	0	1	1	1	0	2
2	4	11,2	3	-	4	4	4	4	2	4	3	4	4
2	4	4,48	2	-	2	3	4	3	2	2	3	2	3
3	4	11,2	1	3	3	3	3	4	2	4	2	2	4
3	4	5,6	1	3	2	2	3	3	2	3	1	1	3
4	4	11,2	1	3	2	3	4	1	2	2	2	2	3
4	4	5,6	1	3	2	3	3	2	2	2	2	2	4
5	4	11,2	1	3	2	2	4	0	2	1	1	1	3
5	4	5,6	1	2	1	2	4	1	1	1	0	1	3
6	4	11,2	3	3	1	3	4	1	3	3	4	2	3
6	4	5,6	1	2	1	2	4	4	3	3	3	3	4
7	2	11,2	0	0	0	0	-	1	0	0	0	0	0

148325

Tabel II

Forbindelse fra eks. nr.	WAT	kg ha	Plantearter															
			L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T
1	4	4,48	2	1	2	1	3	2	0	2	0	2	2	1	3	3	2	3
2	4	4,48	3	3	2	2	3	-	1	3	2	2	2	2	3	4	3	3
2	4	1,12	1	0	2	1	2	2	0	2	1	1	1	2	2	2	2	3
2	4	0,224	1	0	1	0	0	1	0	2	0	1	0	0	0	0	0	2
3	4	5,6	2	1	2	2	2	2	1	2	3	4	2	-	1	3	3	3
3	4	1,12	1	1	1	1	1	1	0	1	2	2	1	-	0	2	2	3
4	4	5,6	3	1	3	3	2	3	1	3	2	4	3	2	2	4	4	4
4	4	1,12	1	2	1	1	2	2	1	2	4	1	3	1	3	3	3	3
5	4	5,6	3	1	2	1	2	2	0	1	3	1	0	1	2	1	2	2
6	4	5,6	3	4	4	4	4	3	2	2	2	4	2	3	4	4	3	4
6	4	1,12	1	1	2	2	2	2	0	1	1	1	2	1	1	1	1	4

148325

EKSEMPEL 9

Den herbicide aktivitet før spiringen af forskellige forbindelser ifølge opfindelsen påvises på følgende måde.

En god kvalitet af overfladejord anbringes i aluminiumskåle og komprimeres til en dybde af 0,95 til 1,27 cm fra toppen af hver skål. Et forudbestemt antal frø eller vegetative formeringsorganer af hver af adskillige plantearter anbringes på toppen af jorden i hver skål, og derpå presses den ned. Herbicide blandinger, der fremstilles som i det foregående eksempel, påføres ved blanding med eller inkorporering i det øvre jordlag.

Ved denne metode vejer man den jord, der kræves til at dække frøene og formeringsorganerne, og de blandes med en herbicid blanding, der indeholder en kendt mængde af den aktive bestanddel (forbindelsen ifølge opfindelsen). Skålene bliver derpå fyldt med blandingen og nivelleret. Man gennemfører vanding ved at lade jorden i skålene absorbere fugtighed gennem åbninger i skålenes bunde. Skålene, der indeholder frø og formeringsorganer, anbringes på en våd sandbænk og holdes der i ca. 2 uger under sædvanlige betingelser hvad angår sollys og vanding. Ved afslutningen af denne periode noterer man antallet af fremspirede planter af hvert art, og der sammenlignes med en ubehandlet blindprøve. De pågældende data fremgår af den følgende tabel.

Det index for den herbicide aktivitet før spiringen, der anvendes i det følgende, angiver en gennemsnitlig procentisk beskadigelse i forhold til ubeskadigede planter af hvert art på følgende måde:

Procentisk beskadigelse	Index
0 - 24% beskadigelse	0
25 - 49% beskadigelse	1
50 - 74% beskadigelse	2
75 - 100% beskadigelse	3

Plantearter i tabellen er identificeret ved de samme kodebogstaver som anvendt i det foregående eksempel.

Tabel III

Forbindelse fra eks. nr.	WAT	kg ha	Plantearter A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
2	4	11,2	3	0	0	1	3	0	0	1	0	1	0
3	2	11,2	3	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0
4	2	11,2	3	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
5	2	11,2	3	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0
6	2	11,2	1	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0
7	2	11,2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0

På basis af de forsøgsresultater, der er præsenteret i tabel I og II, kan det ses, at den herbicide aktivitet efter spiringen af forbindelserne for størstedelens vedkommende er af en general natur. I visse specifikke tilfælde er der dog påvist en vis selektivitet. I denne henseende bør det tages i betragtning, at hver individuel art, der er udvalgt til de ovenfor angivne forsøg, er et repræsentativt medlem af en anerkendt familie af plantearter.

