



Patentdirektoratet
TAASTRUP

- (21) Patentansøgning nr.: 0757/89
 (22) Indleveringsdag: 17 feb 1989
 (24) Lebedag: 16 jun 1988
 (41) Alm. tilgængelig: 17 feb 1989
 (44) Fremlagt: 12 okt 1992
 (86) International ansøgning nr.: PCT/CH88/00107
 (86) International indleveringsdag: 16 jun 1988
 (85) Videreførelsesdag: 17 feb 1989
 (30) Prioritet: 19 jun 1987 CH 2320/87 17 sep 1987 CH 3580/87
 (71) Ansøger: *Ciba-Geigy AG; Klybeckstrasse 141; CH-4002 Basel, CH
 (72) Opfinder: Jean *Wenger; CH, Paul *Winternitz; CH, Martin *Zeller; CH

(51) Int.Cl.5 C 07 D 239/54
 A 01 N 43/54
 C 07 D 405/12
 C 07 D 409/12
 //(C 07 D 405/12,
 C 07 D 239:00,
 C 07 D 303:00)
 (C 07 D 405/12,
 C 07 D 239:00,
 C 07 D 305:00)
 (C 07 D 405/12,
 C 07 D 239:00,
 C 07 D 307:00)
 (C 07 D 405/12,
 C 07 D 239:00,
 C 07 D 309:00)
 (C 07 D 405/12,
 C 07 D 239:00,
 C 07 D 317:00)
 (C 07 D 405/12,
 C 07 D 239:00,
 C 07 D 319:00)
 (C 07 D 409/12,
 C 07 D 239:00,
 C 07 D 331:00)
 (C 07 D 409/12,
 C 07 D 239:00,
 C 07 D 333:00)
 (C 07 D 409/12,
 C 07 D 239:00,
 C 07 D 335:00)

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor A/S

(54) 3-Phenyluraciler og enolethere og salte deraf, fremgangsmåde til fremstilling deraf, ukrudtsbekæmpelsesmiddel indeholdende disse forbindelser samt anvendelse af forbindelserne til bekæmpelse af ukrudt

(56) Fremdragne publikationer

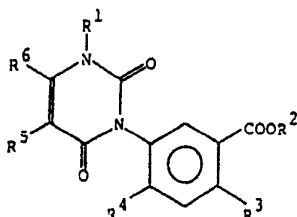
EP 195346 A2

757-89

(57) Sammendrag:

Heterocykliske forbindelser

Opfindelsen angår hidtil ukendte forbindelser med formlen



I

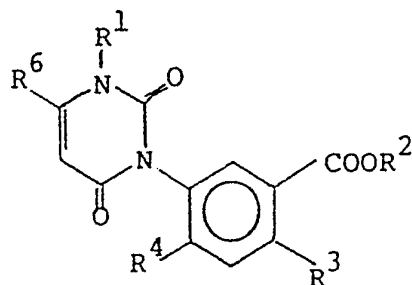
hvor R¹, R², R³, R⁴, R⁵ og R⁶ har de i nærværende beskrivelse anførte betydninger.

fortsættes

757-89

samt enolethere og salte deraf og deres fremstilling, ukrudtsbekæmpelsesmidler, der indeholder sådanne forbindelser som aktivstoffer, og anvendelsen af aktivstoffer eller midler til ukrudtsbekæmpelse. Opfindelsen angår ligeledes visse udgangsmaterialer, der har herbicid virkning, og ukrudtsbekæmpelsesmiddel, der indeholder disse

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte 3-phenyl-uraciler, som er ejendommelige ved, at de har den almene formel

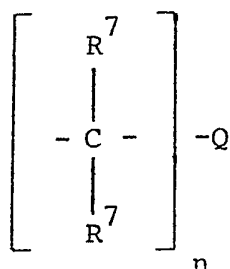


I

hvor

R^1 betegner C_{1-4} -alkyl eller C_{1-4} -halogenalkyl,

R^2 betegner en gruppe



eller også hydrogen, C_{1-8} -alkyl, C_{2-8} -alkenyl, C_{2-8} -alky-
 10 nyl eller C_{2-8} -alkoxyalkyl, når R^1 betegner halogenalkyl,
 R^3 betegner halogen,

R^4 betegner hydrogen eller halogen,

R^6 betegner C_{1-4} -alkyl eller C_{1-4} -halogenalkyl,

symbolerne R^7 betegner uafhængigt af hinanden hydrogen
 15 eller C_{1-3} -alkyl,

n betegner tallet 0, 1 eller 2,

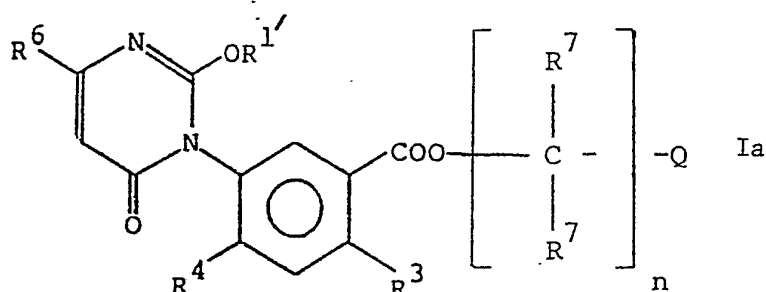
og

Q betegner en eventuelt med en eller flere C_{1-4} -alkyl-
 grupper substitueret mættet tre- til syvleddet carbo-
 20 cyklisk eller heterocyklisk gruppe, idet sidstnævnte
 har 1 eller 2 oxygenatomer eller et svovlatom og even-
 tuelt en ketofunktion i ringen,

eller

Q betegner en eventuelt med halogen, C₁₋₄-alkyl, C₁₋₄-halogenalkyl, C₁₋₄-alkoxy, nitro og/eller cyano mono- eller flere gange substitueret phenylgruppe, der yderligere kan indeholde en tilkondenseret dioxolanring, og de tilsvarende enolethere af de forbindelser med form-
 5 len I, hvor R¹ betegner C₁₋₄-alkyl, samt salte af de forbindelser med formlen I, hvor R² betegner hydrogen.

Ved de ovennævnte enolethere forstås forbindelser med
 10 formlen



hvor R³, R⁴, R⁶, R⁷, n og Q har de ovenfor anførte betydninger, og R^{1'} betegner C₁₋₄-alkyl.

Forbindelserne ifølge den foreliggende opfindelse har her-
 15 bicid virkning og egner sig som aktivstoffer i ukrudtsbe-
 kæmpelsesmidler. Opfindelsen angår også ukrudtsbekæmpel-
 sesmidler, der er ejendommelige ved, at de indeholder en
 virksom mængde af mindst én forbindelse ifølge opfin-
 delsen samt formuleringshjelpestoffer. Opfindelsen angår
 20 tillige en fremgangsmåde til fremstilling af forbindel-
 serne ifølge opfindelsen samt anvendelse af disse forbin-
 delser til ukrudtsbekæmpelse.

Det er kendt, at 3-arylluraciler har herbicid virkning.
 Sådanne forbindelser er eksempelvis beskrevet i EP
 25 195.346A2. Det har overraskende vist sig, at forbindelser
 ifølge opfindelsen har en uventet kraftig herbicid virk-
 ning i forhold til de i ovennævnte EP-skrift konkret

omtalte forbindelser, som ikke opfylder fordringerne med hensyn til virkningsstyrke. Dette illustreres nærmere i det følgende.

- 5 I den ovennævnte formel I omfatter "halogen" fluor, chlor, brom og iod. Alkyl-, alkenyl- og alkynylresterne kan være ligekædede eller forgrenede, hvilket også gælder for alkylgruppen i halogenalkyl- og alkoxygrupperne. En halogenalkylgruppe kan indeholde ét eller flere (ens eller
10 forskellige) halogenatomer.

Eksempler på grupperne Q er følgende: cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, 2-oxiranyl, 2-methyl-2-oxiranyl, 3-oxetanyl, 3-methyl-3-oxetanyl, 3-ethyl-3-oxetanyl, 2-tetrahydrofuryl, 3-tetrahydrofuryl,
15 2-tetrahydropyranyl, 3-tetrahydropyranyl, 4-tetrahydropyranyl, 3-methyl-3-thietanyl, 3-tetrahydrothienyl, 1,3-dioxolan-5-yl, 1,3-dioxan-5-yl, 1-oxo-4-tetrahydrothiopyranyl, phenyl, 1,3-benzodioxol-5-yl og 1,3-benzodioxan-6-yl.

- 20 Med salte af forbindelserne med formlen I er der især tale om alkalimetalsalte, f.eks. natrium- og kaliumsalte; jordalkalimetalsalte, f.eks. calcium- og magnesiumsalte; og ammoniumsalte, dvs. usubstituerede ammoniumsalte og mono- eller flere gange substituerede ammoniumsalte,
25 f.eks. tiethylammonium- og methylammoniumsalte samt salte med andre organiske baser, f.eks. med pyridin.

- Den mulige tilstedeværelse af mindst ét asymmetrisk carbonatom i forbindelserne med formlen I medfører, at forbindelserne kan forekomme i optisk isomere former. Da
30 der foreligger en evnetuel aliphatisk C=C-dobbeltbinding, kan der også optræde geometrisk isomeri. Formlen I skal omfatte alle disse mulige isomere former samt blandinger deraf.

En interessant gruppe af forbindelser ifølge opfindelsen består af de forbindelser med formlen I, hvor R^1 betegner C_{1-4} -alkyl, især methyl, samt enoletterne og saltene af disse forbindelser. En yderligere interessant gruppe af forbindelser ifølge opfindelsen består af de forbindelser med formlen I, hvori R^1 betegner C_{1-4} -halogenalkyl, især difluormethyl, R^2 betegner hydrogen, C_{1-8} -alkyl, C_{2-8} -alkenyl, C_{2-8} -alkynyl, C_{2-8} -alkoxyalkyl eller en gruppe $-(CR^7R^7)_n-Q$, og Q betegner enten en eventuelt med en eller flere C_{1-4} -alkylgrupper substitueret mættet tre- til syvleddet carbocyclisk eller heterocyclisk gruppe, idet sidstnævnte har et eller to oxygenatomer eller et svovl-atom i ringen, eller betegner en eventuelt med halogen, C_{1-4} -alkyl, C_{1-4} -halogenalkyl, C_{1-4} -alkoxy, nitro og/eller cyano mono- eller flere gange substitueret phenylgruppe, og saltene af disse forbindelser.

Når R^6 betegner C_{1-4} -halogenalkyl, er denne fortrinsvis trifluormethyl eller pentafluorethyl. Sædvanligvis er et eventuelt forekommende halogenatom fortrinsvis fluor, chlor eller brom.

Uafhængigt af hinanden betegner R^1 fortrinsvis ligekædet C_{1-4} -alkyl, især methyl, eller C_{1-4} -fluoralkyl, især difluormethyl; R^3 betegner fortrinsvis chlor eller brom; R^4 betegner fortrinsvis hydrogen eller fluor; R^6 betegner fortrinsvis C_{1-4} -alkyl, især methyl; hver R^7 betegner fortrinsvis hydrogen; og n betegner fortrinsvis tallet 0 eller 1.

Særligt foretrukne forbindelser med formlen I er cycloheptyl-, (tetrahydrofuran-3-yl)-, (1,3-dioxan-5-yl)-, cyclopropylmethyl-, tetrahydrofurfuryl-, (1,3-dioxolkan-4-yl)methyl-, benzyl-, (4,4-dimethyl-2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-, cyclopentyl-, (1-cyclopropylethyl)- og cyclohexylesterne af 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoe-

syre.

Yderligere eksempler på forbindelser med formlen I er
 (3-nitrobenzyl)-, (α,α -dimethylbenzyl)-, (tetrahydro-
 5 thiophen-3-yl)-, (4-cyanophenyl)- og [3,5-di(trifluor-
 methyl)-benzyl]esterne af 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-
 dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-
 forbenzoesyre smt cyclopropylmethyl-1-cyclopropylkethyl-
 cyclopentyl-, cyclohexyl-, cycloheptyl-(tetrahydrofuran-
 10 3-yl)-, (1,3-dioxan-5-yl)-, (1,3-dioxolan-4-yl)methyl-,
 benzyl- og tetrahydrofurfurylesterne af 2-chlor-5-[3,6-
 dihydro-3,4-dimethyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-
 fluorbenzoesyre.

Særligt foretrukne forbindelser med formlen I, hvor R¹
 15 betegner C₁₋₄-halogenalkyl, er:

2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-4-methyl-2,6-
 dioxo-1(2H)pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-isopropylester,

2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-4-methyl-2,6-
 dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre,

20 5-[4-ethyl-3-difluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-1(2H)-
 pyrimidinyl]-2-chlor-4-fluorbenzoesyre-isopropylester,

5-[4-ethyl-3-difluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-1(2H)-
 pyrimidinyl]-2-brom-4-fluorbenzoesyre-isopropylester,

2-brom-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-4-methyl-2,6-dioxo-
 25 1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-isopropylester,

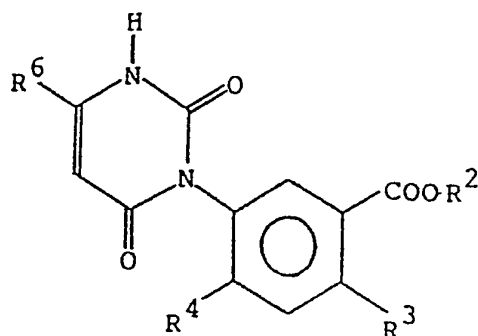
2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-4-methyl-2,6-
 dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-2-propynylester,

2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-4-methyl-2,6-di-
 oxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-methylester.

