



## (12) PATENTSKRIFT

Patent- og  
Varemærkestyrelsen

(51) Int.Cl.: C 07 D 285/12    A 01 N 43/72    C 07 D 263/34    C 07 D 271/06    C 07 D 271/10  
C 07 D 277/32    C 07 D 285/08

(21) Patentansøgning nr: PA 1989 03161

(22) Indleveringsdag: 1989-06-26

(24) Løbedag: 1989-06-26

(41) Alm. tilgængelig: 1989-12-28

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 2004-07-12

(30) Prioritet: 1988-06-27 DE 3821600

(73) Patenthaver: Bayer Aktiengesellschaft, D-51368 Leverkusen, Tyskland

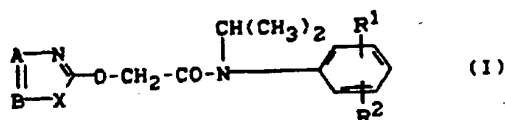
(72) Opfinder: Heinz Foerster, Am Eckbusch 47, 5600 Wuppertal 1, Tyskland  
Hans-Joachim Santel, Gruenstrasse 9a, 5090 Leverkusen 1, Tyskland  
Harry Strang, Unterdorfstrasse 6a, 4000 Duesseldorf 31, Tyskland  
Ernst Kysela, Virchowstrasse 14, D-5060 Bergisch Gladbach 1, Tyskland  
Robert R. Schmidt, In Waldwinkel 110, D-5060 Bergisch-Gladbach 2, Tyskland  
Roland Andree, Schillerstrasse 17, D 4018 Langenfeld, Tyskland  
Günther Beck, Am Mittelberg 19, D 5090 Leverkusen 1, Tyskland

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Ostenfeld A/S, Vester Søgade 10, 1601 København V, Danmark

(54) Benævnelse: Heteroaryloxyeddikesyre-N-isopropylanilider, fremgangsmåde til deres fremstilling samt deres anvendelse

(57) Sammendrag:

Heteroaryloxyeddikesyre-N-isopropyl-anilider med den almene formel (I)



hvor

A betyder nitrogen eller grupperingen C-R<sup>3</sup>, hvori R<sup>3</sup> betyder halogen, cyano, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, halogenalkoxy, alkylthio, halogenalkylthio, alkylsulfanyl eller alkylsulfonyl;

B betyder nitrogen eller grupperingen C-R<sup>4</sup>, hvori R<sup>4</sup> betyder halogen, cyano, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, halogenalkoxy, alkylthio, halogenalkylthio, alkylsulfanyl, halogenalkylsulfanyl, alkylsulfonyl, halogenalkylsulfonyl, eventuelt med halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy eller halogenalkoxy substitue-

fortsættes

ret phenyl eller grupperingen  $-CY_2-Z-R^5$ , hvori  
 $R^5$  betyder eventuelt med halogen, alkoxy eller  
alkylthio substitueret alkyl eller eventuelt  
med halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, halo-  
genalkoxy, alkylthio eller halogenalkylthio  
substitueret phenyl,

Y betyder hydrogen eller halogen,

Z betyder oxygen, svovl, SO eller  $SO_2$ ,

$R^1$  betyder hydrogen, halogen, cyano, nitro, alkyl, halo-  
genalkyl, alkoxy, halogenalkoxy, alkylthio eller halo-  
genalkylthio,

$R^2$  betyder hydrogen, halogen, alkyl, halogenalkyl eller  
alkoxy, og

X betyder oxygen eller svovl,

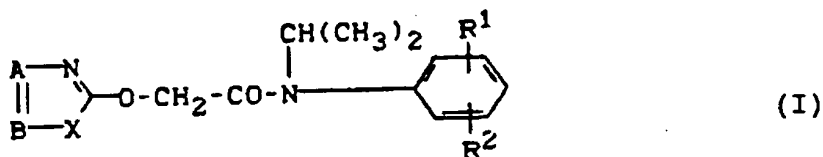
har en stærk herbicid virkning og gode selektive egenskaber.

Opfindelsen angår hidtil ukendte heteroaryloxyeddikesyre-N-isopropyl-anilider, en fremgangsmåde til deres fremstilling og deres anvendelse som herbicider.

Det er kendt, at bestemte heteroaryloxyeddikesyre-anilider, f.eks. 2-(5-chlor-1,3,4-thiadiazol-2-yl-oxy)-eddikesyre-N-methyl-anilid, har herbicide egenskaber (jf. EP-A nr. 192.117). Denne kendte forbindelses nytteplanteformelighed er imidlertid ikke altid helt tilfredsstillende. Kendt er desuden forbindelsen (5-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-anilid (jf. DE-A nr. 3.218.482, EP-A nr. 94.541 og US-A nr. 4.585.471).

Der er nu tilvejebragt hidtil ukendte heteroaryloxyeddikesyre-N-isopropyl-anilider med den almene formel (I)

15



20 hvori

- A betyder nitrogen eller grupperingen C-R<sup>3</sup>, hvori R<sup>3</sup> betyder fluor, chlor, brom, cyano, eventuelt med fluor og/eller chlor substitueret C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, eventuelt med fluor og/eller chlor substitueret C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, eventuelt med fluor og/eller chlor substitueret C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfinyl eller C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl,
- B betyder nitrogen eller grupperingen C-R<sup>4</sup>, hvori R<sup>4</sup> betyder fluor, chlor, cyano, eventuelt med fluor og/eller chlor substitueret C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, eventuelt med fluor og/eller chlor substitueret C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, eventuelt med fluor og/eller chlor substitueret C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio, eventuelt med fluor og/eller chlor substitueret C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfinyl, eventuelt med fluor og/eller chlor substitueret C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl, eventuelt med fluor, chlor, brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, trifluormethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy eller trifluormethoxy substitueret phenyl eller grupperingen -CY<sub>2</sub>-Z-R<sup>5</sup>,

hvori

- 5  $R^5$  betyder eventuelt med fluor og/eller chlor,  $C_1$ - $C_4$ -alkoxy eller  $C_1$ - $C_4$ -alkylthio substitueret  $C_1$ - $C_4$ -alkyl eller eventuelt med fluor, chlor, brom,  $C_1$ - $C_4$ -alkyl, trifluormethyl,  $C_1$ - $C_4$ -alkoxy, trifluormethoxy,  $C_1$ - $C_4$ -alkylthio eller trifluormethylthio substitueret phenyl,
- Y betyder hydrogen, fluor eller chlor,
- Z betyder oxygen, svovl, SO eller  $SO_2$ ,
- 10  $R^1$  betyder hydrogen, fluor, chlor, brom, cyano, nitro, eventuelt med fluor og/eller chlor substitueret  $C_1$ - $C_4$ -alkyl, eventuelt med fluor og/eller chlor substitueret  $C_1$ - $C_4$ -alkoxy eller eventuelt med fluor og/eller chlor substitueret  $C_1$ - $C_4$ -alkylthio,
- 15  $R^2$  betyder hydrogen, fluor, chlor, brom, methyl, trifluormethyl eller methoxy, og
- X betyder oxygen eller svovl,  
med undtagelse af forbindelserne  
(5-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-anilid,  
20 (3-Trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-anilid,  
(3-Chlor-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-anilid,  
25 (3-Chlor-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-N-(3-chlorphenyl)-amid,  
(3-Chlor-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-N-(4-chlorphenyl)-amid,  
(3-Chlor-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-  
30 N-(2,4-dichlorphenyl)-amid og  
(3-Chlor-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-N-(2-chlorphenyl)-amid.