Af tabel III fremgår det, at den herbicide aktivitet før spiringen udviste en vis grad af selektivitet.

De herbicide blandinger ifølge opfindelsen, der omfatter koncentrater, der kræver fortynding før påføring på planterne, indeholder mellem 5 og 95 vægtdele af i det mindste en forbindelse ifølge opfindelsen og mellem 5 og 95 vægtdele af et adjuvans i flydende eller fast form, f.eks. fra ca. 0,25 til 25 vægtdele befugtningsmiddel, fra ca. 0,25 til 25 vægtdele af et dispergeringsmiddel og fra 4,5 til 94,5 vægtdele indifferent, flydende strækkemiddel, f.eks. vand, acetone eller tetrahydrofuran, hvorved alle dele er på vægtbasis af den totale blanding. Fortrinsvis indeholder blandingerne ifølge opfindelsen mellem

5 og 75 vægtdele af i det mindste en forbindelse ifølge opfindelsen, sammen med adjuvanserne. Når det er nødvendigt, kan mellem ca. 0,1 og 2,0 vægtdele af det indifferente, flydende strækkemiddel erstattes af en korrosionsinhibitor eller et skumdæmpningsmiddel eller begge. Blandingerne fremstilles ved at blande den aktive bestanddel med et adjuvans, herunder fortyndingsmidler, strækkemidler, bærere og konditioneringsmidler, til tilvejebringelse af blandinger i form af findelte, partikelformede, faste stoffer, tabletter, opløsninger, dispersioner eller emulsioner. Den aktive bestanddel kan således anvendes med et adjuvans, såsom et findelt, fast stof, en væske af organisk oprindelse, vand, et befugtningsmiddel, et dispergeringsmiddel, et emulgeringsmiddel eller enhver passende kombination deraf.

De herbicide blandinger ifølge opfindelsen, især væsker og opløselige pulvere, indeholder fortrinsvis som konditioneringsmiddel et eller flere overfladeaktive midler i mængder, der er tilstrækkelige til at gøre en given blanding let dispergerbar i vand eller i olie. Inkorporeringen af et overfladeaktivt middel i blandingerne forbedrer i høj grad effektiviteten deraf. Betegnelsen "overfladeaktivt middel" skal her omfatte befugtningsmidler, dispergeringsmidler, suspenderingsmidler og emulgeringsmidler. Man kan med lige stor lethed anvende anioniske, kationiske og ikke ioniske midler.

Foretrukne befugtningsmidler er alkylbenzen- og alkyl-naphthalensulfonater, sulfaterede fedtalkoholer, -aminer eller syreamider, langkædede, sure estere af natriumisothionat, estere af natriumsulfosuccinat, sulfaterede eller sulfonerede fedtsyreestere, jordoliesulfonater, sulfonerede, vegetabilske olier, polyoxyethylen-derivater af phenoler og alkylphenoler (især isooctylphenol og nonylphenol) og polyoxyethylen-derivater af de højere mono-fedtsyreestere af hexitolanhydrider (f.eks. sorbitan). Foretrukne dispergeringsmidler er methylcellulose, polyvinylalkohol, natriumlignin-sulfonater, polymere alkyl-naphthalensulfonater, natriumnaphthalensulfonat, polymethylen-bis-

naphthalensulfonat og natrium-N-methyl-N-(langlædet syre)-taurater.

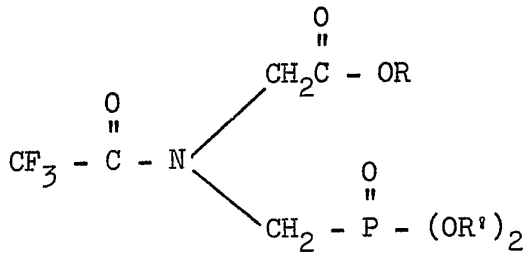
Når man arbejder i henhold til den foreliggende opfindelse, påfører man effektive mængder af forbindelserne eller blandingerne ifølge opfindelsen på planterne, eller på den jord, hvori planterne foreligger, eller de inkorporeres i akvatiske medier på enhver hensigtsmæssig måde. Påføringen af flydende og partikelformede, faste blandinger på planter eller jord kan gennemføres under anvendelse af konventionelle metoder, f.eks. pudringsapparater med energitilførsel, bomsprøjter, manuelle sprøjter og sprøjteforstøvere. Blandingerne kan også påføres fra fly som et pudder eller en sprøjtevæske, på grund af deres effektivitet ved lave doseringer. Påføringen af herbicide blandinger på akvatiske planter gennemføres sædvanligvis ved tilsætning af blandingerne til de akvatiske medier på det område, hvor man ønsker bekæmpelse af de akvatiske planter.