Yderligere repræsentanter for forbindelser med formlen I er ethyl-, n-propyl-, n-butyl-, n-hexyl-, n-octyl-, sec-butyl-, 1-methylbutyl-, neopentyl-, isobutyl-, isopentyl-, 2-methylbutyl-, 1,2-dimethylpropyl-, tert-butyl-, 1-ethylpropyl-, allyl-, 2-butenyl-, 3-methyl-2-butenyl-, 3-methyl-3-butenyl-, 1-ethyl-2-propenyl-, 4-pentenyl-, 1-methyl-2-butenyl-, 1-methyl-3-butenyl-, 3-butenyl-, 2-methyl-2-propenyl-, 3-butyryl-, 2-butyryl-, methoxymethyl-, ethoxymethyl-, n-propoxymethyl-, isopropoxymethyl-, n-pentyloxymethyl-, 1-methoxyethyl-, 2-methoxyethyl-, 2-ethoxyethyl-, 2-isopropoxyethyl-, 2-methoxy-1-methylethyl-, 2-n-butyloxyethyl-, cyclopentyl-, cyclohexyl-, cycloheptyl-, cyclopropylmethyl-, 1-cyclopropylethyl-, 3-tetrahydrofuryl-, tetrahydrofurfuryl-, 1,3-dioxan-5-yl-, 1,3-dioxolan-5-ylmethyl-, benzyl- og 4-methoxyphenylesterne af 2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-4-methyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre, 2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-4-methyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-benzoesyre-isopropylester og 2-chlor-5-[3,6-dihydro-4-methyl-3-(1,1,2,2-tetrafluorethyl)-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-isopropylester.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af forbindelserne md formlen I eller enoethere eller salte deraf er ejendommelig ved, at

a) til fremstilling af de forbindelser med formlen I, hvor R^1 betegner C_{1-4} -alkyl eller C_{1-4} -halogenalkyl, idet R^2 er forskellig fra hydrogen, når R^1 betegner C_{1-4} -halogenalkyl, underkastes et uracilderivat med den almene formel

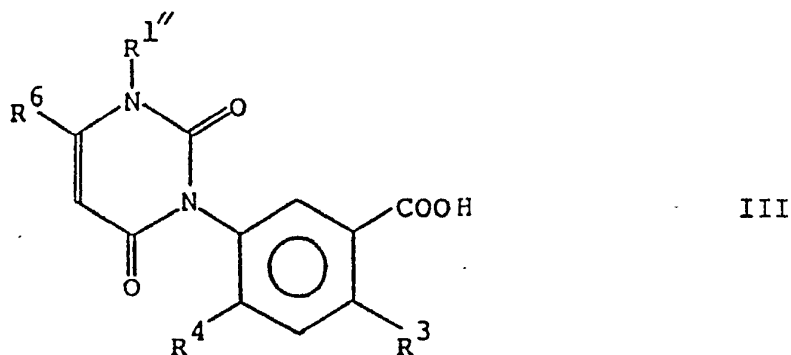


I'

hvor R^2 , R^3 , R^4 og R^6 har de ovenfor anførte betydninger,

en alkylering med et tilsvarende alkyleringsmiddel, der
 5 indeholder en C_{1-4} -alkyl- eller -halogenalkylgruppe med
 det forbehold, at, når der fremstilles en forbindelse med
 formlen I, hvor R^1 betegner C_{1-4} -halogenalkyl, så er R^2 i
 formlen I' forskellig fra hydrogen,

b) til fremstilling af de forbindelser med formlen I, hvor
 10 R^2 er forskellig fra hydrogen, og af de tilsvarende enol-
 ethere, hvor R^1 betegner C_{1-4} -alkyl, forestres en benzo-
 syre med den almene formel



hvor R^3 , R^4 og R^6 har de ovenfor anførte betydninger,
 15 og $R^{1''}$ betegner C_{1-4} -alkyl eller C_{1-4} -halogenalkyl,
 eller den tilsvarende enoletter, idet benzoesyren og enol-
 etheren deraf kan foreligge i form af et reaktionsdygtigt
 derivat, med en hydroxyforbindelse med den almene formel

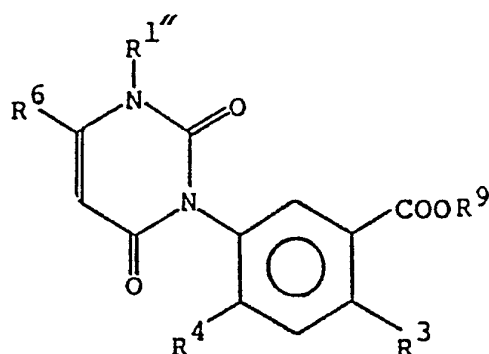
R^2OH

IV

20 hvor R^2 har den ovenfor anførte betydning, bortset fra
 hydrogen,

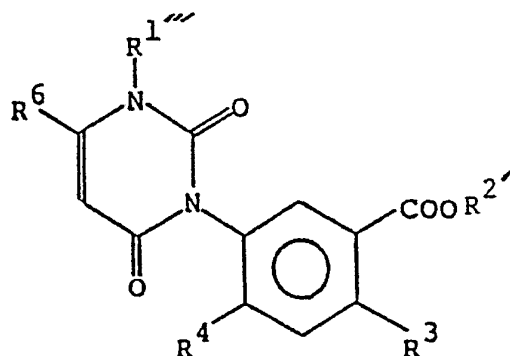
eller med et reaktionsdygtigt derivat af denne hydroxy-
 forbindelse,

c) til fremstilling af de forbindelser med formlen I, hvor
 25 R^1 betegner C_{1-4} -alkyl eller C_{1-4} -halogenalkyl, underka-
 stes en benzoesyreester med den almene formel



V

- 5 hvor $R^{1''}$, R^3 , R^4 og R^6 har de ovenfor anførte betydninger, og R^9 betegner C_{1-6} -alkyl, C_{2-4} -alkenyl, C_{2-4} -alkynyl eller C_{2-6} -alkoxyalkyl, en omesterificering med en hydroxyforbindelse med den ovenfor anførte formel IV, idet reagenset IV har et højere kogepunkt end henholdsvis alkanolen, alkoxyalkanolen, alkenolen og alkynolen R^9OH ,
- 10 d) til fremstilling af de forbindelser med formlen I, hvor R^1 betegner C_{1-4} -halogenalkyl og R^2 hydrogen, hydrolyseres en benzoesyreester med den almene formel

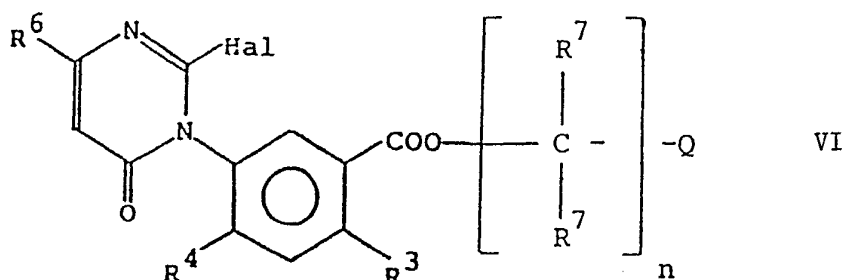


I'

- 15 hvor R^3 , R^4 og R^6 har de ovenfor anførte betydninger, og $R^{1''}$ betegner C_{1-4} -halogenalkyl, og $R^{2'}$ har samme betydning som R^2 bortset fra hydrogen, til den tilsvarende benzoesyre,

e) til fremstilling af enolethere af forbindelserne med formlen I, hvor R^1 betegner C_{1-4} -alkyl, behandles et

uracilderivat med den almene formel



- 5 hvor R^3 , R^4 , R^6 , R^7 , n og Q har de ovenfor anførte betydninger, og Hal betegner chlor eller brom, med en alkanol, alkenol eller alkynol $R^{1'}OH$ i nærværelse af en organisk base eller med det tilsvarende alkoholat, alkenolat eller alkynolat med den almene formel



- 10 hvor $R^{1'}$ betegner C_{1-4} -alkyl, og $M^{\oplus}$ betegner en ækvivalent af en metalion.

- Ved fremgangsmådevariant a) står udtrykket "alkylering" for substitutionen af hydrogenatomet ved N^1 -atomet i uracilkernen med en C_{1-4} -alkyl- eller C_{1-4} -halogenalkyl-
 15 gruppe. Som alkyleringsmiddel anvendes hensigtsmæssigt et C_{1-4} -alkylhalogenid, især det tilsvarende chlorid eller bromid, eller -sulfat, eller en flere gange halogeneret C_{1-4} -alkan, som f.eks. chlordifluormethan.

- Alkyleringen udføres hensigtsmæssigt i nærværelse af et
 20 inert, prot, organiske opløsningsmiddel, såsom en lavere alkanol, f.eks. ethanol, eventuelt i blanding med vand; et inert, aprot, organiske opløsningsmiddel, såsom en aliphatisk eller cyclisk ether, f.eks. 1,2-dimethoxy-

ethan, tetrahydrofuran eller dioxan, eller en keton, fx acetone eller butan-2-on; eller et inert, aprot, polært, organisk opløsningsmiddel, fx dimethylformamid eller dimethylsulfoxid eller acetonitril, samt i nærværelse af en base, såsom natriumhydrid, et alkalimetallhydroxid, 5 især natrium- eller kaliumhydroxid, et alkalimetallalkoholat, især natriumalkoholat, eller et alkalimetallcarbonat eller -hydrogen-carbonat, især natriumcarbonat, kaliumcarbonat, natriumhydrogen-carbonat eller kaliumhydrogencarbonat, ved temperaturer mellem 0°C og reaktionsblandingens tilbagesvalingstemperatur, fortrinsvis ved 10 stuetemperatur eller, når hydrogenatomet ved N¹-atomet substitueres med en C₁₋₄-halogenalkylgruppe, fortrinsvis ved temperaturer mellem 50°C og 100°C. I en foretrukken udførelsesform behandles uracilderivatet med formelen I' først med base, såsom natriumhydrid, -ethanolat eller -carbonat i opløsningsmidlet, og efter en kort reaktionstid 15 blandes halogenidet i det samme opløsningsmiddel. I en yderligere udførelsesform bringes uracilderivatet I' sammen med et dialkylsulfat i nærværelse af et alkalimetallhydrogencarbonat, især natrium- eller kaliumhydrogencarbonat, til reaktion i opløsningsmidlet, fx acetone, ved tilbagesvalingstemperatur. Reaktionen er som regel afsluttet 20 inden for relativ kort tid eller efter nogle få timer, alt efter det anvendte opløsningsmiddel.

Ved fremgangsmådevariant b) drejer det sig om en forestring af benzoesyren eller enoletheren eller et reaktionsdygtigt derivat deraf, hvilken kan udføres på i og for sig kendte måde. Således 25 bliver fx et salt af en benzoesyre med formelen III eller af den tilsvarende enolether omsat med et halogenid, især chlorid, bromid eller iodid, eller med sulfatet, mesylatet eller tosylatet af hydroxyforbindelsen IV i et inert fortyndingsmiddel ved temperaturer mellem stuetemperatur og 100°C, fx ved reaktionsblandingens tilbage- 30 svalingstemperatur, fortrinsvis i temperaturområdet fra 40°C til 70°C. Som salte af benzoesyren med formelen III eller af den tilsvarende enolether kommer især alkalimetalsalte, fx natrium-, kalium- eller lithiumsalt, jordalkalimetalsalte, fx magnesium-, calcium eller bariumsalt, og salte med organiske baser, såsom tertiære aminer, fx 35 triethylamin, 1,5-diaza-bicyclo[4,3,0]non-5-en, 1,8-diaza-bicyclo-[5,4,0]undec-7-en og 1,4-diaza-bicyclo[2,2,2]octan på tale, idet alkalimetalsaltene, især natriumsaltet og kaliumsaltet, foretrækkes.

De anvendelige fortyndingsmidler er fortrinsvis inerte organiske opløsningsmidler, såsom lavere alkanoler, fx ethanol, alifatiske og cykliske ethere, fx diethylether, 1,2-dimethoxyethan, tetrahydrofuran og dioxan, ketoner, fx acetone og 2-butanon, dimethylformamid, 5 dimethylsulfoxid, acetonitril og hexamethylphosphorsyretriamid. Saltet kan fremstilles *in situ*, idet syren omsættes til saltet med en egnet uorganisk base, fx et alkalimetal- eller jordalkalimetalcarbonat, -hydrogencarbonat, -hydroxid eller -hydrid eller med en organisk base, og dette salt lades efterfølgende reagere i det samme 10 reaktionsmedium med den anden reaktionspartner.

Såfremt der som reaktionsdygtigt derivat anvendes et syrehalogenid af benzoesyren med formlen III eller af den tilsvarende enolether omsættes dette hensigtsmæssigt med hydroxyforbindelsen med formlen IV i et inert organisk opløsningsmiddel, såsom en alifatisk eller 15 cyklisk ether, fx diethylether, 1,2-dimethoxyethan, tetrahydrofuran eller dioxan, et alifatisk eller aromatisk carbonhydrid, fx n-hexan, benzen eller toluen, eller et halogeneret, især chloreret, carbonhydrid, fx methylenchlorid, chloroform eller tetrachlorcarbon, ved temperaturer fra ca. -20°C til 100°C, fortrinsvis fra 0°C til 50°C. 20 Derudover arbejdes der hensigtsmæssigt i nærværelse af et syrebindende middel, såsom en organisk base, fx triethylamin, pyridin, 1,5-diaza-bicyclo[4,3,0]non-5-en, 1,8-diaza-bicyclo[5,4,0]undec-7-en eller 1,4-diaza-bicyclo[2,2,2]octan. Syrehalogenidet er fortrinsvis syrechloridet.

25 Som reaktionsdygtige derivater af benzoesyren med formlen III eller af den tilsvarende enolether, hvilke derivater yderligere kan komme på tale, kan nævnes det tilsvarende O-acyl-1,3-dicyclohexylisourinstof og den tilsvarende N-acylimidazol eller det tilsvarende syreanhydrid. Sådanne derivater kan som syrehalogenidet omsættes med 30 hydroxyforbindelserne med formlen IV til opnåelse af de ønskede benzoesyreestere. I disse tilfælde er anvendelsen af et syrebindende middel dog unødvendig.

Omsætningen ifølge fremgangsmådevariant c) kan hensigtsmæssigt udføres, idet benzoesyreesteren med formlen V opvarmes i overskud af 35 hydroxyforbindelsen med formlen IV i nærværelse af en basisk

katalysator, såsom natriumcyanid, og dette fortrinsvis ved reaktionsblandingens tilbagesvalingstemperatur. I løbet af reaktionen bliver gruppen R^9 i benzoesyreesteren V erstattet af gruppen R^2 i hydroxyforbindelsen IV, hvorved den lavere kogende alkanol, alkoxyalkanol, alkenol eller alkynol R^9OH frigøres.

Hydrolysen af benzoesyreesteren I" ifølge fremgangsmådevariant d) kan udføres på i og for sig kendt måde, især under anvendelse af en stærk mineralsyre, såsom svovlsyre, eller en base, såsom et alkalimetal- eller jordalkalimetalhydroxid, fx natriumhydroxid eller kaliumhydroxid, og eventuelt i nærværelse af et organisk opløsningsmiddel, såsom en alkohol, fx methanol eller ethanol, eller et chloreret carbonhydrid, fx methylenchlorid, og om ønsket også i blanding med vand. Hydrolysen sker hensigtsmæssigt ved temperaturer mellem $-20^{\circ}C$ og $100^{\circ}C$, fortrinsvis ved stuetemperatur. Såfremt produktet efter alkalisk hydrolyse foreligger som salt, kan dette isoleres fx ved simpel afdampning af opløsningsmidlet. Den fri syre kan derefter vindes, idet saltet gøres surt med en syre, fortrinsvis en mineralsyre, fx saltsyre eller svovlsyre.

Ved fremgangsmådevariant e) står udtrykket "metalion" især for en alkalimetalion, fx natrium- eller kaliumionen, eller en jordalkalimetalion, fx calcium- eller magnesiumionen. Natriumionen er den foretrukne metalion. Såfremt alkanolen, alkenolen eller alkynolen $R^{1'}OH$ anvendes, er især pyridin den egnede organiske base.

Omsætningen sker hensigtsmæssigt i et overskud af den tilsvarende alkohol $R^{1'}OH$ som fortyndingsmiddel og ved temperaturer mellem $0^{\circ}C$ og $50^{\circ}C$, fortrinsvis ved stuetemperatur.

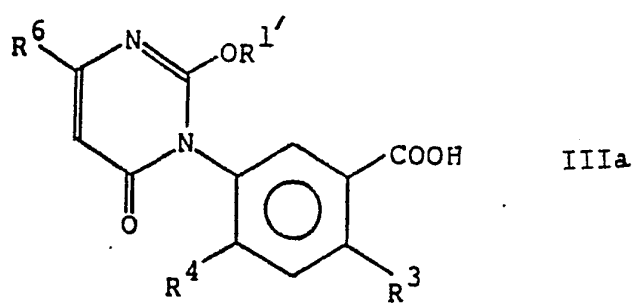
Såfremt de ikke umiddelbart kan fremstilles ved den ovenfor beskrevne cyklisering, der er gennemført under basiske betingelser, kan de ønskede salte af forbindelserne med formlen I, hvor R^2 betegner hydrogen, også fremstilles ud fra disse forbindelser I på i og for sig kendt måde, fx ved at opløse forbindelsen med formlen I i en opløsning af en passende uorganisk eller organisk base. Saltdannelsen sker som regel indenfor kort tid ved stuetemperatur. I én udførelsesform bliver natriumsaltet fremstillet ved opløsning af

uracilderivatet I i vandig natriumhydroxidopløsning ved stuetemperatur, idet der anvendes ækvivalente mængder af uracilderivatet og natriumhydroxid. Det faste salt kan derefter isoleres ved udfældning med et egnet inert opløsningsmiddel eller ved afdampning af opløsningsmidlet. En yderligere udførelsesform består i, at en vandig opløsning af et alkalimetalsalt af uracilderivatet I ledes ind i en vandig opløsning af et salt, som har en anden metalion som alkali-metalion, hvorved det andet metalsalt af uracilderivatet fremstilles. Denne udførelsesform tjener sædvanligvis til fremstilling af uracilmetalsalte, som ikke er opløselige i vand.

