



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 142302

DANMARK



DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> A 01 N 37/40 // C 07 C 93/26

(21) Ansøgning nr. 4045/74 (22) Indleveret den 29. jul. 1974

(24) Løbedag 29. jul. 1974

(44) Ansøgningen fremlagt og  
fremlæggelsesskriftet offentliggjort den 13. okt. 1980

(30) Prioritet begæret fra den  
30. jul. 1973, 383932, US

---

(71) VELSCOL CHEMICAL CORPORATION, 341 East Ohio Street, Chicago (Cook County), Illinois 60611, US.

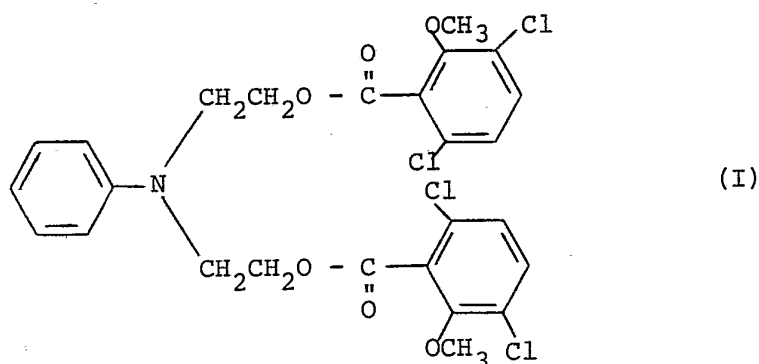
(72) Opfinder: Takeo Hokama, 2036 West Foster Avenue, Chicago, Illinois 60625, US.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:  
Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

---

(54) Fremgangsmåde til, navnlig præemergent, bekæmpelse af ukrudt og herbicid til anvendelse herved.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til, navnlig præemergent, bekæmpelse af ukrudt samt et herbicid til brug ved fremgangsmåden. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man på ukrudtet, men især dets voksested før dets spiring, påfører et herbicid middel, der i sig selv er ejendommeligt ved, at det omfatter en indifferent bærer samt som dets væsentlige aktive bestanddel N,N-bis-(2-methoxy-3,6-dichlorbenzoyloxyethyl)anilin med formlen



Forbindelsen med formel I er hidtil ukendt og er et aktivt herbicid, der især udmærker sig ved at være modstandsdygtigt over for udvaskning i jorden.

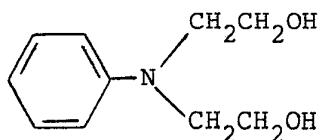
Herbicidet ifølge opfindelsen besidder den uventede egenskab, at det er modstandsdygtigt over for udvaskning i jorden. Ukrudt vokser ofte nær ved jordoverfladen, hvorimod mange nytteplanter har deres rødder dybere i jordbunden. For at undgå at beskadige nytteplanterne, som kan være delvis ømfindtlige over for et herbicid, er det således ønskeligt at mindske herbicidets udvaskning og nedbringning med regnvand nedad i jorden. Endvidere danner forskellen i dybde mellem de såede afgrødefrø og ukrudtsfrøene på jordens overflade ofte grundlaget for herbicidets forebyggende virkning. Afgrødefrø sås i reglen i en dybde på 2 1/2 - 7 1/2 cm og er til en vis grad beskyttet mod kemikalier, der påføres og bliver på jordoverfladen, medens ukrudtsfrø kun spirer i den øverste halve centimeter af jorden og derfor udsættes for langt højere koncentrationer af sådanne kemikalier. Til opretholdelse af denne forskel i kemikaliekoncentration er det ønskeligt at have et herbicid, som er modstandsdygtigt over for udvaskning i jorden, således at det på jordoverfladen påførte herbicid sikres mod udvaskning af den aktive forbindelse og mod, at denne føres længere ned i jorden. Det er i dette perspektiv, man skal se det nedenfor nærmere omtalte forsøg, der sigter på at belyse den aktive forbindelses modstandsdygtighed mod udvaskning, hvor man benytter en formstofkolonne fyldt med 23 cm jord, og hvori man simulerer betingelserne efter selv meget kraftige regnskyl svarende til en nedbør på 15 cm, der får lov at henstå i 24 timer, og hvor påførelsesmængden endda er væsentlig større end den, der sædvanligvis bruges.