Det har endvidere vist sig, at de hidtil ukendte heteroaryloxyeddikesyre-N-isopropyl-anilider med den almene  
35 formel (I) fås, når heteroarener med den almene formel (II)

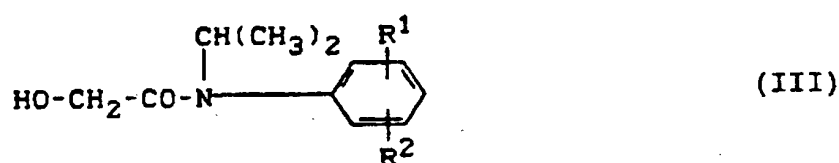
3



5

hvor A, B og X har de ovenfor angivne betydninger, og D betyder en nucleofug afgangsgruppe, omsættes med hydroxyeddikesyre-N-isopropyl-anilider med den almene formel (III)

10



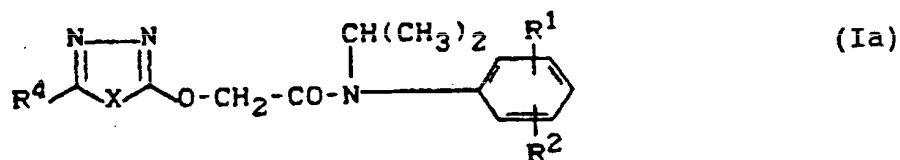
hvor  $\text{R}^1$  og  $\text{R}^2$  har de ovenfor angivne betydninger, eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel, eventuelt i nærværelse af et syrebindende middel og eventuelt i nærværelse af en katalysator.

Sluttelig har det vist sig, at de hidtil ukendte heteroaryloxyeddikesyre-N-isopropyl-anilider med den almene formel (I) har interessante herbicide egenskaber.

Overraskende viser de hidtil ukendte heteroaryloxyeddikesyre-N-isopropyl-anilider med den almene formel (I) ved en stærk herbicid virkning væsentligt bedre selektive egenskaber end det kendte 2-(5-chlor-1,3,4-thiadiazol-2-yl-oxy)-eddikesyre-N-methyl-anilid.

En særligt foretrukken gruppe af forbindelser med formelen (I) er de, der har formelen (Ia)

30

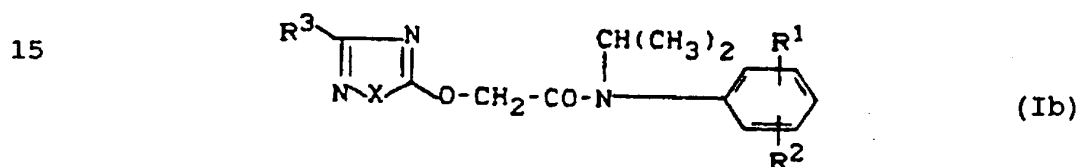


hvor

$\text{R}^1$  betyder hydrogen, fluor, chlor, methyl, trifluormethyl eller methoxy,

- R<sup>2</sup> betyder hydrogen,  
 R<sup>4</sup> betyder chlor, trifluormethyl, chlordifluormethyl, fluordichlormethyl, dichlormethyl, trichlormethyl, pentafluorethyl, heptafluorpropyl, methylthio, ethylthio, propylthio, methylsulfinyl, ethylsulfinyl, propylsulfinyl, methylsulfonyl, ethylsulfonyl, propylsulfonyl eller phenyl, og  
 X betyder oxygen eller svovl,  
 med undtagelse af forbindelsen (5-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-anilid.

En yderligere særligt foretrukken gruppe af forbindelser med formlen (I) er de, der har formlen (Ib)

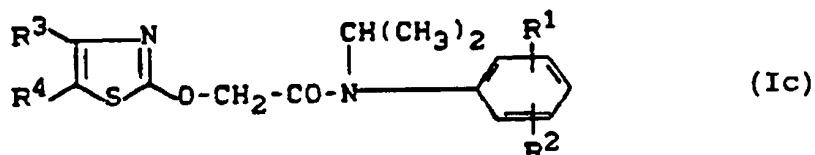


- hvor
- 20 R<sup>1</sup> betyder hydrogen, fluor, chlor, methyl, trifluormethyl eller methoxy,  
 R<sup>2</sup> betyder hydrogen,  
 R<sup>3</sup> betyder chlor, difluormethyl, trifluormethyl, chlordifluormethyl, fluordichlormethyl, dichlormethyl,  
 25 methyl, ethyl, propyl, isopropyl, methylthio, ethylthio, propylthio, methylsulfonyl, ethylsulfonyl, propylsulfonyl, methylsulfinyl, ethylsulfinyl eller propylsulfinyl, og  
 X betyder oxygen eller svovl,  
 30 med undtagelse af forbindelserne  
 (3-Chlor-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-anilid,  
 (3-Chlor-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-N-(3-chlorphenyl)amid,  
 35 (3-Chlor-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-N-(4-chlorphenyl)-amid og

(3-Chlor-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-N-(2-chlorphenyl)-amid.

En tredje særligt foretrukken gruppe af forbindelser med formlen (I) er de, der har formlen (Ic)

5



hvor

- 10 R<sup>1</sup> betyder hydrogen, fluor, chlor, methyl, trifluormethyl eller methoxy,  
 R<sup>2</sup> betyder hydrogen,  
 R<sup>3</sup> betyder chlor, fluor, methyl, difluormethyl, dichlormethyl, chlordifluormethyl, fluordichlormethyl, tri-  
 15 chlormethyl eller trifluormethyl, og  
 R<sup>4</sup> betyder chlor, cyano, difluormethyl, dichlormethyl, chlordifluormethyl, fluordichlormethyl, trichlormethyl eller trifluormethyl.

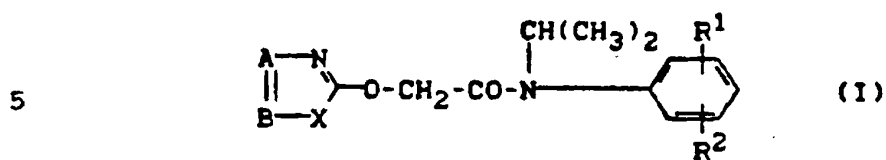
Eksempler på forbindelserne med formlen (I) er anført  
 20 i den nedenstående tabel I - jf. også sammenligningseksemplerne.

25

30

35

Tabel I: Eksempler på forbindelserne med formlen (I)



	A	B	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	N	C-Cl	S	H	H
10	N	C-Cl	S	4-F	H
	N	C-Cl	S	2-Cl	H
	N	C-Cl	S	3-Cl	H
	N	C-Cl	S	4-Cl	H
15	N	C-Cl	S	3-CH <sub>3</sub>	H
	N	C-Cl	S	4-CH <sub>3</sub>	H
	N	C-Cl	S	4-OCH <sub>3</sub>	H
20	N	C-CF <sub>3</sub>	S	2-F	H
	N	C-CF <sub>3</sub>	S	4-F	H
	N	C-CF <sub>3</sub>	S	2-Cl	H
	N	C-CF <sub>3</sub>	S	3-Cl	H
25	N	C-CF <sub>3</sub>	S	4-Cl	H
	N	C-CF <sub>3</sub>	S	3-CH <sub>3</sub>	H
	N	C-CF <sub>3</sub>	S	4-CH <sub>3</sub>	H
	N	C-CF <sub>3</sub>	S	4-OCH <sub>3</sub>	H
30	N	C-CF <sub>2</sub> Cl	S	H	H
	N	C-CFCl <sub>2</sub>	S	H	H
	N	C-CHCl <sub>2</sub>	S	H	H
	N	C-CCl <sub>3</sub>	S	H	H
35	N	C-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	S	H	H
	N	C-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	S	H	H