De vundne forbindelser med formlen I, enolethere samt salte kan isoleres og oprenses på i og for sig kendt måde. Det er velkendt for fagmanden, i hvilken rækkefølge eventuelle kombinationer af fremgangsmådevarianterne a) til e) hensigtsmæssigt skal udføres for at undgå mulige uønskede konkurrerende reaktioner.

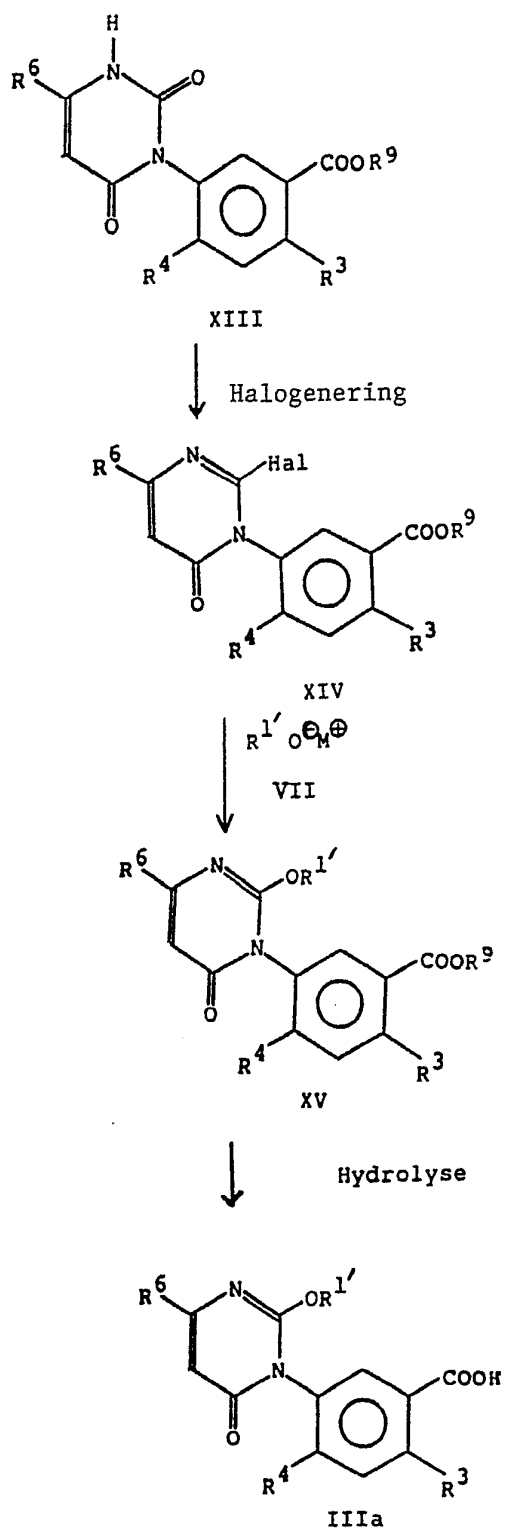
Såfremt der ikke kan udføres nogen målrettet syntese til isolering af rene isomerer, kan produktet opstå som en blanding af to eller flere isomerer. Isomererne kan adskilles på i og for sig kendt måde. Såfremt det ønskes, kan fx rene, optisk aktive isomerer også fremstilles ved syntese ud fra tilsvarende optisk aktive udgangsmaterialer.

Udgangsmaterialerne med formlen III og V og fremstillingen deraf er for størstedelens vedkommende beskrevet i EP 195.346. De af udgangsmaterialerne III og V, hvis fremstilling ikke er beskrevet, kan fremstilles analogt med de kendte udgangsforbindelser. De reaktionsdygtige derivater af benzoesyren med formlen III, der ligeledes kan anvendes som udgangsmaterialer, kan fremstilles ud fra disse benzoesyre på i og for sig kendt måde. Hidtil ukendte er derimod samtlige enolethere af benzoesyren III, der ifølge fremgangsmådevariant b) ligeledes kan anvendes som udgangsmaterialer, dvs forbindelserne med den almene formel IIIa



Disse kan for eksempel fremstilles ifølge det nedenstående reaktionsskema, hvor R^3 , R^4 , R^6 , $R^{1'}$, R^9 , Hal og M^+ har de ovenfor anførte betydninger.

Reaktionsskema



- Ved halogeneringen af benzoesyreesteren med formlen XIII anvendes som halogeneringsmiddel især thionylchlorid, phosphorpentachlorid eller phosphoroxychlorid henholdsvis phosphorpentabromid eller phosphorylbromid. Eventuelt anvendes en blanding af phosphorpentachlorid og phosphorylbromid eller af phosphorpentabromid og phosphorylbromid, idet et overskud af phosphoroxychlorid eller phosphorylbromid kan tjene som fortyndingsmiddel. Chloreringen eller bromeringen kan udføres i nærværelse af et inert fortyndingsmiddel, især et aprot, organisk opløsningsmiddel, såsom et alifatisk eller aromatisk carbonhydrid, fx n-hexan, benzen, toluen eller en xylene; en halogeneret alifatisk carbonhydrid, fx methylenchlorid, chloroform eller 1,2-dichlorethan; en halogeneret aromatisk carbonhydrid, fx chlorbenzen, eller en tertiær amin, fx N,N-dimethylanilin; dog er dette ikke nødvendigt, når der anvendes phosphoroxychlorid eller phosphorylbromid som halogeneringsmiddel. Ved anvendelse af thionylchlorid som halogeneringsmiddel er det hensigtsmæssigt at tilsætte en katalytisk mængde dimethylformamid. Reaktionstemperaturerne ligger sædvanligvis mellem 0°C og reaktionsblandingens tilbagesvalingstemperatur, fortrinsvis mellem 80°C og 120°C.
- 20 Omsætningen af forbindelsen XIV med forbindelsen VII kan ske analogt med den ovenfor beskrevne fremgangsmådevariant e).

- Den efterfølgende hydrolyse af forbindelsen XV kan udføres på i og for sig kendt måde, især under anvendelse af en uorganisk syre og eventuelt i nærværelse af et organisk opløsningsmiddel og/eller af vand. Som syrer anvendes der fortrinsvis saltsyre, svovlsyre og phosphorsyre, som organiske opløsningsmidler anvendes fortrinsvis alkoholer, fx ethanol; alifatiske eller cykliske ethere, fx 1,2-dimethoxyethan, tetrahydrofuran og dioxan, og eventuelt chlorerede alifatiske eller alicykliske carbonhydrider, fx methylenchlorid, tetrachlormethan, n-hexan og cyclohexan. Reaktionstemperaturerne ligger sædvanligvis mellem -20°C og 120°C, fortrinsvis mellem 0°C og 30°C, især mellem 15°C og 20°C.

De reaktionsdygtige derivater af enoletheren af benzoesyren III,

hvilke derivater ligeledes kan anvendes som udgangsmaterialer, kan fremstilles ud fra disse enolethere på i og for sig kendt måde.

De i fremgangsmådevariant e) anvendte udgangsmaterialer med formlen VI kan fremstilles ved halogenering af de tilsvarende uracilderivater med den ovennævnte formel I', og nærmere bestemt analogt med de ovenfor beskrevne fremgangsmåder XIII-XIV (se reaktionsskemaet og den efterfølgende beskrivelse af reaktionsbetingelserne).

For de uracilderivater med formlen I' eller I'', der fungerer som udgangsmaterialer i fremgangsmådevarianterne a) og d), drejer det sig om undergrupper af forbindelser med formlen I. De øvrige udgangsmaterialer eller reagenser, der er involveret i fremgangsmådevarianterne b), c) og e) samt i reaktionsskemaerne, er enten kendte eller kan fremstilles på i og for sig kendt måde.

Forbindelser med formlen I samt enoletherne eller saltene deraf har herbicide egenskaber og egner sig til bekæmpelse af ukrudt, herunder ugræsser, især *Setaria faberii*, *Digitaria sanguinalis*, *Poa annua*, *Chenopodium album*, *Amaranthus retroflexus*, *Abutilon theophrasti*, *Sinapsis alba* og *Datura stramonium*, i diverse nytteplantekulturer, især i korn-, soya, majs-, ris- og bomulds-kulturer. Desuden er forbindelserne både føropløbnings- og efteropløbningsherbicide.

Også forbindelserne med formlerne IIIa samt deres salte har herbicide egenskaber og kan anvendes på lignende måde som forbindelserne I til bekæmpelse af ugræsser og ukrudt, især de ovennævnte. De hidtil ukendte forbindelser IIIa samt deres salte, ukrudtsbekæmpelsesmidler, der indeholder disse forbindelser som virksomme stoffer, den ovenfor definerede fremgangsmåde til fremstilling af disse forbindelser og anvendelse af disse forbindelser og midler til bekæmpelse af ukrudt udgør et yderligere aspekt af den foreliggende opfindelse. Ved saltene af forbindelserne IIIa drejer det sig især om alkalimetalsalte, jordalkalimetalsalte, ammoniumsalte og salte med organiske baser som de, der er nærmere beskrevet ovenfor i forbindelse med forbindelserne I. Forbindelserne IIIa kan i lighed med forbindelserne I omdannes til deres salte. I det følgende betegnes forbindelserne med formlen I og enoletherne eller saltene deraf samt forbindelserne

med formlen IIIa og deres salte tilsammen som forbindelser ifølge opfindelsen.

I praksis er en koncentration af 1 g til 3 kg af forbindelsen ifølge opfindelsen pr. ha, fortrinsvis 10 til 500 g af forbindelsen ifølge opfindelsen pr. ha, sædvanligvis tilstrækkelig til at opnå den ønskede herbicide virkning. Især foretrækkes koncentrationsrækken 15 til 100 g af forbindelsen ifølge opfindelsen pr. ha.

Ukrudtsbekæmpelsesmidlet ifølge opfindelsen indeholder en virksom mængde af mindst én forbindelse med formlen I, som angivet ovenfor, eller en enolether eller et salt deraf, eller en forbindelse med formlen IIIa eller et salt deraf samt formuleringshjelpestoffer. Midlet indeholder hensigtsmæssigt mindst ét af de følgende formuleringshjelpestoffer: faste bærestoffer; opløsnings- eller dispersionsmidler; tensider (befugtnings- og emulgeringsmiddel); dispergeringsmidler (uden tensidvirkning); og stabilisatorer. Under anvendelse af sådanne og andre hjælpestoffer kan disse forbindelser, altså de herbicide aktivstoffer, omdannes til sædvanlige formuleringer, såsom puddere, pulvere, granulater, opløsninger, emulsioner, suspensioner, emulgerbare koncentrat, pastaer og lignende.

Forbindelserne med formlen I, deres enolethere og forbindelserne med formlen IIIa kan sædvanligvis ikke opløses i vand, derimod kan saltene, især alkalimetalsaltene og ammoniumsaltene sædvanligvis opløses i vand, og de kan forarbejdes efter de for henholdsvis vanduopløselige og vandopløselige forbindelser sædvanlige metoder under anvendelse af relevante formuleringshjelpestoffer. Fremstillingen af midlet kan udføres på i og for sig kendt måde, fx ved sammenblanding af de pågældende aktivstoffer med faste bærestoffer, ved opløsning eller suspension i egnede opløsnings- eller dispersionsmidler, eventuelt under anvendelse af tensider som befugtnings- eller emulgeringsmidler og/eller af dispergeringsmidler, ved fortynding af allerede forarbejdede emulgerbare koncentrat med opløsnings- eller dispersionsmidler osv.

Som faste bærestoffer anvendes i det væsentlige: naturlige mineralstoffer, såsom kridt, dolomit, kalksten, lerjord og kiseltsyre og salte deraf (fx kiselgur, kaolin, bentonit, talkum, attapulgit og montmorrillonit); syntetiske mineralstoffer, såsom højdispers

5 kiseltsyre, aluminiumoxid og silikater; organiske stoffer, såsom cellulose, stivelse, urinstof og kunstharpiks: og kunstgødning såsom fosfat og nitrat, idet sådanne bærestoffer kan foreligge fx som pulver eller granulat.

Som opløsnings- eller dispersionsmiddel anvendes i det væsentlige:

10 aromatiske forbindelser såsom benzen, toluen, xylen og alkyl-naphthalener; chlorerede aromatiske forbindelser og chlorerede alifatiske carbonhydrider såsom chlorbenzen, chlorethylen og methylenchlorid; alifatiske carbonhydrider såsom cyclohexan og paraffiner, fx jordoliefraktioner; alkoholer såsom butanol og glycol

15 samt ethere og estere deraf; ketoner såsom acetone, methylethylketon, methylisobutylketon og cyclohexanon; og stærke polære opløsnings- eller dispersionsmidler såsom dimethylformamid, N-methylpyrrolidon und dimethylsulfoxid, idet sådanne opløsningsmidler fortrinsvis har flammepunkter på mindst 30°C og kogepunkter på mindst 50°C, og vand.

20 Blandt opløsnings- eller dispersionsmidlerne anvendes også de såkaldte kondenserede gasformige strækmidler eller bærestoffer, der er sådanne produkter, der er gasformige ved stuetemperatur og under normal tryk. Eksempler på sådanne produkter er især aerosol-drivgasser såsom halogencarbonhydrider, fx dichlordifluormethan. Når

25 ukrudtsbekæmpelsesmidlet ifølge opfindelsen foreligger i form af en trykgaspakning, så anvendes hensigtsmæssigt yderligere et opløsningsmiddel til drivgas.

Tensiderne (befugtnings- og emulgeringsmidler) kan være ikke-ioniske forbindelser, såsom kondensationsprodukter fra fedtsyrer, fedtalkoholer eller fedtsubstituerede phenoler med ethylenoxid; fedtsyreestere

30 og -ethere af sukker eller polyvalente alkoholer; de produkter, som vindes fra sukker eller polyvalente alkoholer ved kondensation med ethylenoxid; blokpolymerer af ethylenoxid og propylenoxid; eller alkyldimethylaminoxider.

Tensiderne kan også være anioniske forbindelser, såsom sæbe; fedtsulfatestere, fx dodecylnatriumsulfat, octadecylnatriumsulfat og cetyl-natriumsulfat; alkylsulfonater, arylsulfonater og fedtaromatiske sulfonater, såsom alkylbenzensulfonater, fx calciumdodecylben-
5 zensulfonat, og butylnaphthalensulfonater; og komplekse fedtsulfonater, fx amidkondensationsprodukterne af oliesyre og N-methyltaurin og natriumsulfonatet af dioctylsuccinat.

Tensiderne kan endelig være kationiske forbindelser, såsom alkyl-dimethylbenzylammoniumchlorider, dialkyldimethylammoniumchlorider,
10 alkyltrimethylammoniumchlorider og ethoxylerede kvarternære ammoniumchlorider.

Som dispergeringsmidler (uden tensidvirkning) anvendes i det væsentlige: lignin, natrium- og ammoniumsalte af ligninsulfonsyrer, natriumsalte af maleinsyreanhydrid-diisobutylene-copolymerer, natrium-
15 og ammoniumsalte af sulfonerede polykondensationsprodukter af naphthalen og formaldehyd, og sulfitlude.