Påføringen af en effektiv mængde af forbindelserne eller blandingerne ifølge opfindelsen på planten er væsentlig og kritisk for udøvelsen af opfindelsen. Den nøjagtige mængde af aktiv bestanddel, som skal anvendes, afhænger af den reaktion, som ønskes i planten, samt af sådanne andre faktorer som plantearten og dens udviklingsstadium, samt mængden af nedbør i form af regn samt af den specifikt anvendte glycin. Ved bladbehandling med henblik på bekæmpelse af vegetativ vækst påføres de aktive bestanddele i mængder mellem ca. 0,112 kg/ha og ca. 22,4 kg/ha eller derover. Ved behandling før spiringen kan påføringsintensiteten ligge mellem 0,56 kg/ha og ca. 22,4 kg/ha eller derover. Ved påføring til bekæmpelse af akvatiske planter påføres de aktive bestanddele i mængder mellem ca. 0,01 ppm og ca. 1000 ppm, baseret på det akvatiske medium. En effektiv mængde til phytotoxisk eller herbicid påvirkning er den mængde, der er nødvendig til total eller selektiv bekæmpelse, nemlig en phytotoxisk eller herbicid mængde. Det antages, at en sagkyndig på området let på basis af den lære,

der fremgår af beskrivelsen, herunder eksemplerne, kan bestemme den approximative påføringsintensitet.

P a t e n t k r a v :

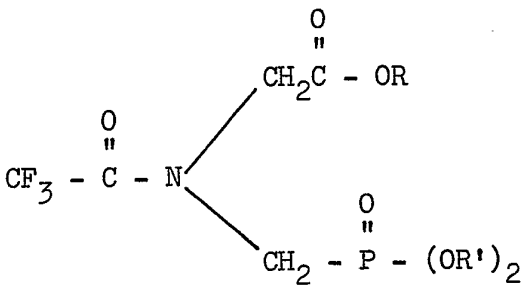
1. N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycinderivater, k e n d e t e g n e t ved, at de har formlen



hvor R er en alkylgruppe med fra 1 til 10 carbonatomer, en cyclohexylgruppe eller en phenylgruppe og R' er phenyl eller phenyl, der er substitueret med en eller to grupper valgt blandt halogen, cyano, nitro eller trifluormethyl.

2. N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycinderivat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det er ethyl-N-trifluoracetyl-N-(diphenoxyphosphonomethyl)glycinat eller ethyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(m-nitrophenoxy)phosphonomethyl)glycinat.

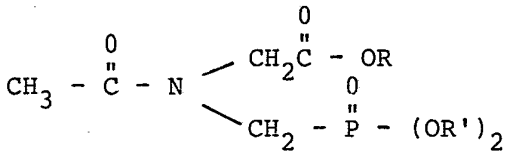
3. Herbicid blanding, k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder et inert adjuvans og en forbindelse med formlen



hvor R og R' har de i krav 1 angivne betydninger.

4. Herbicid blanding ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at forbindelsen er ethyl-N-trifluoracetyl-N-(diphenoxy-phosphonomethyl)glycinat eller ethyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(m-nitrophenoxy)phosphonomethyl)glycinat.

5. Fremgangsmåde til bekæmpelse af uønsket plantevækst, k e n d e t e g n e t ved, at man bringer plantevæksten eller plantevækstmediet i kontakt med en i herbicid henseende effektiv mængde af en forbindelse med formlen



hvor R og R' har de i krav 1 angivne betydninger.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at forbindelsen er ethyl-N-trifluoracetyl-N-(diphenoxyphosphonomethyl)glycinat eller ethyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(m-nitrophenoxy)phosphonomethyl)glycinat.

Fremdragne publikationer:

US patenter nr. 3799758, 3970695, 4053505
BE patent nr. 849907
Biomedical Mass Spectrometry, bind 3 (1976), side 28-31.

Langkjær København