0

Tabel I (fortsat)

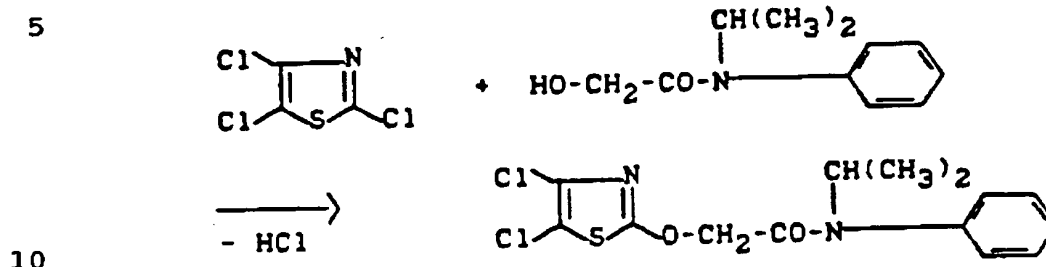
	A	B	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
5	N	C-SCH <sub>3</sub>	S	H	H
	N	C-SOCH <sub>3</sub>	S	H	H
	N	C-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	S	H	H
	C-Cl	N	O	H	H
10	C-CHF <sub>2</sub>	N	S	H	H
	C-CF <sub>3</sub>	N	S	H	H
	C-CCl <sub>2</sub> F	N	S	H	H
	C-CF <sub>2</sub> Cl	N	S	H	H
15	C-CHCl <sub>2</sub>	N	S	H	H
	C-CH <sub>3</sub>	N	S	H	H
	C-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N	S	H	H
20	C-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	N	S	H	H
	C-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N	S	H	H
	C-SCH <sub>3</sub>	N	S	H	H
	C-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N	S	H	H
25	C-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	N	S	H	H
	C-SOCH <sub>3</sub>	N	S	H	H
	C-SOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N	S	H	H
	C-SOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	N	S	H	H
30	C-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	S	H	H
	C-SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N	S	H	H
	C-SO <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	N	S	H	H
35	C-Cl	C-Cl	S	H	H

0

Tabel I (fortsat)

	A	B	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
5	C-Cl	C-Cl	S	4-F	H
	C-Cl	C-Cl	S	2-Cl	H
	C-Cl	C-Cl	S	3-Cl	H
	C-Cl	C-Cl	S	4-Cl	H
10	C-Cl	C-Cl	S	3-CH <sub>3</sub>	H
	C-Cl	C-Cl	S	4-CH <sub>3</sub>	H
	C-Cl	C-Cl	S	4-OCH <sub>3</sub>	H
	C-Cl	C-CN	S	H	H
15	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	H	H
	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	2-Cl	H
	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	3-Cl	H
20	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	4-Cl	H
	C-F	C-CHF <sub>2</sub>	S	H	H
	C-F	C-CHF <sub>2</sub>	S	2-Cl	H
	C-F	C-CHF <sub>2</sub>	S	3-Cl	H
25	C-F	C-CHF <sub>2</sub>	S	4-Cl	H
	C-CF <sub>3</sub>	C-CN	S	H	H
	C-CF <sub>3</sub>	C-Cl	S	H	H
	C-Cl	C-CF <sub>3</sub>	S	H	H
30	C-CH <sub>3</sub>	C-Cl	S	H	H
	C-Cl	C-CF <sub>2</sub> Cl	S	H	H
	C-CH <sub>3</sub>	C-CN	S	H	H
35	N	C-CF <sub>3</sub>	S	3-CF <sub>3</sub>	H

Anvendes eksempelvis 2,4,5-trichlorthiazol og hydroxyeddikesyre-N-isopropyl-anilid som udgangsforbindelser, kan reaktionsforløbet ved den her omhandlede fremgangsmåde gengives ved det følgende formelskema:



De ved den her omhandlede fremgangsmåde til fremstilling af forbindelser med formlen (I) som udgangsforbindelser anvendte heteroarener er alment defineret ved formlen (II).

15 I formlen (II) har A, B og X de foretrukne betydninger, der er angivet for A, B og X ved formlerne Ia, Ib og Ic, og D betyder fortrinsvis halogen eller C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl, især chlor eller methylsulfonyl.

Som eksempler på udgangsforbindelserne med formlen  
 20 (II) skal nævnes: 2,4,5-trichlor-thiazol, 2,4-dichlor-5-cyano-thiazol, 2,4-dichlor-5-difluormethyl-thiazol, 2,4-dichlor-5-dichlormethyl-thiazol, 2,4-dichlor-5-trichlormethyl-thiazol, 2-chlor-4-fluor-5-difluormethyl-thiazol, 2-chlor-4-fluor-5-dichlormethyl-thiazol, 2-chlor-4-fluor-5-trifluormethyl-thiazol, 2-chlor-4-trifluormethyl-5-cyano-thiazol, 2-chlor-4-methyl-5-cyano-thiazol, 2,4-dichlor-5-chlordifluormethyl-thiazol, 2,4-dichlor-5-fluor-dichlormethyl-thiazol, 2,5-dichlor-4-methyl-thiazol, 2,5-dichlor-4-difluormethyl-thiazol, 2,5-dichlor-4-trichlormethyl-thiazol, 2,5-dichlor-4-chlordifluormethyl-thiazol, 3,5-dichlor-1,2,4-thiadiazol, 3-difluormethyl-5-chlor-1,2,4-thiadiazol, 3-trifluormethyl-5-chlor-1,2,4-thiadiazol, 3-chlor-difluormethyl-5-chlor-1,2,4-thiadiazol, 3-fluordichlormethyl-5-chlor-1,2,4-thiadiazol, 3-dichlormethyl-5-chlor-1,2,4-thiadiazol, 3-trichlormethyl-5-chlor-1,2,4-thiadiazol, 3-methyl-5-chlor-1,2,4-thiadiazol, 3-methylthio-5-chlor-1,2,4-thia-

35

diazol, 3-methylsulfinyl-5-chlor-1,2,4-thiadiazol, 3-methylsulfonyl-5-chlor-1,2,4-thiadiazol, 2,5-dichlor-1,3,4-thiadiazol, 2-chlor-5-methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol, 2-chlor-5-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol, 2-methylsulfonyl-5-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol, 2-chlor-5-chlordifluormethyl-1,3,4-thiadiazol, 2-chlor-5-fluordichlormethyl-1,3,4-thiadiazol, 2-chlor-5-dichlormethyl-1,3,4-thiadiazol, 2-chlor-5-trichlormethyl-1,3,4-thiadiazol, 2-chlor-5-pentafluorethyl-1,3,4-thiadiazol, 2-chlor-5-heptafluorpropyl-1,3,4-thiadiazol, 2-chlor-5-methylthio-1,3,4-thiadiazol og 2-chlor-5-methyl-sulfinyl-1,3,4-thiadiazol.

Udgangsforbindingerne med formlen (II) er kendte og/eller kan fremstilles ifølge i og for sig kendte fremgangsmåder (jf. US patentskrift nr. 4.645.525 og deri nævnt literatur; J. Heterocycl. Chem. 11 (1974), 343-345; J. Org. Chem. 27 (1962), 2589-2592; DE offentliggørelsesskrift nr. 3.422.861).