Som dispergeringsmidler, der især egner sig som fortykkelses- eller antibundfældningsmidler, kan anvendes fx methylcellulose, carboxymethylcellulose, hydroxyethylcellulose, polyvinylalkohol, alginater,
20 kaseinater og blodalbumin.

Eksempler på egnede stabilisatorer er syrebindende midler, fx epichlorhydrin, phenylglycidether og soyaepoxid; antioxidant, fx gallussyreester og butylhydroxytoluen; UV-absorberende midler, fx substituerede benzophenoner, diphenylacrylonitrilsyreester og
25 kanelsyreester; og deaktivatorer, fx salte af ethylendiaminotetraeddikesyre og polyglycoler.

Ukrudtsbekæmpelsesmidlerne ifølge opfindelsen kan ud over aktivstofferne ifølge opfindelsen indeholde synergister og andre aktivstoffer, fx insekticider, acaricider, fungicider, plantevækstsregulatorer og
30 kunstgødning. Sådanne kombinationsmidler egner sig til forstærkning af aktiviteten eller til udvidelse af virkningsspektret.

Ukrudtsbekæmpelsesmidlerne ifølge opfindelsen indeholder sædvanligvis mellem 0,001 og 95 vægtprocent, fortrinsvis mellem 0,5 og 75 vægtprocent af en eller flere forbindelser ifølge opfindelsen som aktivstof. De kan fx foreligge i en form, der egner sig til lagring og transport. I sådanne formuleringer, fx emulgerbare koncentrat, ligger 5 aktivstofkoncentrationen normalt i det højere område, fortrinsvis mellem 1 og 50 vægtprocent, især mellem 10 og 30 vægtprocent. Disse formuleringer kan derefter, fx med ens eller forskellige inerte stoffer, fortyndes til aktivstofkoncentrationer, der egner sig til 10 praktisk brug, altså fortrinsvis fra ca. 0,001 til 10 vægtprocent, især fra ca. 0,005 til 5 vægtprocent. Aktivstofkoncentrationerne kan dog også være større eller mindre.

Som angivet ovenfor kan fremstillingen af ukrudtsbekæmpelsesmidler ifølge opfindelse udføres på i og for sig kendt måde.

15 Til fremstilling af pulverformede præparater kan aktivstoffet, dvs i det mindste én forbindelse ifølge opfindelsen, blandes med fast bærestof, fx ved sammenmaling; eller man kan imprægnere det faste bærestof med en opløsning eller suspension af aktivstoffet og derefter fjerne opløsnings- eller dispersionsmiddel ved afdampning, 20 opvarmning eller afsugning under reduceret tryk. Ved tilsætning af tensider eller dispergeringsmidler kan sådanne pulverformede midler gøres let befugtelige med vand, så de kan omdannes til vandige suspensioner, der fx egner sig som sprøjtemidler.

Aktivstoffet kan også blandes med et tensid og et fast bærestof til 25 dannelse af et befugteligt pulver, som kan dispergeres i vand, eller det kan blandes med et fast forgranuleret bærestof til dannelse af en granulatformet produkt.

Såfremt det ønskes, kan aktivstoffet opløses i et opløsningsmiddel, der ikke kan blandes med vand, som fx et højt kogende carbonhydrid, 30 hensigtsmæssigt indeholdende opløst emulgeringsmiddel, således at opløsningen ved tilsætning til vand virker selvemulgerende. I modsat fald kan aktivstoffet blandes med et emulgeringsmiddel, og blandingen kan derefter fortyndes med vand til den ønskede koncentration. Desuden kan aktivstoffet opløses i et opløsningsmiddel og derefter

blandes med et emulgeringsmiddel. En sådan blanding kan ligeledes fortyndes med vand til den ønskede koncentration. På denne måde fås emulgerbare koncenterter eller brugsklare emulsioner.

5 Anvendelsen af ukrudtsbekæmpelsesmidlerne ifølge opfindelsen, hvilken
anvendelse udgør et yderligere aspekt af den foreliggende opfindelse,
kan ske efter sædvanlige påføringsmetoder, såsom sprøjtning,
spraying, pudring, vanding eller strøning. Fremgangsmåden ifølge
opfindelsen til bekæmpelse af ukrudt er ejendommelig ved, at det
materiale, der skal beskyttes mod ukrudt, og/eller ukrudtet behandles
10 med en virksom mængde af en forbindelse ifølge opfindelsen eller med
et ukrudtsbekæmpelsesmiddel ifølge opfindelsen.

Følgende eksempler belyser opfindelsen nærmere.

I. Fremstilling af forbindelserne med formelen I:

EKSEMPEL 1

- 3,0 g 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluor-
methyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre opvarmes i 20 ml benzen
5 og 2,9 ml thionylchlorid sammen med 2 dråber dimethylformamid i 3
timer ved tilbagesvalingstemperatur. Derefter indampes reaktions-
blandingen til tørhed og opløses i 20 ml dioxan. Denne opløsning, der
hovedsageligt består af syrechloridet af den ovennævnte benzoesyre og
af opløsningsmidlet, dryppes til en opløsning af 0,86 g 3-thietanol
10 og 1,0 g pyridin i 10 ml dioxan. Derefter omrøres reaktionsblandingen
i 2,5 timer ved stuetemperatur, blandes med 400 ml vand og eks-
traheres to gange med hver gang 400 ml ethylacetat. De samlede
organiske faser vaskes to gange med hver gang 200 ml 1N saltsyre og
én gang med 200 ml mættet natriumchloridopløsning, tørres over
15 vandfrit natriumsulfat og indampes. Remanensen oprenses kromatogra-
fisk på silicagel med ethylacetat/n-hexan (2:3). På denne måde fås
2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-
pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(thietan-3-yl)ester, der kan om-
krystalliseres af ethylacetat/n-hexan; smp 121-123°C.
- 20 På analog måde fås ud fra 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-
4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre via syre-
chloridet deraf og;

- cycloheptanol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-
4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cycloheptyl-
25 ester som olie,
 $^1\text{H-NMR}(\text{D}_6\text{-DMSO}, 400 \text{ MHz}): 1,40\text{-}1,82 \text{ (m, 10H)}, 1,94\text{-}2,04 \text{ (m, 2H)}, 3,41$
(s, 3H), 5,07-5,16 (m, 1H), 6,61 (s, 1H), 7,87 (d, 1H), 8,00 (d, 1H);

- 3-hydroxytetrahydrofuran forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-
2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorben-
30 zoesyre-(tetrahydrofuran-3-yl)-ester som olie,

$^1\text{H-NMR}(\text{D}_6\text{-DMSO}, 400 \text{ MHz}): 2,01\text{-}2,10 \text{ (m,1H)}, 2,20\text{-}2,31 \text{ (m,1H)}, 3,42 \text{ (s,3H)}, 3,73\text{-}3,80 \text{ (m,1H)}, 3,82\text{-}3,91 \text{ (m,3H)}, 5,48\text{-}5,53 \text{ (m,1H)}, 6,62 \text{ (s,1H)}, 7,89 \text{ (d,1H)}, 8,07 \text{ (d,1H)};$

5 5-hydroxy-1,3-dioxan forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(1,3-dioxan-5-yl)ester som olie,

$^1\text{H-NMR}(\text{D}_6\text{-DMSO}, 400 \text{ MHz}): 3,42 \text{ (s,3H)}, 3,97\text{-}4,02 \text{ (m,2H)}, 4,05\text{-}4,11 \text{ (m,2H)}, 4,78 \text{ (d,1H)}, 4,88\text{-}4,93 \text{ (m,2H)}, 6,62 \text{ (s,1H)}, 7,92 \text{ (d,1H)}, 8,08 \text{ (d,1H)};$

10 cyclopropylmethanol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cyclopropylmethylester som olie,

$^1\text{H-NMR}(\text{D}_6\text{-DMSO}, 400 \text{ MHz}): 0,34\text{-}0,39 \text{ (m,2H)}, 0,54\text{-}0,60 \text{ (m,2H)}, 1,16\text{-}1,24 \text{ (m,1H)}, 3,42 \text{ (s,3H)}, 4,15 \text{ (d,2H)}, 6,61 \text{ (s,1H)}, 7,90 \text{ (d,1H)},$

15 8,05 (d,1H);

3-hydroxymethyl-3-methyl-oxetan forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(3-methyl-3-oxetanyl)methylester som olie,

20 $^1\text{H-NMR}(\text{D}_6\text{-DMSO}, 400 \text{ MHz}): 1,35 \text{ (s,3H)}, 3,42 \text{ (s,3H)}, 4,30 \text{ (d,2H)}, 4,44 \text{ (s,2H)}, 4,48 \text{ (d,2H)}, 6,62 \text{ (s,1H)}, 7,90 \text{ (d,1H)}, 8,07 \text{ (d,1H)};$

2-tetrahydrofurylmethanol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-tetrahydrofurfurylester som olie,

25 $^1\text{H-NMR}(\text{D}_6\text{-DMSO}, 400 \text{ MHz}): 1,59\text{-}1,70 \text{ (m,1H)}, 1,76\text{-}1,90 \text{ (m,2H)}, 1,93\text{-}2,04 \text{ (m,1H)}, 3,42 \text{ (s,3H)}, 3,62\text{-}3,69 \text{ (m,1H)}, 3,72\text{-}3,80 \text{ (m,1H)}, 4,11\text{-}4,17 \text{ (m,1H)}, 4,21\text{-}4,33 \text{ (m,2H)}, 6,61 \text{ (s,1H)}, 7,90 \text{ (d,1H)}, 8,05 \text{ (d,1H)};$

4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(1,3-dioxolan-4-yl)methylester som olie,

30 $^1\text{H-NMR}(\text{D}_6\text{-DMSO}, 400 \text{ MHz}): 3,42 \text{ (s,3H)}, 3,67\text{-}3,72 \text{ (m,1H)}, 3,96\text{-}4,04 \text{ (m,1H)}, 4,32\text{-}4,42 \text{ (m,3H)}, 4,83 \text{ (s,1H)}, 4,94 \text{ (s,1H)}, 6,62 \text{ (s,1H)}, 7,91 \text{ (d,1H)}, 8,08 \text{ (d,1H)};$

benzylalkohol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-benzylester som olie,

- ¹H-NMR(D₆-DMSO, 400 MHz): 3,40 (s,3H), 5,37 (s,2H), 6,60 (s,1H),
5 7,36-7,43 (m,3H), 7,47-7,50 (m,2H), 7,90 (d,1H), 8,08 (d,1H);

R-4,4-dimethyl-3-hydroxy-2-oxo-tetrahydrofuran forbindelsen R-2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(4,4-dimethyl-2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)ester som olie, $[\alpha]_D^{20} = -10,6^\circ$;

- 10 ¹H-NMR(D₆-DMSO, 400 MHz): 1,11 (s,3H), 1,22 (s,3H), 3,43 (s,3H), 4,13 (d,1H), 4,24 (d,1H), 5,89 (s,1H), 6,62 (d,1H), 7,96 (d,1H), 8,15 (d,1H);

4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-tetrahydrothiopyran forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(2,2,6,6-tetramethyl-tetrahydrothiopyran-4-yl)ester som olie,

- 15 ¹H-NMR(D₆-DMSO, 400 MHz): 1,25 (s,6H), 1,49 (s,6H), 1,61 (t,2H), 2,19 (dd,2H), 3,42 (s,3H), 5,31-5,38 (m,1H), 6,62 (s,1H), 7,89 (d,1H), 8,06 (d,1H);

- 20 cyclopentanol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cyclopentyl-ester som olie,

¹H-NMR(D₆-DMSO, 400 MHz): 1,50-2,00 (m,8H), 3,42 (s,3H), 5,31-5,38 (m,1H), 6,61 (s,1H), 7,87 (d,1H), 8,02 (d,1H);

- 25 phenol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-phenylester som olie,

¹H-NMR(D₆-DMSO, 400 MHz): 3,43 (s,3H), 6,63 (s,1H), 7,30-7,37 (m,3H), 7,45-7,53 (m,2H), 7,99 (d,1H), 8,39 (d,1H);

- 30 2-cyclohexylethanol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(2-cyclohexylethyl)ester som olie,

$^1\text{H-NMR}$ (D_6 -DMSO, 400 MHz): 0,87-0,98 (m,2H), 1,10-1,25 (m,3H),
1,32-1,45 (m,1H), 1,56-1,75 (m,7H), 3,42 (s,3H), 4,34 (t,2H), 6,61
(s,1H), 7,89 (d,1H), 8,03 (d,1H);

- 1-cyclopropylethanol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-
5 3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(1-cyclopropylethyl)ester som olie,

$^1\text{H-NMR}$ (D_6 -DMSO, 400 MHz): 0,34-0,45 (m,2H), 0,47-0,60 (m,2H),
1,08-1,18 (m,1H), 1,38 (d,3H), 3,43 (s,3H), 4,55 (m,1H), 6,61 (s,1H),
7,88 (d,1H), 8,01 (d,1H), massespektrum (m/e): M^+ 434(4);

- 10 p-methoxyphenol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-
3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(p-methoxyphenyl)ester, smp 128-129°C, massespektrum (m/e): M^+ 472(24);

- 5-hydroxy-1,3-benzodioxol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-
2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorben-
15 zoesyre-(1,3-benzodioxol-5-yl)ester, smp 134-135°C, massespektrum
(m/e): M^+ 486(15);

2,4-dichlorbenzylalkohol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-
2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluor-
benzoesyre-2,4-dichlorbenzylester, smp 88-90°C;

- 20 3-nitrobenzylalkohol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-
3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-
(3-nitrophenyl)ester,
 $^1\text{H-NMR}$ (D_6 -DMSO, 400 MHz): 3,41 (s, 3H), 5,52 (s, 2H), 6,60 (s,1H),
7,70 -7,74 (m,1H), 7,92 (d,1H), 7,95-7,98 (m,1H), 8,12 (d,1H),
25 8,20-8,26 (m,1H), 8,37-8,39 (m, 1H) massespektrum (m/e): M^+ 501 (3);

cyclohexanol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-
4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cyclohexyl-
ester,

- $^1\text{H-NMR}$ (D_6 -DMSO, 400 MHz): 1,27-1,59 (m,6H), 1,66-1,76 (m,2H),
30 1,86-1,96 (m,2H), 3,39 (s,3H), 4,93-5,00 (m,1H), 6,61 (s,1H), 7,87
(d,1H), 8,01 (d,1H); massespektrum: (m/e): M^+ 448 (1);

3,5-bis-(trifluormethyl)benzylalkohol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]ester, smp 129-130°C;

- 5 p-cyanophenol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(p-cyanophenyl)ester,

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$, 400 MHz): 3,43 (s,3H), 6,63 (s,1H), 7,57-7,61 (m,2H), 7,98-8,02 (m,3H), 8,42 (d,1H);

- 10 tetrahydrothiophen-3-ol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(tetrahydrothien-3-yl)ester,

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$, 400 MHz): 1,98-2,09 (m,1H), 2,28-2,38 (m,1H), 2,91-3,00 (m,3H), 3,18-3,24 (m,1H), 3,42 (s,3H), 5,66-5,73 (m,1H),

- 15 6,62 (s,1H), 7,89 (d,1H), 8,03 (d,1H);

tetrahydropyran-4-ol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(tetrahydropyran-3-yl)ester, smp 173-174°C;

- 20 2,2-dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methylester, $^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$, 400 MHz): 1,28 (s,3H), 1,33 (s,3H), 3,42 (s,3H), 3,75-3,80 (m,1H), 4,02-4,10 (m,1H), 4,25-4,43 (m,3H), 6,61 (s,1H), 7,90 (d,1H), 8,07 (d,1H).