De ved den her omhandlede fremgangsmåde yderligere som udgangsforbindinger anvendte hydroxyeddikesyre-N-isopropyl-anilider er alment defineret ved formlen (III).

I formlen (III) har  $R^1$  og  $R^2$  de foretrukne betydninger, der er angivet for  $R^1$  og  $R^2$ , ved formlerne Ia, Ib og Ic.

Som eksempler på udgangsforbindingerne med formlen (III) skal nævnes hydroxyeddikesyre-N-isopropyl-anilid, -2-fluor-anilid, -3-fluor-anilid, -4-fluor-anilid, -2-chlor-anilid, -3-chlor-anilid, -4-chlor-anilid, -3-methyl-anilid, -4-methyl-anilid, -3-methoxy-anilid, -4-methoxy-anilid, -3-trifluormethyl-anilid og -4-trifluormethyl-anilid.

Hydroxyeddikesyre-N-isopropyl-aniliderne med formlen (III) er kendte og/eller kan fremstilles ifølge i og for sig kendte fremgangsmåder (jf. US patentskrift nr. 4.509.971 og US patentskrift nr. 4.645.525, desuden US patentskrift nr. 4.334.073, DE-A nr. 3.038.598, DE-A nr. 3.038.636 og EP-A nr. 37.526).

Den her omhandlede fremgangsmåde til fremstilling af

de hidtil ukendte heteroaryloxyeddikesyre-N-isopropylanilider med formlen (I) gennemføres fortrinsvis under anvendelse af fortyndingsmidler. Hertil hører fortrinsvis carbonhydrider, f.eks. toluen, xylen eller cyclohexan, halogencarbonhydrider, f.eks. methylenchlorid, ethylenchlorid, chloroform eller chlorbenzen, ethere, f.eks. diethylether, dipropylether, diisopropylether, dibutylether, diisobutylether, glycol-dimethylether, tetrahydrofuran og dioxan, alkoholer, f.eks. methanol, ethanol, propanol, isopropanol eller butanol, ketoner, f.eks. acetone, methylethylketon, methylisopropylketon og methylisobutylketon, estere, f.eks. eddikesyre-methylester og eddikesyreethylester, amider, f.eks. dimethylformamid, dimethylacetamid og N-methyl-pyrrolidon, nitriler, f.eks. acetonitril og propionitril, sulfoxider, f.eks. dimethylsulfoxid, samt vand eller vandige saltopløsninger.

Som salte anvendes herved fortrinsvis chlorider eller sulfater af alkalimetaller eller jordalkalimetaller, f.eks. natriumchlorid, kaliumchlorid eller calciumchlorid. Særligt foretrukket er natriumchlorid.

Den her omhandlede fremgangsmåde gennemføres fordelagtigt under anvendelse af syrebindende midler. Som sådanne anvendes fortrinsvis stærkt basiske alkalimetal- og jordalkalimetalforbindelser, f.eks. oxider, f.eks. natrium-, kalium-, magnesium- og calciumoxid, hydroxider, f.eks. natrium-, kalium-, magnesium- og calciumhydroxid, og/eller carbonater, f.eks. natrium-, kalium-, magnesium- og calciumcarbonat.

Tilsætning af 0,01-10 vægtprocent (beregnet på anvendt glycolsyreamid med formlen (III)) af en faseoverføringskatalysator kan i nogle tilfælde vise sig at være fordelagtig. Som eksempler på sådanne katalysatorer skal nævnes tetrabutylammoniumchlorid, tetrabutylammoniumbromid, tributyl-methylphosphoniumbromid, trimethyl-C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-alkyl-ammoniumchlorid, dibenzyl-dimethyl-ammonium-methylsulfat, dimethyl-C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-alkyl-benzylammoniumchlorid, tetrabutylammoniumhydroxid, 18-krone-6, triethylbenzylammoniumchlorid, trime-

thylbenzylammoniumchlorid og tetraethylammoniumbromid.

Reaktionstemperaturerne kan ved den her omhandlede fremgangsmåde varieres inden for et større område. Sædvanligvis arbejdes der ved temperaturer mellem  $-50$  og  $+110^{\circ}\text{C}$ ,  
5 fortrinsvis ved temperaturer mellem  $-20$  og  $+100^{\circ}\text{C}$ .

Den her omhandlede fremgangsmåde gennemføres sædvanligvis ved normalt tryk, men den kan også gennemføres ved forhøjet eller formindsket tryk, ca. mellem  $0,1$  og  $10$  bar.

Til gennemførelse af den her omhandlede fremgangsmåde  
10 anvendes pr. mol heteroaren med formlen (II) sædvanligvis  $0,5$ - $5$  mol, fortrinsvis  $0,8$ - $1,5$  mol, hydroxyeddikesyre-N-isopropyl-anilid med formlen (III). Reaktanterne kan sammenblandes i vilkårlig rækkefølge. Reaktionsblandingen omrøres indtil omsætningens ophør og oparbejdes ifølge gængse me-  
15 toder.

De her omhandlede virksomme stoffer kan anvendes som defolianter, desiccanter, planteudryddelsesmidler og især som ukrudtsbekæmpelsesmidler. Med ukrudt i videste forstand skal forstås alle planter, som vokser på steder, hvor de er  
20 uønskede. Om de her omhandlede stoffer virker som totale eller selektive herbicider, afhænger i det væsentlige af den anvendte mængde.

De her omhandlede virksomme stoffer kan f.eks. anvendes ved de følgende planter:

25 Dicotyledone ukrudtsplanter af slægterne: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Linder-  
30 nia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

Dicotyledone kulturer af slægterne: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica,  
35 Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monocotyledone ukrudtsplanter af slægterne: Echino-

chloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, 5 Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monocotyledone kulturer af slægterne: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Anvendelsen af de her omhandlede virksomme stoffer er 10 imidlertid på ingen måde begrænset til disse slægter, men omfatter på samme måde også andre planter.

Forbindelserne egner sig afhængigt af koncentrationen til total ukrudtsbekæmpelse, f.eks. på industri- og sporanlæg og på veje og pladser med og uden træbevoksning. Forbindel- 15 serne kan også anvendes til ukrudtsbekæmpelse inden for varige kulturer, f.eks. skovbruget, prydplantedyrkningen, frugtplantager, vinmarker, citrus-, nødde-, banan-, kaffe-, te-, gummi-, oliepalme-, kakao-, bærfrugt- og humleplantager, og til selektiv ukrudtsbekæmpelse i étårige kulturer.

20 De her omhandlede forbindelser med formlen (I) egner sig især til selektiv bekæmpelse af monocotyledone ukrudtsplanter i monocotyledone og dicotyledone kulturer, fremfor alt ved før-opvækstfremgangsmåden. De udmærker sig især ved god forenelighed i byg, hvede, majs, ris, solsikke og soja.

25 De virksomme stoffer kan omdannes til gængse præparater, såsom opløsninger, emulsioner, sprøjtepulvere, suspensioner, pulvere, puddere, pastaer, opløselige pulvere, granulat, suspensions-emulsionskoncentrater, naturlige og syntetiske stoffer imprægneret med virksomt stof samt finind- 30 kapslinger i polymere stoffer.

Disse præparater fremstilles på kendt måde, f.eks. ved blanding af de virksomme stoffer med strækkemidler, altså flydende opløsningsmidler og/eller faste bærestoffer, eventuelt under anvendelse af overfladeaktive midler, altså 35 emulgeringsmidler og/eller dispergeringsmidler og/eller skumdannende midler.

Når der anvendes vand som strækemiddel kan der f.eks. også anvendes organiske opløsningsmidler som hjælpeopløsningsmidler. På tale som flydende opløsningsmidler kommer i det væsentlige aromater, såsom xylen og toluen eller alkyl-  
5 naphthalener, chlorerede aromater og chlorerede aliphatiske carbonhydrider, såsom chlorbenzener, chlorethylener eller methylenchlorid, aliphatiske carbonhydrider, såsom cyclohexan eller paraffiner, f.eks. jordoliefraktioner, mineralske og vegetabiliske olier, alkoholer, såsom butanol eller glycol  
10 samt deres ethere og estere, ketoner, såsom acetone, methyl-ethylketon, methylisobutylketon eller cyclohexanon, stærkt polære opløsningsmidler, såsom dimethylformamid og dimethylsulfoxid, samt vand.

På tale som faste bærestoffer kommer f.eks. ammonium-  
15 salte og naturlige stenmelsarter, såsom kaolin, lerjord, talkum, kridt, kvarts, attapulgit, montmorillonit eller diatoméjord, og syntetiske stenmelsarter, såsom højdispers kiselsyre, aluminiumoxid og silicater. På tale som faste bærestoffer til granulater kommer f.eks. brudte og fraktionerede naturlige stenarter, såsom calcit, marmor, pimp-  
20 sten, sepiolith, dolomit samt syntetiske granulater af uorganiske og organiske melarter samt granulater af organisk materiale, såsom savsmuld, kokosnøddeskaller, majscolber og tobaksstængler. På tale som emulgerings- og/eller skumdannende midler kommer f.eks. ikke-ionogene og anioniske emul-  
25 gatorer, såsom polyoxyethylen-fedtsyre-estere, polyoxyethylen-fedtalkohol-ethere, f.eks. alkylaryl-polyglycolethere, alkylsulfonater, alkylsulfater, arylsulfonater samt æggehvidehydrolysater. På tale som dispergeringsmidler kommer  
30 f.eks. lignin-sulfitlud og methylcellulose.

I præparaterne kan der anvendes vedhæftningsmidler, såsom carboxymethylcellulose, naturlige og syntetiske pulverformige, kornformige eller latexformige polymere, såsom gummi arabicum, polyvinylalkohol, polyvinylacetat, samt  
35 naturlige phospholipider, såsom cephaliner og lecithiner, og syntetiske phospholipider. Yderligere tilsætningsstoffer

kan være mineralske og vegetabiliske olier.

Der kan anvendes uorganiske pigmenter, f.eks. jernoxid, titanoxid og ferrocyanblåt, og organiske farvestoffer, såsom alizarin-, azo- og metalphthalocyaninfarvestoffer og  
5 spornæringsstoffer, såsom salte af jern, mangan, bor, kobber, cobalt, molybden og zink.

Præparaterne indeholder sædvanligvis mellem 0,1 og 95 vægt-% virksomt stof, fortrinsvis mellem 0,5 og 90%.

De her omhandlede virksomme stoffer kan anvendes som  
10 sådanne eller i form af deres præparater også i blanding med kendte herbicider til ukrudtsbekæmpelse, hvorved færdige præparater eller tankblandinger er mulige.

På tale til blandingerne kommer kendte herbicider, f.eks. 1-amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-  
15 triazin-2,4(1H,3H)-dion ("Amethydion") eller N-(2-benzthiazolyl)-N,N'-dimethyl-urinstof ("Metabenzthiazuron") til ukrudtsbekæmpelse i korn, 4-amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on ("Metamitron") til ukrudtsbekæmpelse i sukkerroer og 4-amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methyl-thio-  
20 1,2,4-triazin-5(4H)-on ("Metribuzin") til ukrudtsbekæmpelse i sojabønner; desuden også 2-chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin ("Atrazin"), 2-[[[[[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-amino]-carbonyl]-amino]-sulfonyl]-methyl]-benzoesyremethylester ("Bensulfuron"), 5-amino-4-chlor-2-phenyl-  
25 2,3-dihydro-3-oxy-pyridazin ("Chloridazon"), ethyl-2-[[[(4-chlor-6-methoxy-2-pyrimidinyl)-aminocarbonyl]-aminosulfonyl]-benzoat ("Chlorimuron), 2-chlor-N-[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-benzensulfonamid ("Chlorsulfuron"), 2-chlor-4-ethylamino-6-(3-cyanopropyl-  
30 amino)-1,3,5-triazin ("Cyanazin"), 4-amino-6-tert.butyl-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on ("Ethiozin"), 1-methyl-3-phenyl-5-(3-trifluormethylphenyl)-4-pyridon ("Fluridon"), 5-(2-chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-N-methylsulfonyl-2-nitrobenzamid ("Fomesafen"), methyl-2-[4,5-dihydro-4-methyl-  
35 4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]4(5)-methylbenzoat ("Imazamethabenz"), 2-[5-methyl-5-(1-methylethyl)-4-oxo-2-

imidazolin-2-yl]-3-quinolincarboxylsyre ("Imazaquin"), N-methyl-2-(1,3-benzthiazol-2-yloxy)-acetanilid ("Mefenacet"), 2-[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-amino]-sulfonyl]-benzoesyre eller dens methylester 5 ("Metsulfuron"), N-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin ("Pendimethalin"), 2-chlor-4,6-bis-(ethylamino)-1,3,5-triazin ("Simazin"), 2,4-bis-[N-ethyl-amino]-6-methylthio-1,3,5-triazin ("Simetryn"), 4-ethylamino-2-tert.butylamino-6-methylthio-s-triazin ("Terbutryen"), 3-[[[(4-methoxy-6-10 methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-amino]-sulfonyl]-thiophen-2-carboxylsyremethylester ("Thiameturon") og 2,6-dinitro-4-trifluormethyl-N,N-dipropylanilin ("Trifluralin"). Nogle blandinger viser overraskende også synergistisk virkning.

15 Også en blanding med andre kendte virksomme stoffer, såsom fungicider, insekticider, akaricider, nematodicider, beskyttelsesstoffer mod fugleangreb, plantenæringsstoffer og jordstrukturforbedrende midler, er mulig.

De virksomme stoffer kan anvendes som sådanne, i form 20 af præparater deraf eller de derudfra ved videre fortynding fremstillede anvendelsesformer, såsom brugsfærdige opløsninger, suspensioner, emulsioner, pulvere, pastaer og granuler. Anvendelsen sker på gængs måde, f.eks. ved vanding, sprøjtning, forstøvning og udstrøning.

25 De her omhandlede virksomme stoffer kan anvendes både før og efter planternes opvækst.

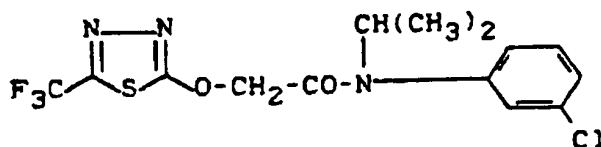
De kan også indarbejdes i jorden før såningen.

Den anvendte mængde virksomt stof kan variere inden 30 for et større område. Den afhænger i det væsentlige af arten af den ønskede virkning. Sædvanligvis ligger anvendelsesmængderne mellem 0,01 og 10 kg virksomt stof pr. ha jordareal, fortrinsvis mellem 0,05 og 5 kg pr. ha.

Fremstillingen og anvendelsen af de her omhandlede virksomme stoffer fremgår af de efterfølgende eksempler.