- 25 På analog måde fås ud fra 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-benzoesyre via syrechloridet deraf og 1-cyclopropylethanol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-benzoesyre[1-cyclopropylethyl]ester, smp 118-119°C.

- 30 På analog måde fås ud fra 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-pentafluorethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre via syrechloridet deraf og tetrahydrofuran-3-ol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-

dro-2,6-dioxo-3-methyl-4-pentafluorethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(tetrahydrofuran-3-yl)ester,

¹H-NMR (D₆-DMSO, 400 MHz): 2,00-2,09 (m, 1H), 2,20-2,32 (m, 1H), 3,43 (s, 3H), 3,74-3,92 (m, 4H), 5,48-5,56 (m, 1H), 6,50 (s, 1H), 7,89 (d, 1H),
5 8,08 (d, 1H).

På analog måde fås ud fra 2-chlor-5-[3,6-dihydro-3,4-dimethyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre via syrechloridet deraf og

hydroxymethylcyclopropan forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-
10 3,4-dimethyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(cyclopropylmethyl)ester, ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 0,31-0,38 (m, 2H), 0,57-0,64 (m, 2H), 1,18-1,27 (m, 1H), 2,32 (s, 3H), 3,45 (s, 3H), 4,11-4,15 (m, 2H), 5,74 (s, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,89 (d, 1H); masse-spektrum (m/e): M⁺ 366 (13);

15 3-hydroxytetrahydrofuran forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-3,4-dimethyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre(tetrahydrofuran-3-yl)ester, smp 149-151°C;

1-cyclopropylethanol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-3,4-dimethyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre(1-cyclopropylethyl)ester som olie, ¹H-NMR (D₆-DMSO, 400 MHz): 0,33-0,43 (m, 2H), 0,47-0,58 (m, 2H), 1,07-1,17 (m, 1H), 1,37 (d, 3H), 2,33 (s, 3H), 3,35 (s, 3H), 4,49-4,57 (m, 1H), 5,81 (s, 1H), 7,82 (d, 1H), 7,91 (d, 1H);
20 massespektrum (m/e): M⁺ 380 (8);

25 cyclopentanol forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-3,4-dimethyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cyclopentylester som olie, ¹H-NMR (D₆-DMSO, 400 MHz): 1,58-1,97 (m, 8H), 2,33 (s, 3H), 3,35 (s, 3H), 5,31-5,36 (m, 1H), 5,80 (s, 1H), 7,81 (d, 1H), 7,91 (d, 1H): massespektrum (m/e): M⁺ 380 (19).

EKSEMPEL 2

- 3,4 g 2-chlor-4-fluor-5-[2-methoxy-6-oxo-4-trifluormethyl-1(6H)-pyrimidinyl]-benzoesyre opvarmes i 25 ml benzen og 3,4 ml thionylchlorid sammen med 2 dråber dimethylformamid i 3 timer ved tilbagesvalingstemperatur. Derefter inddampes reaktionsblandingen til tørhed og opløses i 20 ml dioxan. Denne opløsning, der hovedsageligt består af syrechloridet af den ovennævnte benzoesyre og af opløsningsmidlet, dryppes til en opløsning af 1,0 g 3-thietanol og 1,3 g pyridin i 20 ml dioxan. Derefter omrøres reaktionsblandingen i 3,5 timer ved stuetemperatur, blandes med 400 ml vand og ekstraheres to gange med hver gang 400 ml ethylacetat. De samlede organiske faser vaskes to gange med hver gang 200 ml 1N saltsyre og én gang med 200 ml mættet natriumchloridopløsning, tørres over vandfrit magnesiumsulfat og inddampes. Remanensen oprenses kromatografisk på silicagel med diethylether/n-hexan (1:2). På denne måde fås 2-chlor-4-fluor-5-[2-methoxy-6-oxo-4-trifluormethyl-1(6H)-pyrimidinyl]-benzoesyre-(thietan-3-yl)ester som farveløs olie, $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 3,37-3,44 (m, 2H), 3,57-3,66 (m, 2H), 4,03 (s, 3H), 5,85 (kvintet, 1H), 6,63 (s, 1H), 7,42 (d, 1H), 7,88 (d, 1H).
- På analog måde fås ud fra 2-chlor-4-fluor-5-[2-methoxy-6-oxo-4-trifluormethyl-1(6H)-pyrimidinyl]-benzoesyre via syrechloridet deraf og tetrahydrofuran-3-ol forbindelsen 2-chlor-4-fluor-5-[2-methoxy-6-oxo-4-trifluormethyl-1(6H)pyrimidinyl]-benzoesyre (tetrahydrofuran-3-yl)ester,
- $^1\text{H-NMR}(\text{D}_6\text{-DMSO}, 400 \text{ MHz})$: 2,02-2,10 (m, 1H), 2,20-2,30 (m, 1H), 3,75-3,92 (m, 4H), 3,96 (s, 3H), 5,48-5,55 (m, 1H), 6,86 (s, 1H), 7,95 (d, 1H), 8,25 (d, 1H),
 massespektrum (m/e): M^+ 436 (2).

EKSEMPEL 3

- 3,0 g 2-chlor-4-fluor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-kaliumsalt og 0,6 ml epichlorhydrin opvarmes i 25 ml dimethylformamid i 3 timer til 70°C. Derefter sættes reaktionsopløsningen til 500 ml vand og indstilles

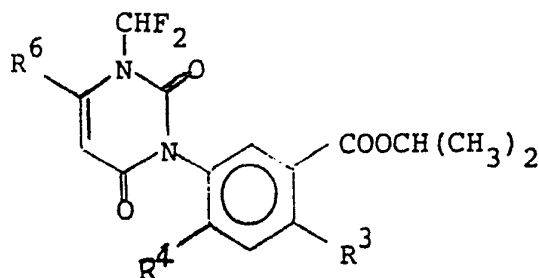
med en smule mættet kaliumcarbonatopløsning på pH 10 til 11. Den ekstraheres to gange med 300 ml ethylacetat. De organiske faser vaskes to gange med 200 ml vand, tørres over vandfrit magnesiumsulfat og inddampes. Remanensen oprenses kromatografisk på silicagel med ethylacetat/n-hexan. Der vindes 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(2,3-epoxypropyl)ester som lysegul olie, ¹H-NMR(D₆-DMSO, 400 MHz): 2,73 (m,1H), 2,85 (m,1H), 3,32 (m,1H), 3,42 (s,3H), 4,10 (m,1H), 4,69 (m,1H), 6,62 (s,1H), 7,92 (d,1H), 8,11 (d,1H), massespektrum (m/e): M⁺ 422(16).

EKSEMPEL 4

Til en suspension af 145,0 g 2-chlor-4-fluor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-4-methyl-1(2H)-pyrimidinyl]-benzoesyre-isopropylester og 59,0 g vandfrit, fint pulveriseret kaliumcarbonat i 1 l dimethylformamid tilledes 103 g chlordinfluormethan under omrøring ved 80°C i løbet af 6 timer. Efter afkøling isoleres den faste del ved sugefiltrering, og der eftervaskes med 100 ml dimethylformamid. Filtratet indampes i stort omfang under reduceret tryk ved 55°C, remanensen hældes på 2 l vand, og den vandige blanding indstilles med koncentreret saltsyre på pH 3. Blandingen udrystes med 1,5 l eddikesyre-ethylester, og den organiske fase vaskes to gange med hver gang 1 l vand, tørres over vandfrit natriumsulfat og inddampes under reduceret tryk til tørhed. Den harpiksartige remanens oprenses kromatografisk på en silicagel-søjle under anvendelse af eddikesyre-ethylester/n-hexan (1:1) som elueringsmiddel. Produktet opløses i 1500 ml varmt n-hexan, og opløsningen behandles med kul, filtreres og inddampes ved forhøjet temperatur til 700 ml. Derefter podes og afkøles under omrøring til 5°C. De resulterende krystaller frasuges, vaskes og tørres med n-hexan. Der vindes 2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-4-methyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-isopropylester, smp 90-93°C.

EKSEMPEL 5-8

Analogt med den i eksempel 4 beskrevne fremgangsmåde alkyleres det tilsvarende uracilderivat med formel II med chlordifluormethan til fremstilling af de i den nedenstående tabel 1 anførte forbindelser med formel I.



Tabel I

Eksempel	R ³	R ⁴	R ⁶	Fysiske data
5		Cl	F	C ₂ H ₅
6		Br	F	C ₂ H ₅
7		Br	F	CH ₃
8		Cl	H	CH ₃

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7,83 ppm (d,1H), 7,74 ppm (t,1H), 7,36 ppm (d,1H), 5,90 ppm (s,1H), 5,25 ppm (m,1H), 2,87 ppm (q,2H), 1,36 ppm (d,6H), 1,31 ppm (t,3H).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7,81 ppm (d,1H), 7,74 ppm (t,1H), 7,57 ppm (d,1H), 5,90 ppm (s,1H), 5,24 ppm (m,1H), 2,87 ppm (q,2H), 1,37 ppm (d,6H), 1,32 ppm (t,3H),

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7,80 ppm (d,1H), 7,72 ppm (t,1H), 7,57 ppm (d,1H), 5,83 ppm (s,1H), 5,24 ppm (m,1H), 2,49 ppm (d,3H), 1,37 ppm (d,6H),

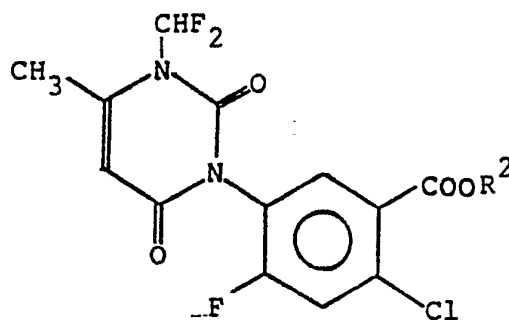
smk 115-117°C

EKSEMPEL 9

En suspension af 2,00 g 2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-4-methyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre, 1,63 g methyliodid og 0,61 g natriumcarbonat i 20 ml acetone opvarmes i 4 timer ved kogepunktet. Derefter tilsættes 1,63 g methyliodid og efter 2 timer yderligere 1,63 g. Reaktionsblandingen opvarmes i yderligere 16 timer ved tilbagesvalingstemperatur. Efter afkøling isoleres uopløselige dele ved sugefiltrering, og der eftervaskes med acetone, og filtratet indampes under reduceret tryk til tørhed. Remanensen opløses i 100 ml eddikesyre-ethylester, og opløsningen vaskes to gange med hver gang 100 ml vand. Den organiske fase tørres over vandfrit natriumsulfat og indampes til tørhed. Den harpiksartige remanens oprenses kromatografisk på en silicagelsøjle under anvendelse af diethylether/n-hexan (1:2) som elueringsmiddel. Produktet omkrystalliseres af diethylether/n-hexan. Der vindes 2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-4-methyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-methylester, smp 121-123°C.

EKSEMPEL 10-19

Analogt med den i eksempel 9 beskrevne fremgangsmåde forestres på tilsvarende måde 2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-4-methyl-1-(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre til fremstilling af de i nedenstående tabel 2 anførte forbindelser med formlen I.



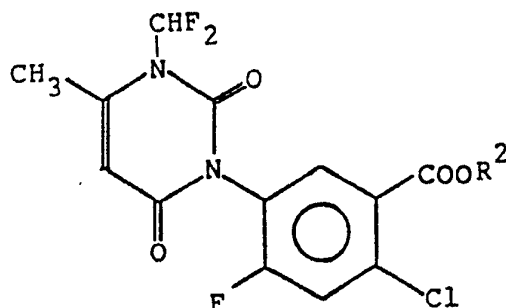
Tabel 2

Eksempel	R ²	Fysiske data
	10	C ₂ H ₅
5	11	nC ₃ H ₇
	12	nC ₄ H ₉
10	13	sec. C ₄ H ₉
15	14	isoC ₅ H ₁₁
20	15	nC ₆ H ₁₃
25	16	nC ₈ H ₁₇
30	17	isoC ₄ H ₉
35	18	CH ₂ CH=CH ₂
		smp 90-92°C
		¹ H-NMR(CDCl ₃ , 400 MHz): 1,01 (t,3H), 1,77 (m,2H), 2,49 (s,3H), 4,28 (t,2H), 5,83 (s,1H), 7,37 (d,1H), 7,72 (t,1H), 7,87 (d,1H),
		¹ H-NMR (CDCl ₃ , 400 MHz): 0,96 (t,3H), 1,44 (m,2H), 1,74, (m,2H), 2,49 (s,3H), 4,32 (t,2H), 5,83 (s,1H), 7,36 (d,1H), 7,72 (t,1H), 7,86 (d,1H),
		¹ H-NMR (CDCl ₃ , 400 MHz): 0,97 (t,3H), 1,34 (d,3H), 1,68 (m,2H), 2,50 (s,3H), 5,10 (m,1H), 5,83 (s,1H), 7,36 (d,1H), 7,72 (t,1H), 7,85 (d,1H),
		¹ H-NMR (CDCl ₃ , 400 MHz): 0,95 (d,6H), 1,64 (q,2H), 1,75 (m,1H), 2,45 (s,3H), 4,35 (t,2H), 5,83 (s,1H), 7,36 (d,1H), 7,72 (t,1H), 7,85 (d,1H),
		¹ H-NMR (CDCl ₃ , 400 MHz): 0,89 (t,3H), 1,35 (m,6H), 1,75 (m,2H), 2,50 (s,3H), 4,31 (t,2H), 5,83 (s,1H), 7,36 (d,1H), 7,72 (t,1H), 7,86 (d,1H),
		¹ H-NMR (CDCl ₃ , 400 MHz): 0,88 (t,3H), 1,35 (m,10H), 1,74 (m,2H), 2,50 (s,3H), 4,31 (t,2H), 5,83 (s,1H), 7,36 (d,1H), 7,72 (t,1H), 7,86 (d,1H).
		¹ H-NMR (CDCl ₃ , 400 MHz): 1,00 (d,6H), 2,07 (m,1H), 2,49 (s,3H), 4,11 (d,2H), 5,83 (s,1H), 7,37 (d,1H), 7,72 (t,1H), 7,87 (d,1H).
		¹ H-NMR (CDCl ₃ , 400 MHz): 2,49 (s,3H), 4,81 (m,2H), 5,30 (m,1H), 5,39 (m,1H), 5,83 (s,1H), 6,00 (m,1H), 7,38 (d,1H), 7,71 (t,1H), 7,90 (d,1H).

5 EKSEMPEL 20

EKSEMPEL 21-25

25 Analogt med den i eksempel 20 beskrevne fremgangsmåde forestres på
tilsvarende måde 2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-
4-methyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre til fremstilling af de
i nedenstående tabel 3 anførte forbindelser med formlen I



Tabel 3

	Eksempel	R ²	Fysiske data
5	21	C(CH ₃) ₂ CH=CH ₂	¹ H-NMR(CDCl ₃ , 400 MHz): 1,65 (s,6H); 2,49 (s,3H), 5,15 (d,1H), 5,26 (d,1H), 5,83 (s,1H), 6,18 (m,1H), 7,34 (d,1H), 7,72 (t,1H), 7,78 (d,1H).
10	22	neo C ₅ H ₁₁	¹ H-NMR(CDCl ₃ , 400 MHz): 1,02 (s,9H), 2,50 (s,3H), 4,03 (s,2H), 5,83 (s,1H), 7,37 (d,1H), 7,72 (t,1H), 7,87 (d,1H).
15	23	(CH ₂) ₂ C(CH ₃)(=CH ₂)	¹ H-NMR(CDCl ₃ , 400 MHz): 1,79 (s,3H), 2,46 (m,5H), 4,43 (t,2H), 4,78 (s,1H), 4,83 (s,1H), 5,83 (s,1H), 7,36 (d,1H), 7,72 (t,1H), 7,85 (d,1H).
20	24	tert. C ₄ H ₉	¹ H-NMR(CDCl ₃ , 400 MHz): 1,58 (s,9H), 2,49 (s,3H), 5,83 (s,1H), 7,33 (d,1H), 7,72 (t,1H), 7,76 (d,1H).
25	25	cyclopentyl	¹ H-NMR(D ₆ -DMSO, 400 MHz): 1,55-1,82 (m,6H), 1,90-2,00 (m,2H), 2,44 (s,3H), 5,35 (m,1H), 6,08 (s,1H), 7,84 (d,1H), 7,90 (t,1H), 8,08 (d,1H).