FremstillingseksemplerEksempel 1

5



10 11,8 g (0,05 mol) 2-methylsulfonyl-5-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol opløses sammen med 11,4 g (0,05 mol) hydroxyeddikesyre-N-isopropyl-(3-chlor-anilid) i 100 ml acetone. Ved -20°C tildryppes langsomt en opløsning af 2,4 g natriumhydroxidpulver og 9 ml vand. Derpå efteromrøres der  
15 i 3 timer ved -20°C, og derpå hældes reaktionsblandingen på vand. Det krystallinske produkt isoleres ved frasugning.

Der fås 16,1 g (85% af det teoretiske) (5-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-(3-chlor-anilid) med brydningsindekset  $n_D^{20}$ : 1,5170.

20 Analogt med eksempel 1 og i overensstemmelse med den almene beskrivelse af den her omhandlede fremstillingsmetode kan der også fremstilles de i den nedenstående tabel II anførte forbindelser med formlen (I).

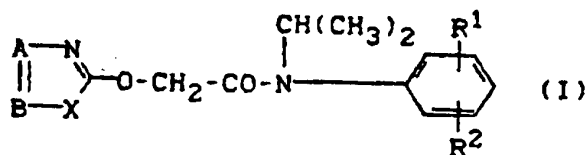
25

30

35

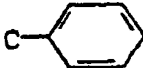
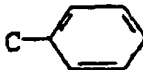
Tabel II: Fremstillingseksempler for forbindelserne med formelen (I)

5



10	Eks. nr.	A	B	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Smeltepunkt (°C)/Brydnings- indeks
	2	N	C-Cl	S	H	H	60
15	3	N	C-CF <sub>3</sub>	S	4-OCH <sub>3</sub>	H	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5165
	4	N	C-CF <sub>3</sub>	S	4-CF <sub>3</sub>	H	
	5	N	C-CF <sub>3</sub>	S	4-Cl	H	76
	6	N	C-CF <sub>3</sub>	S	2-Cl	H	81
20	7	N	C-Cl	S	3-Cl	H	71
	8	N	C-Cl	S	4-Cl	H	88
	9	N	C-Cl	S	2-Cl	H	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5645
	10	C-CF <sub>2</sub> Cl	N	S	H	H	66
25	11	C-F	C-CHF <sub>2</sub>	S	H	H	97
	12	N	C-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	S	H	H	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,4730
	13	C-Cl	C-CN	S	H	H	52
	14	C-CF <sub>3</sub>	C-CN	S	H	H	91
30	15	C-CCl <sub>2</sub> F	N	S	H	H	
	16	C-Cl	N	O	H	H	62

Tabel II (fortsat)

5	Eks. nr.	A	B	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Smeltepunkt (°C)/Brydnings- indeks
	17	C-Cl	C-CF <sub>3</sub>	S	H	H	110
	18	C-SCH <sub>3</sub>	N	S	H	H	136
10	19	C-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N	S	H	H	45
	20	C-CH <sub>3</sub>	C-CN	S	H	H	74
	21	C-Cl	C-Cl	S	H	H	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5529
	22	C-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	N	S	H	H	31
15	23	N	C-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	S	H	H	133
	24	C-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	S	H	H	82
	25	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	H	H	96
	26	C-CF <sub>3</sub>	N	S	H	H	63
20	27	C-SOCH <sub>3</sub>	N	S	H	H	
	28	N	C-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	S	H	H	59
	29	N	C- 	O	H	H	157
25	30	N	C- 	O	2-F	H	172
	31	N	C-CF <sub>3</sub>	S	3-F	H	62
30	32	N	C-CF <sub>3</sub>	S	2-F	H	89
	33	N	C-CF <sub>3</sub>	S	4-F	H	60
	34	N	C-CF <sub>3</sub>	S	3-CH <sub>3</sub>	H	86
35							

Tabel II (fortsat)

5	Eks. nr.	A	B	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Smeltepunkt (°C)/Brydnings- indeks
	35	N	C-CF <sub>3</sub>	S	3-CF <sub>3</sub>	H	78
10	36	N	C-CF <sub>3</sub>	S	2-Cl	4-Cl	53
	37	N	C-CF <sub>3</sub>	S	2-OCH <sub>3</sub>	H	84
	38	N	C-Cl	S	2-OCH <sub>3</sub>	H	50
	39	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	2-OCH <sub>3</sub>	H	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.5250
15	40	N	C-Cl	S	4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	72
	41	N	C-CF <sub>3</sub>	S	4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.5040
	42	N	C-Cl	S	4-SCH <sub>3</sub>	3-Cl	134
	43	N	C-CF <sub>3</sub>	S	4-SCH <sub>3</sub>	3-Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.5475
20	44	N	C-Cl	S	4-OCH <sub>3</sub>	H	88
	45	N	C-CF <sub>3</sub>	S	4-OCH <sub>3</sub>	H	76
	46	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	4-OCH <sub>3</sub>	H	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.5262
25	47	C-CHF <sub>2</sub>	C-Cl	S	H	H	89
	48	N	C-CF <sub>3</sub>	S	3-Cl	5-Cl	102
	49	C-CF <sub>3</sub>	N	S	2-OCH <sub>3</sub>	H	49
	50	C-CF <sub>3</sub>	N	S	4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	84
30	51	C-CF <sub>3</sub>	N	S	4-SCH <sub>3</sub>	3-Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.5340
	52	C-CF <sub>3</sub>	N	S	4-OCH <sub>3</sub>	H	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.5105
	53	N	C-CF <sub>3</sub>	S	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	73

Tabel II (fortsat)

5	Eks. nr.	A	B	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Smeltepunkt (°C)/Brydnings- indeks
	54	N	C-CF <sub>3</sub>	S	4-OCH <sub>3</sub>	3-Cl	81
10	55	N	C-CF <sub>3</sub>	S	3-Cl	4-Cl	$n_D^{20} : 1.5181$
	56	N	C-CF <sub>3</sub>	S	3-CF <sub>3</sub>	5-CF <sub>3</sub>	39
	57	C-CHF <sub>2</sub>	C-CF <sub>3</sub>	S	H	H	50
	58	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	2-F	H	86
15	59	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	4-Cl	H	66
	60	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	2-Cl	H	76
	61	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	3-Cl	H	68
	62	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	3-CH <sub>3</sub>	H	75
20	63	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	3-F	H	87
	64	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	4-F	H	67
	65	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	3-Cl	4-Cl	50
	66	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	4-OCH <sub>3</sub>	3-Cl	65
25	67	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
	68	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	3-CF <sub>3</sub>	5-CF <sub>3</sub>	$n_D^{20} : 1.4740$
	69	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	2-CH <sub>3</sub>	5-Cl	100
30	70	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	65
	71	C-Cl	C-CHF <sub>2</sub>	S	3-Cl	5-Cl	81
	72	N	C-Cl	S	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	118
	73	N	C-Cl	S	3-Cl	5-Cl	102
35							

Tabel II (fortsat)

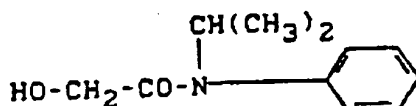
5	Eks. nr.	A	B	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Smeltepunkt (°C)/Brydnings- indeks
	74	N	C-Cl	S	4-OCH <sub>3</sub>	3-Cl	101
10	75	N	C-Cl	S	3-CF <sub>3</sub>	5-CF <sub>3</sub>	81
	76	N	C-Cl	S	3-Cl	4-Cl	64
	77	N	C-Cl	S	2-CH <sub>3</sub>	5-Cl	95
	78	N	C-CF <sub>3</sub>	S	2-CH <sub>3</sub>	5-Cl	40
15	79	C-CF <sub>3</sub>	N	S	2-Cl	H	74
	80	C-CF <sub>3</sub>	N	S	3-F	H	49
	81	C-CF <sub>3</sub>	N	S	3-Cl	H	58
	82	C-CF <sub>3</sub>	N	S	4-F	H	57
20	83	C-CF <sub>3</sub>	N	S	2-F	H	67
	84	C-CF <sub>3</sub>	N	S	4-Cl	H	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> :1.5165
	85	C-CF <sub>3</sub>	N	S	3-CH <sub>3</sub>	H	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> :1.5041
	86	C-CF <sub>3</sub>	N	S	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	54
25	87	C-CF <sub>3</sub>	N	S	3-Cl	5-Cl	53

30

35

Udgangsforbindelser med formlen (III)Eksempel (III-1)

5



10           259 g (1,91 mol) N-isopropylanilin opløses sammen med 182 g (2,29 mol) pyridin i 2,2 l toluen. Derpå tildryppes ved 0-5°C 259,7 g (1,91 mol) acetoxyacetylchlorid. Derpå efteromrøres der ved 0-5°C i 1 time og ved 20°C i 12 timer. Til oparbejdning udrystes toluenfasen med vand og fortyndet  
15 saltsyre, vaskes neutral med vand, tørres og koncentreret. Der bliver et krystallinsk beigefarvet fast stof tilbage, som smelter ved 101°C.

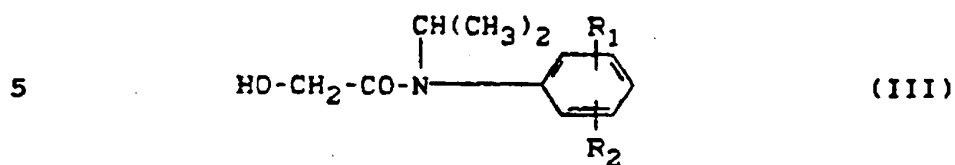
Der fås således 340 g (76% af det teoretiske) acetoxyeddikesyre-N-isopropylanilid.

20           Deraf suspenderes 334 g (1,42 mol) i 500 ml methanol. Suspensionen sættes til en opløsning af 500 ml vand og 63 g natriumhydroxid (1,57 mol). Der omrøres i 3 timer ved 40°C og derpå yderligere 12 timer ved 20°C. Reaktionsopløsningen indstilles derpå med koncentreret saltsyre til en pH-værdi  
25 på 6 og inddampes til halvdelen på en rotationsfordamper. Derpå tilsættes der 500 ml vand, og reaktionsproduktet ekstraheres med 700 ml chloroform. Den organiske fase vaskes med vand, tørres med natriumsulfat, filtreres og koncentreret.

30           Der fås således 256 g (94% af det teoretiske) hydroxyeddikesyre-N-isopropyl-anilid som en krystallinsk remanens med et smeltepunkt på 39°C.

Analogt med eksempel (III-1) kan der også fremstilles  
35 de i den efterfølgende tabel III anførte forbindelser med formlen (III).

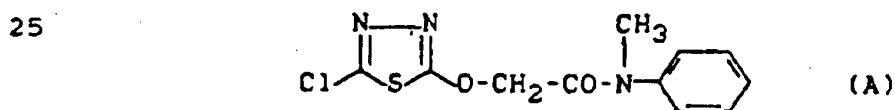
Tabel III: Fremstillingseksempler for forbindelser med formelen (III).



10	Eks. nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Smeltepunkt (kogepunkt)
	(III-2)	4-OCH <sub>3</sub>	H	112° C
	(III-3)	3-Cl	H	(Kp: 140° C/1,3 Pa)
15	(III-4)	4-Cl	H	75° C
	(III-5)	2-Cl	H	50° C
	(III-6)	2-F	H	51° C

20 Anvendelseseksempel

I det følgende anvendelseseksempel anvendes forbindelsen med den nedenstående formel som sammenligningsforbindelse:



30 2-(5-chlor-1,3,4-thiadiazol-2-yl-oxy)-eddikesyre-N-methyl-anilid  
(kendt fra EP-A nr. 192.117).

Eksempel A

## Præ-emergens-forsøg

- 5 Opløsningsmiddel: 5 vægtdele acetone  
Emulgator: 1 vægtdel alkylarylpolyglycolether

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af virksomt stof blandes 1 vægtdel virksomt stof med den angivne mængde opløsningsmiddel, den angivne mængde emulgator til-  
10 sættes, og koncentratet fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

Frø af forsøgsplanterne udsås i normal jord og over-  
hældes efter 24 timer med præparatet af virksomt stof. Derved  
15 holdes vandmængden pr. fladeenhed hensigtsmæssigt konstant. Koncentrationen af virksomt stof i præparatet spiller ingen rolle, afgørende er kun den anvendte mængde af det virksomme stof pr. fladeenhed. Efter tre uger bedømmes planternes  
20 lingen af den ubehandlede kontrol. Herved betyder

0% = ingen virkning (som ubehandlet kontrol)

100% = total udryddelse

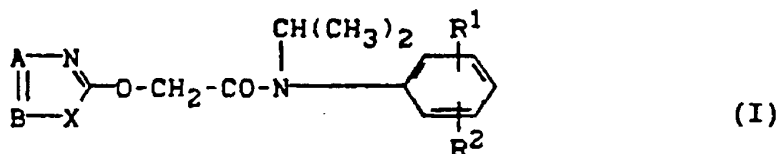
25 I dette forsøg viser f.eks. forbindelserne ifølge fremstillingseksempel (1), (5) og (33) en tydelig overlegen-  
hed i nytteplanteselektivitet i forhold til teknikens stade.

30

35

Patentkrav:

1. Heteroaryloxyeddikesyre-N-isopropyl-anilider,  
k e n d e t e g n e t ved, at de har den almene formel (I)



10

hvor

A betyder nitrogen eller grupperingen C-R<sup>3</sup>, hvor

R<sup>3</sup> betyder fluor, chlor, brom, cyano, eventuelt med fluor  
og/eller chlor substitueret C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, eventuelt med  
15 fluor og/eller chlor substitueret C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, eventuelt  
med fluor og/eller chlor substitueret C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio,  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfinyl eller C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl,

B betyder nitrogen eller grupperingen C-R<sup>4</sup>, hvor

R<sup>4</sup> betyder fluor, chlor, cyano, eventuelt med fluor og/  
20 eller chlor substitueret C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, eventuelt med fluor  
og/eller chlor substitueret C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, eventuelt med  
fluor og/eller chlor substitueret C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio, even-  
tuelt med fluor og/eller chlor substitueret C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsul-  
finyl, eventuelt med fluor og/eller chlor substitueret  
25 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl, eventuelt med fluor, chlor, brom,  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, trifluormethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy eller trifluorme-  
thoxy substitueret phenyl eller grupperingen -CY<sub>2</sub>-Z-R<sup>5</sup>,

hvor

R<sup>5</sup> betyder eventuelt med fluor og/eller chlor, C<sub>1</sub>-  
30 C<sub>4</sub>-alkoxy eller C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio substitueret  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl eller eventuelt med fluor, chlor,  
brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, trifluormethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy,  
trifluormethoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio eller trifluor-  
methylthio substitueret phenyl,