EKSEMPEL 26

En 55-60% suspension af 2,9 g natriumhydrid i hvid paraffinolie ("white oil") hældes i 30 ml dimethylformamid og 2 ml toluen, og blandingen afkøles under omrøring til 8-0°C. Der tildryppes en
5 opløsning af 12 g 3-amino-4,4,4-trifluorcarboxylsyre-ethylester i 30 ml dimethylformamid. Efter afsluttet tilsætning omrøres blandingen i 1 time ved 5°C. Derefter afkøles blandingen til en indre temperatur på -65°C, og en opløsning af 10 g 2-chlor-4-fluor-5-isocyanatoben-
10 zoesyre-cyclopentylester i 30 ml toluen tildryppes. Reaktionsblandin- gen omrøres i yderligere 2,5 timer ved -65°C. Derefter tildryppes 30 ml cyclopentanol, og reaktionsblandingen lades opvarme til stuetemperatur. Den gøres sur med 10 ml iseddike og tilsættes 500 ml vand, og den resulterende vandige opløsning ekstraheres to gange med hver gang 250 ml ethylacetat. De organiske faser samles, vaskes hver
15 én gang med 200 ml vand og 200 ml mættet natriumchloridopløsning, tørres over vandfrit magnesiumsulfat og inddampes under reduceret tryk. Remanensen oprenses kromatografisk på en silicagelsøjle under anvendelse af ethylacetat/n-hexan (1:3) som elueringsmiddel, og på denne måde fås 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-4-trifluormethyl-
20 1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cyclopentylester som farveløs olie, ¹H-NMR(CDCl₃, 400MHz): 1,50-2,05 (m,8H), 5,34-5,48 (m,1H), 6,23 (s,1H), 7,36 (d,1H), 7,85 (d,1H); massespektrum (m/e): M⁺ 420 (1).

EKSEMPEL 27

4,5 g 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-4-trifluormethyl-1(2H)-
25 pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cyclopentylester, 2,1 g kalium- hydrogencarbonat og 1,5 ml diethylsulfat opvarmes i 50 ml acetone i 4 timer ved tilbagesvalingstemperatur. Derefter fradestilleres opløsningsmidlet, og remanensen fordeles på 150 ml diethylether og 150 ml vand. Den vandige fase ekstraheres med yderligere 150 ml
30 diethylether, og de samlede organiske faser vaskes to gange med hver gang 150 ml vand, tørres over vandfrit magnesiumsulfat og inddampes. Remanensen oprenses kromatografisk på en silicagelsøjle under anvendelse af ethylacetat/n-hexan (1:4) som elueringsmiddel. På denne måde fås 2-chlor-5-[3-ethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-4-trifluormethyl-

1(2H)pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cyclopentylester som farveløs olie, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 1,36 (t, 3H), 1,56-2,04 (m, 8H), 4,02 (q, 2H), 5,36-5,45 (m, 1H), 6,35 (s, 1H), 7,36 (d, 1H), 7,82 (d, 1H); massespektrum (m/e): M^+ 448(1), samt 2-chlor-5-[2-ethoxy-6-oxo-4-trifluormethyl-1(6H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cyclopentylester, smp 90-91°C.

EKSEMPEL 28

En opløsning af 18,0 g 2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-4-methyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-isopropylester i 60 ml methylenchlorid omrøres intensivt med 100 ml koncentreret svovlsyre i 5 minutter og hældes derefter på 1 kg is. De resulterende krystaller isoleres ved sugefiltrering, vaskes to gange med hver gang 50 ml vand og opløses i 300 ml methanol. Moderluden udrystes to gange med hver gang 100 ml methylenchlorid, og den organiske fase vaskes neutral med vand og forenes med den methanoliske opløsning. Denne opløsning tørres over vandfrit natriumsulfat og inddampes til tørhed. Den krystallinske remanens opslættes med 100 ml eddikesyre-ethylester ved 70°C og afkøles til stuetemperatur, og krystallerne isoleres ved sugefiltrering og vaskes med diethylether. Der vindes 2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-4-methyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre, smp 247-248°C.

II. Fremstilling af benzoesyrerne III og enoletterne deraf:

EKSEMPEL 29

En opløsning af 5 g 2-chlor-4-fluor-5-[2-methoxy-6-oxo-4-trifluormethyl-1(6H)-pyrimidinyl]-benzoesyre-isopropylester i 20 ml methylenchlorid blandes under omrøring og afkøling ved 20-25°C med 25 ml koncentreret svovlsyre. Reaktionsblandingen omrøres i 20 minutter ved stuetemperatur og hældes på 100 g is. Den organiske fase skilles fra, den vandige fase udrystes to gange med hver gang 15 ml ethylacetat, og den samlede organiske fase vaskes neutral med vand. Derefter tørres opløsningen over vandfrit natriumsulfat og inddampes til

tørhed under reduceret tryk. Den harpiksartige remanens omkrystalliseres af diethylether/n-hexan. Der vindes 2-chlor-4-fluor-5-[2-methoxy-6-oxo-4-trifluormethyl-1(6H)pyrimidinyl]-benzoesyre, smp 205-210°C.

5 På analog måde fås ved anvendelse af:

2-chlor-4-fluor-5-[2-methoxy-6-oxo-4-pentafluorethyl-1(6H)-pyrimidinyl]-benzoesyre-isopropylester forbindelsen 2-chlor-4-fluor-5-[2-methoxy 6-oxo-4-pentafluorethyl-1(6H)-pyrimidinyl]-benzoesyre, smp 197-199°C;

10 2-chlor-4-fluor-5-[5-fluor-2-methoxy-6-oxo-4-trifluormethyl-1(6H)-pyrimidinyl]-benzoesyre-isopropylester forbindelsen 2-chlor-4-fluor-5-[5-fluor-2-methoxy-6-oxo-4-trifluormethyl-1(6H)-pyrimidinyl]-benzoesyre, smp 199-201°C;

15 2-chlor-4-fluor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-benzoesyre-isopropylester forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre, smp 239-242°C;

20 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-benzoesyre-isopropylester forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-benzoesyre, smp 235-236°C;

25 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-pentafluorethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-isopropylester forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-pentafluor-ethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre, smp 229-231°C;

2-chlor-5-[3,6-dihydro-3,4-dimethyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-isopropylester forbindelsen 2-chlor-5-[3,6-dihydro-3,4-dimethyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre, smp 236-239°C;

2-chlor-5-[2-methoxy-6-oxo-4-trifluormethyl-1(6H)-pyrimidinyl]-benzoesyre-isopropylester forbindelsen 2-chlor-5-[2-methoxy-6-oxo-4-trifluormethyl-1(6H)-pyrimidinyl]-benzoesyre, smp 265-268°C.

III. Fremstilling af 3-isocyanatobenzoesyreester med formlen XI:

5 EKSEMPEL 30

Den som udgangsmateriale i eksempel 26 påkrævede 2-chlor-4-fluor-5-isocyanatobenzoesyre-cyclopentylester kan fremstilles som følger:

En blanding af 100 g 2-chlor-4-fluor-5-nitrobenzoesyre, 50 ml thionylchlorid og 100 ml benzen opvarmes under tilsætning af 0,5 ml
10 dimethylformamid i 4 timer ved tilbagesvalingstemperatur. Derefter fradestilleres opløsningsmidlet; tilbage bliver råt 2-chlor-4-fluor-5-nitrobenzoylchlorid.

2-chlor-4-fluor-5-nitrobenzoylchlorid opløs i 400 ml dioxan, og opløsningen dryppes under omrøring ved stuetemperatur til en
15 opløsning af 36 ml cyclopentanol og 42 ml pyridin i 300 ml dioxan. Efter afsluttet tilsætning omrøres i yderligere 4 timer ved stuetemperatur, opløsningen hældes på 300 g is og 300 ml 2N-saltsyre og ekstraheres to gange med hver gang 300 ml ethylacetat.

De samlede organiske faser vaskes én gang med 300 ml 2N-saltsyre og
20 tre gange med hver gang 150 ml mættet natriumchloridopløsning, tørres over vandfrit magnesiumsulfat og inddampes. Efter omkrystallisation af diisopropylethyl/n-hexan fås 2-chlor-4-fluor-5-nitrobenzoesyre-cyclopentylester, smp 44-45°C.

71 g jernpulver hældes i 190 ml ethanol, 50 ml vand og 5 ml 32%'s
25 saltsyre under omrøring, og det hele opvarmes til 75°C (indre temperatur). Til denne blanding dryppes en varm opløsning af 100 g 2-chlor-4-fluor-5-nitrobenzoesyre-cyclopentylester i 50 ml ethanol. Reaktionsblandingen omrøres i yderligere 2 timer ved 70-75°C (indre temperatur), afkøles og isoleres efter afkøling ved sugefiltrering
30 gennem Celite, og filterkagen skylles efter med 500 ml vand,

efterfulgt af 200 ml ethylacetat. Filtratet bringes med mættet kaliumhydrogencarbonatopløsning til en pH-værdi på 8, og det resulterende brune bundfald frafiltreres gennem Celite. Filtratet ekstraheres to gange med hver gang 400 ml ethylacetat, de samlede
5 organiske faser vaskes to gange med hver gang 200 ml mættet natriumchloridopløsning, tørres over vandfrit magnesiumsulfat og inddampes. Derefter oprenses remanensen kromatografisk på en silicagelsøjle under anvendelse af ethylacetat/n-hexan (1:4) som elueringsmiddel og krystalliseres af diisopropylether/n-hexan. Der vindes på denne måde
10 5-amino-2-chlor-4-fluorbenzoesyre-cyclopentylester, smp 61-62°C.

Til en til 70°C (indre temperatur) opvarmet opløsning af 9 ml diphosgen i 40 ml ethylacetat dryppes under omrøring en opløsning af 19 g 5-amino 2-chlor-4-fluorbenzoesyrecyclopentylester i 100 ml ethylacetat. Reaktionsblandingen opvarmes derefter i 2 timer ved
15 tilbagesvalingstemperatur. Derefter fradestilleres opløsningsmidlet, og remanensen destilleres i kuglerør under stærkt reduceret tryk. Der vindes derefter den som udgangsmateriale i eksempel 26 nødvendige 2-chlor-4-fluor-5-isocyanatobenzoesyre-cyclopentylester, kogepunkt 160°C/0,06 mm Hg.

20 IV. Formuleringseksempler:

EKSEMPEL 31

Et emulgerbart koncentrat indeholder følgende bestanddele:

Forbindelse ifølge opfindelsen (aktivstof)	50 g/l
N-methylpyrrolidon (co-opløsningsformidler)	200 g/l
25 nonylphenol-(10)ethoxylat (ikke-ionogen emulgator)	50 g/l
calcium-dodecylbenzolsulfonat (anionisk emulgator)	25 g/l
blanding af alkylbenzolen (opløsningsmiddel)	til 1000 ml

Aktivstoffet og emulgatorerne opløses under omrøring i co-opløsningsformidleren, og opløsningen suppleres med opløsningsmidlet op til 1
30 liter.

Det resulterende emulgerbare koncentrat kan emulgeres i vand og resulterer således i en brugsfærdig sprøjtevæske med den ønskede koncentration..

5 EKSEMPEL 32

Til fremstilling af et 25%'s sprøjtepulver blandes de nedenfor anførte bestanddele med hinanden:

	Forbindelse ifølge opfindelsen (aktivstof)	25 g
	kiselsyre, hydratiseret	
10	(bærestof, hjælpemiddel til formaling)	5-25 g
	natriumlaurylsulfat (befugtningsmiddel)	1 g
	natriumlignosulfonat (dispergeringsmiddel)	2 g
	kaolin (bærestof)	67-47 g
		100 g
15	Derefter blev blandingen formalet fint under anvendelse af en stiftmølle eller lignende anordning til formaling.	

Det resulterende sprøjtepulver giver ved omrøring i vand en fin suspension, der egner sig som brugsfærdig sprøjtevæske.

20 V. Biologiske eksempler:

EKSEMPEL B1

Præemergent herbicid virkning

I et væksthuse foretages umiddelbart efter udsåningen af frø af forsøgsplanterne (en række ukrudtsplanter, både en-kimbladede og to-kimbladede) i udsåningsskåle behandling af jordoverfladerne med en vandig sprøjtevæske svarende til en anvendelsesmængde på 3 kg aktivt stof/ha.

Forsøgsforbindelserne formuleres fortrinsvis som emulgerbart koncentrat, som umiddelbart før anvendelsen fortyndes i vand til den ønskede koncentration. Uopløselige stoffer formuleres ved hjælp af kaolin som indifferent bærer som fugtepulver. Umiddelbart før anvendelsen suspenderes fugtepulveret i vand.

Doseringen i g aktivt stof/ha er beregnet på jordoverfladerne i beholderne medmindre andet er angivet. Sprøjterumfanget udgør 500 l/ha.

Planteفرøene udsås i planteplastpotter af forskellig størrelse med varmesteriliseret (dampbehandlet) jord (lerjord: 2,6% tørv, 20% ler, 30% slik, 47% sand). Planterne holdes i væksthuset ved moderat temperatur (17-25°C om vinteren, 18-35°C om sommeren) (luftfugtighed 30-90%). Lysperiodens længde udgør 13-16 timer pr. dag, og om nødvendigt anvendes kunstigt lys (15000 Lux). Den kunstige belysning aktiveres også automatisk ved utilstrækkelig dagslysintensitet.

Efter 4 ugers forløb bedømmes den herbicide virkning ved hjælp af en lineær tre-trinsskala (2 = 80-100%'s beskadigelse, 1 = 30-79%'s beskadigelse, 0 = 0-29%'s beskadigelse) i sammenligning med en ubehandlet kontrolgruppe.

I dette forsøg udviser forbindelserne med formlen I fremstillet i eksemplerne kraftig herbicid virkning.

I nedenstående tabel B1 er anført den herbicide virkning opnået med konkrete forbindelser med formlen I.

I forbindelserne anvendes følgende forkortelser:

SORG Sorghum halepense
ECHI Echinochloa crus-galli
AVEN Avena fatua
ALOP Alopecurus myosuroides
CHEN Chenopodium album
STEL Stellaria media
ABUT Abutilon theophrasti
DATU Datura stramonium
MATR Matricaria chamomilla
CASS Cassia obtusifolia

EKSEMPEL B2

5 Postemergent herbicid virkning (kontaktherbicid)

Et antal ukrudtsplanter, såvel en-kimbladede som to-kimbladede, behandles efter spiringen (på 4- til 6-bladstadiet) med en vandig suspension af aktivt stof i en dosering på 3 kg aktivt stof/ha.

- 10 Forsøgsforbindelserne formuleres fortrinsvis som emulgerbart koncentrat, som fortyndes i vand til den ønskede koncentration umiddelbart inden anvendelsen. Uopløselige stoffer formuleres ved hjælp af kaolin som indifferent bærestof som fugtepulver. Dette suspenderes i
- 15 vand umiddelbart inden anvendelsen.