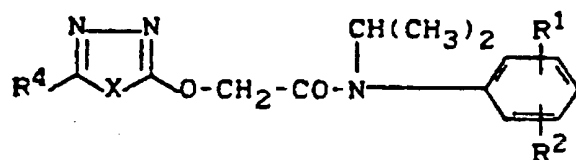
35

Y betyder hydrogen, fluor eller chlor,

Z betyder oxygen, svovl, SO eller SO<sub>2</sub>,

- R<sup>1</sup> betyder hydrogen, fluor, chlor, brom, cyano, nitro, eventuelt med fluor og/eller chlor substitueret C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, eventuelt med fluor og/eller chlor substitueret C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy eller eventuelt med fluor og/eller chlor substitueret C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio,
- 5 R<sup>2</sup> betyder hydrogen, fluor, chlor, brom, methyl, trifluormethyl eller methoxy, og
- X betyder oxygen eller svovl, med undtagelse af forbindelserne
- 10 (5-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-anilid,  
 (3-Trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-anilid,  
 (3-Chlor-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-
- 15 -anilid,  
 (3-Chlor-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-N-(3-chlorphenyl)-amid,  
 (3-Chlor-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-N-(4-chlorphenyl)-amid,
- 20 (3-Chlor-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-N-(2,4-dichlorphenyl)-amid og  
 (3-Chlor-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-N-(2-chlorphenyl)-amid.

2. Heteroaryloxyeddikesyre-N-isopropyl-anilider ifølge  
 25 krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de har formlen (Ia)



(Ia)

30

hvor

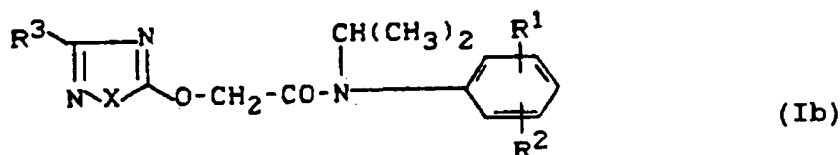
- R<sup>1</sup> betyder hydrogen, fluor, chlor, methyl, trifluormethyl eller methoxy,
- 35 R<sup>2</sup> betyder hydrogen,
- R<sup>4</sup> betyder chlor, trifluormethyl, chlordifluormethyl,

fluordichlormethyl, dichlormethyl, trichlormethyl, pentafluorethyl, heptafluorpropyl, methylthio, ethylthio, propylthio, methylsulfinyl, ethylsulfinyl, propylsulfinyl, methylsulfonyl, ethylsulfonyl, propylsulfonyl eller phenyl, og

X betyder oxygen eller svovl,

med undtagelse af forbindelsen (5-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-anilid.

3. Heteroaryloxyeddikesyre-N-isopropyl-anilider ifølge krav 1, kendetegnet ved, at de har formlen (Ib)



15

hvor

R<sup>1</sup> betyder hydrogen, fluor, chlor, methyl, trifluormethyl eller methoxy,

20 R<sup>2</sup> betyder hydrogen,

R<sup>3</sup> betyder chlor, difluormethyl, trifluormethyl, chlor-difluormethyl fluordichlormethyl, dichlormethyl, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, methylthio, ethylthio, propylthio, methylsulfonyl, ethylsulfonyl, propylsulfonyl, methylsulfinyl, ethylsulfinyl eller propylsulfinyl, og

25

X betyder oxygen eller svovl,

med undtagelse af forbindelserne

(3-Chlor-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-anilid,

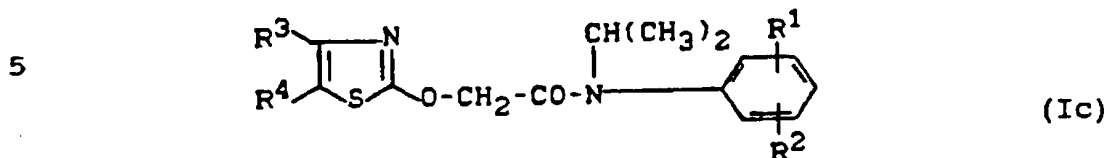
30

(3-Chlor-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-N-(3-chlorphenyl)amid,

(3-Chlor-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-N-(4-chlorphenyl)-amid og

35 (3-Chlor-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-oxyeddikesyre-N-isopropyl-N-(2-chlorphenyl)-amid.

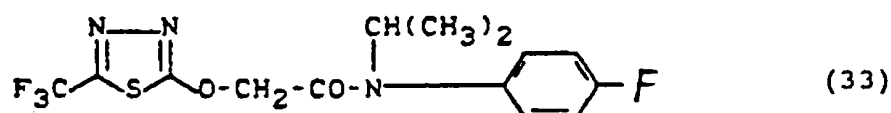
4. Heteroaryloxyeddikesyre-N-isopropyl-anilider ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de har formelen (Ic)



hvor

- 10 R<sup>1</sup> betyder hydrogen, fluor, chlor, methyl, trifluormethyl eller methoxy,  
 R<sup>2</sup> betyder hydrogen,  
 R<sup>3</sup> betyder chlor, fluor, methyl, difluormethyl, dichloromethyl, chlordifluormethyl, fluordichlormethyl, tri-  
 15 chlormethyl eller trifluormethyl, og  
 R<sup>4</sup> betyder chlor, cyano, difluormethyl, dichlormethyl, chlordifluormethyl, fluordichlormethyl, trichlormethyl eller trifluormethyl.

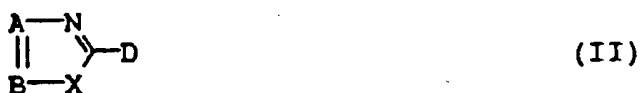
5. (5-Trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol-5-yl)-oxyed-  
 20 dikesyre-N-isopropyl-N-(4-fluorphenyl)-amid med formelen



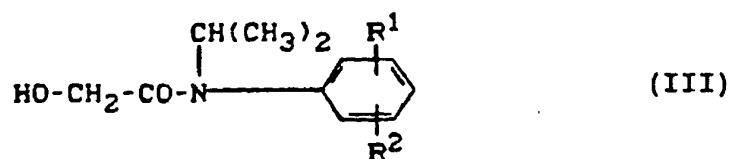
25 ifølge krav 1 og 2.

6. Fremgangsmåde til fremstilling af heteroaryloxyeddikesyre-N-isopropyl-anilider med den almene formel (I) ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at heteroarener med den almene formel (II)

30



35 hvori A, B og X har de i krav 1 angivne betydninger, og D betyder en nucleofug afgangsgruppe, omsættes med hydroxyed-



5

hvor  $\text{R}^1$  og  $\text{R}^2$  har de i krav 1 angivne betydninger, eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel, eventuelt i nærværelse af et syrebindende middel og eventuelt i nærværelse af en katalysator.

7. Herbicide midler, kendetegnet ved et indhold af mindst ét heteroaryloxyeddikesyre-N-isopropylanilid med formlen (I) ifølge krav 1.

8. Fremgangsmåde til bekæmpelse af uønsket plantevækst, kendetegnet ved, at man lader heteroaryloxyeddikesyre-N-isopropylanilider med formlen (I) ifølge krav 1 indvirke på planter eller deres omgivelser.

9. Anvendelse af heteroaryloxyeddikesyre-N-isopropylanilider med formlen (I) ifølge krav 1 til bekæmpelse af uønsket plantevækst.

10. Fremgangsmåde til fremstilling af herbicide midler, kendetegnet ved, at heteroaryloxyeddikesyre-N-isopropylanilider med formlen (I) ifølge krav 1 blandes med strækkemidler og/eller overfladeaktive midler.

25

30

35