Doseringen i g aktivt stof/ha er beregnet på jordoverfladerne i beholderen, medmindre andet er anført. Sprøjterumfanget udgør 500 l/ha.

Plantefrøene udsås i plastplantepotter af forskellig størrelse med varmesteriliseret (dampbehandlet) jord ("Optima"-jord: 80% tørv, 20% sandblandet kalkholdigt ler). Planterne holdes i væksthushold ved moderat temperatur (17-25°C om vinteren, 18-35°C om sommeren) (luftfugtighed 30-90%). Lysperiodens længde udgør 13-16 timer pr.dag, og om nødvendigt anvendes kunstigt lys (15000-18000 Lux). Den kunstige belysning aktiveres også automatisk ved utilstrækkelig dagslysintensitet.

Efter 3 ugers forløb bedømmes den herbicide virkning ved hjælp af en lineær tre-trinsbedømmelsesskala (2 = 80-100%'s beskadigelse, 1 = 30-79%'s beskadigelse, 0 = 0-29%'s beskadigelse) i sammenligning med en ubehandlet kontrolgruppe.

Også i dette forsøg opnås kraftig herbicid virkning med de i eksemplerne beskrevne forbindelser.

I nedenstående tabel B2 er anført den herbicide virkning opnået med en række af forbindelserne med formelen I

Tabel B2Postemergent herbicid virkning

Forbindelse ifølge eksempel nr.	Plante									
	S	E	A	A	C	S	A	D	M	C
	O	C	V	L	H	T	B	A	A	A
	R	H	E	O	E	E	U	T	T	S
	G	I	N	P	N	L	T	U	R	S
1.1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.6	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.7	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.8	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.9	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.10	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.12	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.13	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.14	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.15	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.16	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.17	2	2	1	2	2	1	2	2	2	2
1.18	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2
1.20	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.21	2	2	1	1	2	2	2	2	2	1
1.22	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.23	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.26	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.27	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1.28	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2
1.30	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2
2.1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
2.2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
27	2	2	2	1	2	2	2	2	2	2

I tabel B2 anvendes følgende forkortelser:

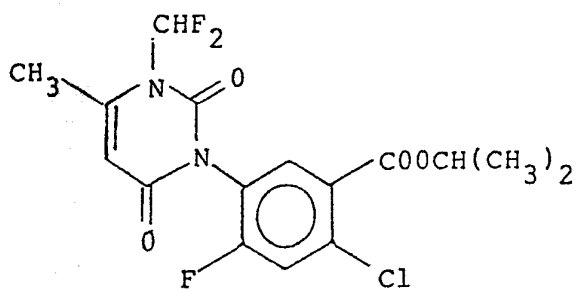
SORG Sorghum halepense
 ECHI Echinochloa crus-galli
 AVEN Avena fatua
 ALOP Alopecurus myosuroides
 CHEN Chenopodium album
 STEL Stellaria media
 ABUT Abutilon theophrasti
 DATU Datura stramonium
 MATR Matricaria chamomilla
 CASS Cassia obtusifolia

EKSEMPEL B3

Herbicidt sammenligningsforsøg

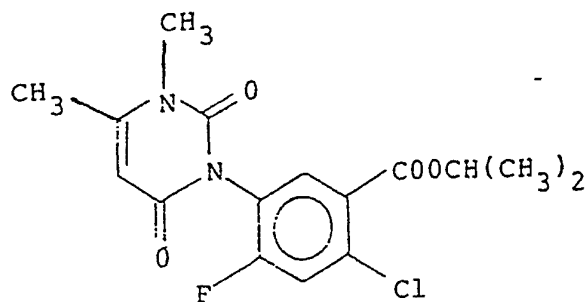
5 I dette sammenligningsforsøg anvendes to forsøgsforbindelser: forbindelse A ifølge opfindelsen med den nedenfor anførte formel og forbindelse B, som er kendt fra EP 195.346A2:

Forbindelse A:



(eksempel nr. 4)

Forbindelse B:



(kendt fra EP 195.346A2)

De to forbindelsers herbicide virkning mod forskellige græsagtige ukrudtsplanter og bredbladede ukrudtsplanter bestemmes på følgende måde:

- 5 Frø af forsøgsplanterne udsås i 350 mm plastbægre (7 x 7 x 7 cm) i en dybde på 0,5-2,0 cm i to forskellige jordtyper:
- steriliseret lerjord indeholdende ca. 2,6% tørv, 20,6% ler, 30,4% slik og 49% sand til præemergens-applikation
- 10 - steriliseret "Optima"-jord indeholdende ca. 80% tørv og ca. 20% sandblandet kalkholdigt ler.

- Forsøgsforbindelserne formuleres i hvert enkelt tilfælde som en 1%'s acetoneopløsning, der fortyndes umiddelbart inden anvendelsen med den nødvendige mængde ledningsvand
- 15 (i tilfælde af en opløselig forsøgsforbindelse) eller som et 10%'s fugtepulver under anvendelse af kaolin som indifferent fortyndingsmiddel. Umiddelbart inden anvendelsen suspenderes fugtepulveret i den beregnede mængde ledningsvand (i tilfælde af en uopløselig
- 20 forsøgsforbindelse).

Til postemergensforsøget sættes endvidere 0,5 rumfangs-procent af fugtemidlet nonylphenol-(8)-ethoxylat til sprøjteopløsningen efter suspensionen.

- Frøene eller planterne anbragt i plastbægrene sprøjtes med
- 25 opløsningen eller suspensionen af forsøgsforbindelsen enten 12-24 timer efter udsåningen (med vanding ca. 1/2 time før og efter behandlingen) ved præemergensforsøget, eller når planterne har nået 1- til 2-bladstadiet ved postemergensforsøget. Derefter dyrkes planterne i et
- 30 væksthhus med en lysperiode på 16 timer pr. dag. Bedømmelsen af resultaterne foretages 4 uger efter præemergens-behandlingen og 3 uger efter postemergensbehandlingen. De

enkelte forsøgsforbindelsers herbicide virkning bedømmes ved sammenligning med planter, som er dyrket under de samme betingelser, men som ikke er behandlet med forsøgsforbindelsen. Resultaterne udtrykt i % af det maksimalt opnåelige sammenlignet med de ubehandlede kontrolplanter, er anført i nedenstående tabel, hvori der anvendes følgende forkortelser for de anvendte græsagtige ukrudtsplanter og bredbladede ukrudtsplanter:

10 Græsagtige ukrudtsplanter

- Seta = *Setaria faberii*
 Aven = *Avena fatua*
 Poa = *Poa annua*
 Agro = *Agropyron repens*
 15 Sorg = *Sorghum halepense*
 Echi = *Echinochloa crus-galli*
 Cype = *Cyperus esculentus*

Bredbladede ukrudtsplanter

- Stel = *Stellaria media*
 20 Sina = *Sinapis alba*
 Gali = *Galium aparine*
 Matr = *Matricaria chamomilla*
 Amar = *Amaranthus retroflexus*

Postemergens:

Forsøgs- forbin- delse	Dosis g forsøgs- forbindelse/ha	Ukrudtsplanter							
		Seta	Aven	Poa	Agro	Stel	Sina	Gali	Matr
Forbindelse	30	80	40	60	30	60	60	100	60
A	100	100	50	90	40	80	80	100	100
Forbindelse	30	40	20	50	20	30	30	40	40
B	100	60	20	60	30	50	40	60	70

Præemergens:

Forsøgs- forbin- delse	Dosis g forsøgs- forbindelse/ha	Ukrudtsplanter					
		Sorg	Echi	Seta	Cype	Amar	Stel
Forbindelse	10	80	60	100	60	100	10
A	30	100	100	100	60	100	90
Forbindelse	10	20	10	60	0	70	0
B	30	30	20	90	0	100	0

Konklusion

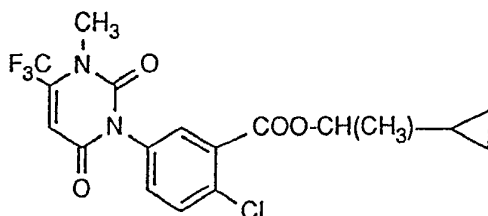
- 5 Ved alle doseringer og mod alle græsagtige eller bred-
 bladede ukrudtsplanter, med blot én undtagelse, udviser
 forbindelse A en signifikant højere herbicid virkning end
 forbindelse B. Undtagelsen vedrører sammenligningen på
 10 Amaranthus retroflexus ved en dosering på 30 g/ha, hvor
 begge forbindelser udviser 100%'s virkning. Ved den lave
 dosering på 10 g/ha udviser forbindelse A imidlertid
 100%'s virkning mod Amaranthus retrofelxus, hvorimod
 forbindelse B udviser en signifikant lavere virkning på
 70%. Totalt set er forbindelse A således mere virksom mod
 15 denne bredbladede ukrudtsplante end forbindelse B. Betrag-
 tes resultaterne under ét, kan man sammenfattende sige, at
 forbindelse A, der er en repræsentativ forbindelse ifølge
 opfindelsen, har udmærket herbicid virkning mod en række
 græsagtige og bredbladede ukrudtsplanter, og denne
 20 virkning er bedre, i de fleste tilfælde endog langt bedre
 end virkningen af den nærtbeslægtede kendte forbindelse.

EKSEMPEL B4

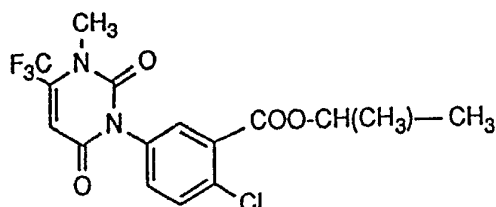
Sammenligning af herbicid virkning

Forsøgsplanten *Echinochloa crus galli* udsås i overfladen af standardjord i plastbægre. Derefter tilsættes vand op til dækning af jordoverfladerne. 3 dage senere påføres forsøgsforbindelserne i form af en vandig suspension på forsøgsplanterne svarende til en dosering på henholdsvis 30 og 10 g aktivt stof/ha (500 l/ha). Umiddelbart efter påføringen hæves vandspejlet med 1 cm, og forsøgsplanterne videredyrkes i væksthuset under optimale betingelser. 2 uger efter påføringen bedømmes forsøgsresultater. Den fytotoksiske virkning angives i %.

Som forsøgsforbindelser anvendes som forbindelse ifølge opfindelsen den i eksempel 1/26 fremstillede forbindelse og som kendt sammenligningsforbindelse forbindelse C.



(eksempel 1/26)



(forbindelse C, kendt fra EP 195.346A2)

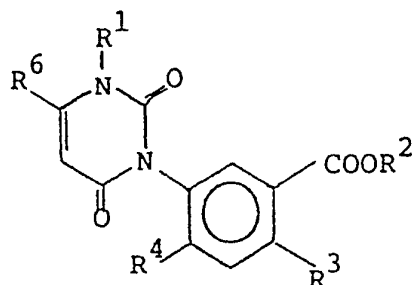
Forbindelse: Anvendelsesmængde: Fytotoksisk virkning:

	1/26	30 g/ha	100%
	C	30 g/ha	70%
5	1/26	10 g/ha	80%
	C	10 g/ha	60%

Det fremgår af de ovenfor anførte resultater, at forbindelse 1/26 ifølge opfindelsen både ved en dosering på 30 g aktivt stof/ha som ved en dosering på 10 g aktivt stof/ha udviser en overraskende god herbicid virkning mod *Echinochloa crus galli* i forhold til den strukturelt nærtbeslægtede kendte forbindelse.

P A T E N T K R A V

1. 3-Phenyluraciler med den almene formel

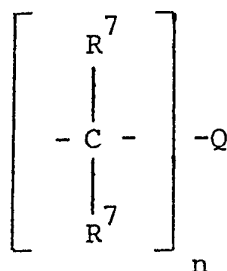


I

5 hvor

R¹ betegner C₁₋₄-alkyl eller C₁₋₄-halogenalkyl,

R² betegner en gruppe



eller også hydrogen, C₁₋₈-alkyl, C₂₋₈-alkenyl, C₂₋₈-alkynyl eller C₂₋₈-alkoxyalkyl, når R¹ betegner halogenalkyl,

10 R³ betegner halogen,

R⁴ betegner hydrogen eller halogen,

R⁶ betegner C₁₋₄-alkyl eller C₁₋₄-halogenalkyl,

symbolerne R⁷ betegner uafhængigt af hinanden hydrogen eller C₁₋₃-alkyl,

15 n betegner tallet 0, 1 eller 2,

og

Q betegner en eventuelt med en eller flere C₁₋₄-alkylgrupper substitueret mættet tre- til syvleddet carbocyklisk eller heterocyklisk gruppe, idet sidstnævnte har 1 eller 2 oxygenatomer eller et svovlatom og eventuelt en ketofunktion i ringen,

20

eller

- Q betegner en eventuelt med halogen, C₁₋₄-alkyl, C₁₋₄-halogenalkyl, C₁₋₄-alkoxy, nitro og/eller cyano mono- eller flere gange substitueret phenylgruppe, der yderligere kan indeholde en tilkondenseret dioxolanring, og de tilsvarende enolethere af de forbindelser med formelen I, hvor R¹ betegner C₁₋₄-alkyl, samt salte af de forbindelser med formlen I, hvor R² betegner hydrogen.
2. Forbindelser ifølge krav 1, kendetegnet ved, at R¹ betegner C₁₋₄-alkyl, især methyl, og enolethere og salte deraf.
3. Forbindelser ifølge krav 1, kendetegnet ved, at R¹ betegner C₁₋₄-halogenalkyl, især difluormethyl, R² betegner hydrogen, C₁₋₈-alkyl, C₂₋₈-alkenyl, C₂₋₈-alkynyl, C₂₋₈-alkoxyalkyl eller en gruppe -(CR⁷R⁷)_n-Q, og Q betegner enten en eventuelt med en eller flere C₁₋₄-alkylgrupper substitueret mættet tre- til syvleddet carbocyklisk eller heterocyklisk gruppe, idet sidstnævnte i ringen har 1 eller 2 oxygenatomer eller et svovlatom, eller betegner en eventuelt med halogen, C₁₋₄-alkyl, C₁₋₄-halogenalkyl, C₁₋₄-alkoxy, nitro og/eller cyano mono- eller flere gange substitueret phenylgruppe, og saltene af disse forbindelser, hvor R² betegner hydrogen.
4. Forbindelser ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 3, kendetegnet ved, at R³ betegner chlor eller brom, og R⁴ betegner fluor; eller R³ betegner chlor eller brom, og R⁴ betegner hydrogen; R⁶ betegner C₁₋₄-alkyl; og R² betegner en gruppe -(CH₂)_n-Q, hvor n betegner tallet 0 eller 1.
5. Forbindelse ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3, kendetegnet ved, at den er valgt blandt 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cycloheptylester,

2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(tetrahydrofuran-3-yl)ester,

- 5 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(1,3-dioxan-5-yl)ester,

- 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cyclopropyl-
10 methylester,

2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-tetrahydrofurfurylester,

- 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(1,3-dioxolan-4-ylmethyl)ester
15

2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-benzylester,

- 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(4,4-dimethyl-2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)ester,
20

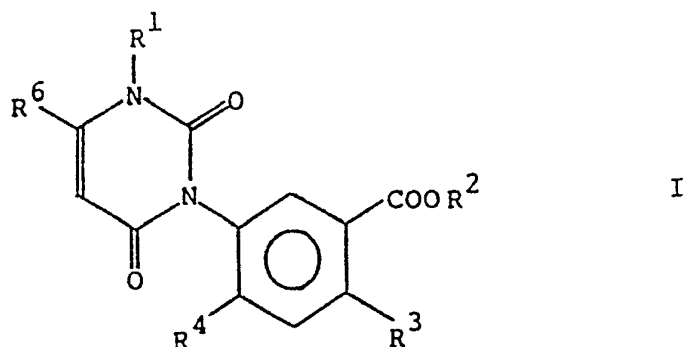
2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cyclopentylester,

- 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(1-cyclopropylethyl)ester,
25

- 2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cyclohexylester,
30

- 2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-4-methyl-2,6-dioxo-1(2H)pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-isopropylester,
- 2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-4-methyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre,
- 5-[4-ethyl-3-difluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-2-chlor-4-fluorbenzoesyre-isopropylester,
- 5-[4-ethyl-3-difluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-2-brom-4-fluorbenzoesyre-isopropylester,
- 10 2-brom-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-4-methyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-isopropylester,
- 2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-4-methyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-2-propynylester,
- 2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-4-methyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-methylester,
- 15 2-chlor-5-[3,6-dihydro-3,4-dimethyl-2,6-dioxo-1(2H)pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cyclopropylmethylester,
- 2-chlor-5-[3,6-dihydro-3,4-dimethyl-2,6-dioxo-1(2H)pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(1-cyclopropylethyl)ester,
- 20 2-chlor-5-[3,6-dihydro-3,4-dimethyl-2,6-dioxo-1(2H)pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cyclopentylester og
- 2-chlor-5-[3,6-dihydro-3,4-dimethyl-2,6-dioxo-1(2H)pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(tetrahydrofuran-3-yl)ester.

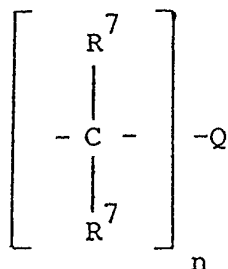
6. Ukrudtsbekæmpelsesmiddel, kendetegnet ved, at det
- 25 indeholder en virksom mængde af mindst én forbindelse med den almene formel



hvor

R^1 betegner C_{1-4} -alkyl eller C_{1-4} -halogenalkyl,

5 R^2 betegner en gruppe



eller også hydrogen, C_{1-8} -alkyl, C_{2-8} -alkenyl, C_{2-8} -alkynyl eller C_{2-8} -alkoxyalkyl, når R^1 betegner halogenalkyl,

R^3 betegner halogen,

R^4 betegner hydrogen eller halogen,

10 R^6 betegner C_{1-4} -alkyl eller C_{1-4} -halogenalkyl

symbolerne R^7 uafhængigt af hinanden betegner hydrogen eller C_{1-3} -alkyl,

n betegner tallet 0, 1 eller 2,

og

15 Q betegner en eventuelt med en eller flere C_{1-4} -alkylgrupper substitueret mættet tre- til syvleddet carbocyklisk eller heterocyklisk gruppe, idet sidstnævnte har 1 eller 2 oxygenatomer eller et svovlatom og eventuelt en ketofunktion i ringen,

20 eller

Q betegner en eventuelt med halogen, C_{1-4} -alkyl, C_{1-4} -halogenalkyl, C_{1-4} -alkoxy, nitro og/eller cyano mono- eller flere gange substitueret phenylgruppe, der yderligere kan indeholde en tilkondenseret dioxolanring,

eller indeholder en enolether af en sådan forbindelse I, hvor R^1 betegner C_{1-4} -alkyl, eller et salt af en sådan forbindelse I, hvor R^2 betegner hydrogen, samt formuleringshjælpestoffer.

7. Ukrudtsbekæmpelsesmiddel ifølge krav 6, kendetegnet ved, at det indeholder en virksom mængde af mindst én forbindelse valgt fra gruppen

2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cycloheptylester,

2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(tetrahydrofuran-3-yl)ester,

2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(1,3-dioxan-5-yl)ester,

2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cyclopropylmethylester,

2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-tetrahydrofurfurylester,

2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(1,3-dioxolan-4-ylmethyl)ester

2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-benzylester,

2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(4,4-dimethyl-

2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)ester,

2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluoromethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cyclopentyl-
5 ester,

2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluoromethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(1-cyclopropylethyl)ester,

2-chlor-5-[3,6-dihydro-2,6-dioxo-3-methyl-4-trifluoromethyl-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cyclohexyl-
10 ester,

2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-4-methyl-2,6-dioxo-1(2H)pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-isopropylester,

2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-4-methyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre,
15

5-[4-ethyl-3-difluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-2-chlor-4-fluorbenzoesyre-isopropylester,

5-[4-ethyl-3-difluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-2-brom-4-fluorbenzoesyre-isopropylester,

2-brom-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-4-methyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-isopropylester,
20

2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-4-methyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-2-propynylester,

2-chlor-5-[3-difluormethyl-3,6-dihydro-4-methyl-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-methylester,
25

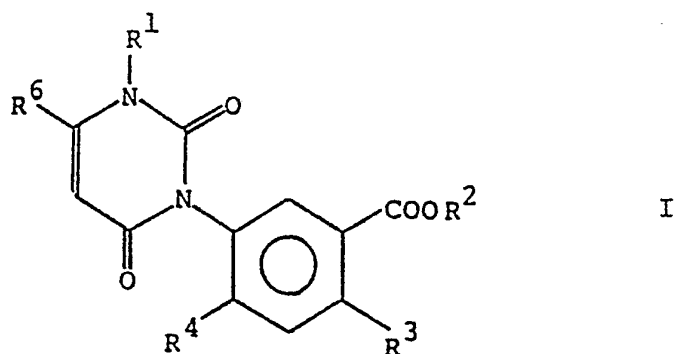
2-chlor-5-[3,6-dihydro-3,4-dimethyl-2,6-dioxo-1(2H)pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cyclopropylmethylester,

2-chlor-5-[3,6-dihydro-3,4-dimethyl-2,6-dioxo-1(2H)pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(1-cyclopropylethyl)ester,

2-chlor-5-[3,6-dihydro-3,4-dimethyl-2,6-dioxo-1(2H)pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-cyclopentylester og

2-chlor-5-[3,6-dihydro-3,4-dimethyl-2,6-dioxo-1(2H)pyrimidinyl]-4-fluorbenzoesyre-(tetrahydrofuran-3-yl)ester samt formuleringshjælpstoffer.

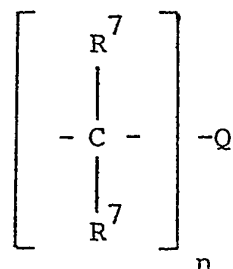
8. Fremgangsmåde til fremstilling af forbindelser
10 med den almene formel



hvor

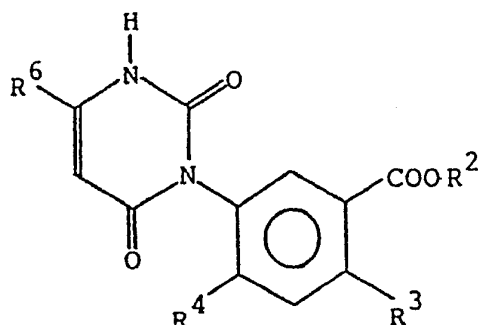
R¹ betegner C₁₋₄-alkyl eller C₁₋₄-halogenalkyl,

R² betegner en gruppe



eller også hydrogen, C₁₋₈-alkyl, C₂₋₈-alkenyl, C₂₋₈-alkynyl eller C₂₋₈-alkoxyalkyl, når R¹ betegner halogenalkyl, R³ betegner halogen,

- R^4 betegner hydrogen eller halogen,
 R^6 betegner C_{1-4} -alkyl, især methyl, eller C_{1-4} -halogen-alkyl
- 5 symbolerne R^7 uafhængigt af hinanden betegner hydrogen eller C_{1-3} -alkyl,
 n betegner tallet 0, 1 eller 2,
og
 Q betegner en eventuelt med en eller flere C_{1-4} -alkyl-
- 10 grupper substitueret mættet tre- til syvleddet carbo-
cyklisk eller heterocyklisk gruppe, idet sidstnævnte har 1 eller 2 oxygenatomer eller et svovlatom og eventuelt en ketofunktion i ringen,
eller
- 15 Q betegner en eventuelt med halogen, C_{1-4} -alkyl, C_{1-4} -halogenalkyl, C_{1-4} -alkoxy, nitro og/eller cyano mono- eller flere gange substitueret phenylgruppe, der yderligere kan indeholde en tilkondenseret dioxolanring eller af de tilsvarende enoethere af forbindelser med
- 20 formlen I, hvor R^1 betegner C_{1-4} -alkyl, eller salte af de forbindelser med formlen I, hvor R^2 betegner hydrogen, kendetegnet ved, at
- a) til fremstilling af de forbindelser med formlen I, hvor R^1 betegner C_{1-4} -alkyl eller C_{1-4} -halogenalkyl, idet R^2 er
- 25 forskellig fra hydrogen, når R^1 betegner C_{1-4} -halogenalkyl, underkastes et uracilderivat med den almene formel

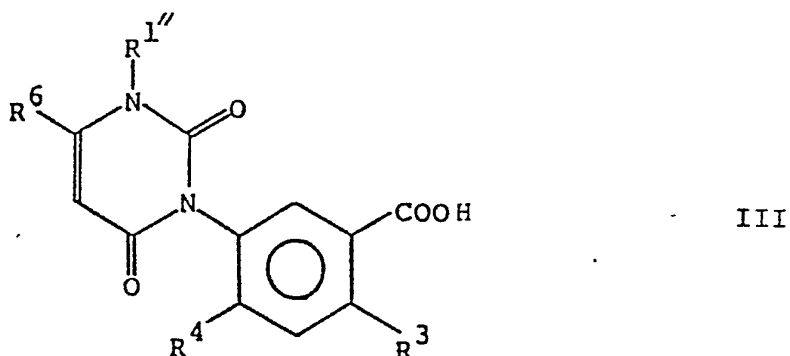


I'

hvor R^2 , R^3 , R^4 og R^6 har de ovenfor anførte betydninger,

en alkylering med et tilsvarende alkyleringsmiddel, der indeholder en C₁₋₄-alkyl- eller -halogenalkylgruppe med det forbehold, at, når der fremstilles en forbindelse med
 5 formlen I, hvor R¹ betegner C₁₋₄-halogenalkyl, så er R² i formlen I' forskellig fra hydrogen,

b) til fremstilling af de forbindelser med formlen I, hvor R² er forskellig fra hydrogen, og af de tilsvarende enol-
 ethere, hvor R¹ betegner C₁₋₄-alkyl, forestres en benzoee-
 10 syre med den almene formel



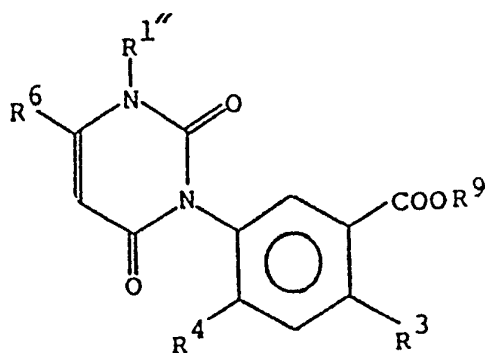
hvor R³, R⁴ og R⁶ har de ovenfor anførte betydninger, og R^{1''} betegner C₁₋₄-alkyl eller C₁₋₄-halogenalkyl, eller den tilsvarende enoletter, idet benzoesyren og enol-
 15 etheren deraf kan foreligge i form af et reaktionsdygtigt derivat, med en hydroxyforbindelse med den almene formel



IV

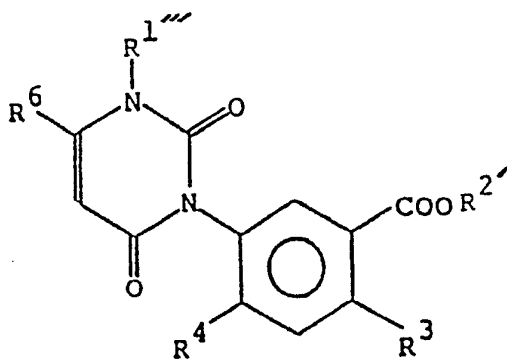
hvor R² har den ovenfor anførte betydning, bortset fra hydrogen,
 20 eller med et reaktionsdygtigt derivat af denne hydroxyforbindelse,

c) til fremstilling af de forbindelser med formlen I, hvor R¹ betegner C₁₋₄-alkyl eller C₁₋₄-halogenalkyl, underkastes en benzoesyreester med den almene formel



V

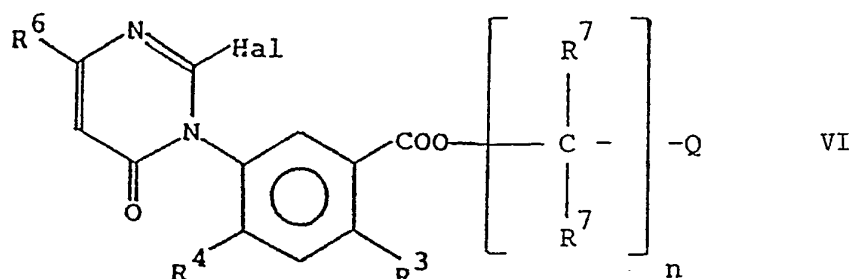
- hvor $R^{1''}$, R^3 , R^4 og R^6 har de ovenfor anførte betydninger, og R^9 betegner C_{1-6} -alkyl, C_{2-4} -alkenyl, C_{2-4} -alkynyl eller C_{2-6} -alkoxyalkyl, en omesterificering med en hydroxyforbindelse med den ovenfor anførte formel IV, idet reagenset IV har et højere kogepunkt end henholdsvis alkanolen, alkoxyalkanolen, alkenolen og alkynolen R^9OH ,
- 10 d) til fremstilling af de forbindelser med formlen I, hvor R^1 betegner C_{1-4} -halogenalkyl og R^2 hydrogen, hydrolyseres en benzoesyreester med den almene formel



I''

- hvor R^3 , R^4 og R^6 har de ovenfor anførte betydninger, og $R^{1'''}$ betegner C_{1-4} -halogenalkyl, og $R^{2'}$ har samme betydning som R^2 bortset fra hydrogen, til den tilsvarende benzoesyre,
- 15

- e) til fremstilling af enoletthere af forbindelserne med formlen I, hvor R^1 betegner C_{1-4} -alkyl, behandles et uracilderivat med den almene formel
- 20



hvor R^3 , R^4 , R^6 , R^7 , n og Q har de ovenfor anførte
 betydninger, og Hal betegner chlor eller brom,
 5 med en alkanol, alkenol eller alkynol $R^{1'}OH$ i nærværelse
 af en organisk base eller med det tilsvarende alkoholat,
 alkenolat eller alkynolat med den almene formel



hvor $R^{1'}$ betegner C_{1-4} -alkyl, og $M^{\oplus}$ betegner en
 10 ækvivalent af en metalion,
 og om ønsket omdannes en således vunden forbindelse med
 formlen I, hvori R^2 betegner hydrogen, til et salt.

9. Fremgangsmåde til bekæmpelse af ukrudt, kende-
tegnet ved, at det materiale, der skal beskyttes mod
 15 ukrudt, og/eller ukrudtet behandles med en virksom mængde
 af en forbindelse ifølge et hvilket som helst af kravene
 1-5 eller med et middel ifølge et hvilket som helst af
 kravene 6-7.

10. Anvendelse af en forbindelse ifølge et hvilket
 20 som helst af kravene 1-5 eller af et middel ifølge et
 hvilket som helst af kravene 6-7 til bekæmpelse af ukrudt.