Den her omhandlede aktive forbindelse er N,N-bis-(2-methoxy-3,6-dichlorbenzoylethyl)-anilin. Man kender allerede diacylaniliner af mere eller mindre kompliceret opbygning som herbicid aktive. Således be-

skrives f.eks. i dansk patentskrift nr. 105.570 diacylaniliner, f.eks. dipropionyl-4-chloranilin, dipropionyl-3,4-dichloranilin og diacetyl-4-chloranilin. Disse kendte forbindelser benyttes dog navnlig ved postemergent påførelse, og det fremgår ikke af det danske patentskrift, hvorvidt de pågældende forbindelser skulle være særlig modstandsdygtige mod udvaskning. Tværtimod anføres det, at diacylanilinerne kan anvendes som sådanne i form af deres præparater eller i de derudfra fremstillede anvendelsesformer, og at forbindelserne anvendes på sædvanlig måde, f.eks. ved sprøjtning, spredning eller forstøvning. Der er herved tale om sprøjtning af forsøgsplanterne til dugvådhed, idet man fremstiller et koncentrat, som simpelthen fortyndes med vand.

Fra USA-patentskrift nr. 3.736.112 kendes endvidere herbicide midler, hvori de aktive forbindelser er aminoestere såsom 2,4-dichlorphenoxyeddikesyre diester af N-9,10-phenylstearyl-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amin samt dets syreadditionssalt med 2,4-dichlorphenoxyeddikesyre såvel som 2,4-dichlorphenoxyeddikesyre triester af N( $\beta$ -hydroxyethyl)-N',N'-bis( $\beta$ -hydroxy) talgolie-trimethylendiamin samt dets 2,4-dichlorphenoxyeddikesyre disalt. Om disse aktive forbindelser anføres det specifikt, at de udmærker sig ved at være selvemulgerende med vand, således at man kan undvære en egentlig emulgator, idet de kan opløses direkte i organiske opløsningsmidler til fremstilling af koncentrat, der let kan præpareres til omvendte vandige emulsioner blot ved tilsætning af vand og under simpel omrøring. I mange tilfælde kræves endda ikke mekanisk omrøring. Det turde heraf fremgå, hvor let disse aktive forbindelser vil udvandes og med regnvand føres ned i jorden. Om de gennemførte biologiske forsøg fremgår det, at der udelukkende er tale om postemergent anvendelse og at en effektiv påførelsesmængde er 2,5 kg/ha.

Forbindelsen med formel I kan let fremstilles ved at omsætte en molær mængde N-phenyl-N,N-diethanolamin med formlen



(II)

med to molære mængder 2-methoxy-3,6-dichlorbenzoylchlorid. Denne reaktion kan udføres ved at forene reaktionsdeltagerne i et inaktivt organisk opløsningsmiddel såsom benzen i nærværelse af en syreacceptor som en tertiær amin. Reaktionsblandingen kan derefter opvarmes ved tilbagesvalingstemperatur i ca. 2- ca. 12 timer. Herefter kan blandingen vaskes med vand, med fortyndet vandig syre og med vandig base

for at fjerne ureagerede udgangsmaterialer. Blandingen kan derefter igen vaskes med vand og tørres med vandfrit magnesiumsulfat. Den tørrede blanding befries derefter for opløsningsmiddel under formindsket tryk, hvorved det ønskede produkt fås som remanens, jfr. iøvrigt følgende illustrative eksempel.

#### Eksempel

#### Fremstilling af N,N-bis-(2-methoxy-3,6-dichlorbenzoyloxyethyl)-anilin

18,1 g svarende til 0,1 mol N-phenyl-N,N-diethanolamin, 47,3 g, 0,2 mol 2-methoxy-3,6-dichlorbenzoylchlorid, 16 g, 0,2 mol pyridin og 150 ml benzen hældes i en reaktionsbeholder af glas udstyret med mekanisk omrører, termometer og tilbagesvalingsudstyr. Blandingen opvarmes under tilbagesvaling og omrøring over et tidsrum på 5 timer. Herefter vaskes reaktionsblandingen med vand, ekstraheres med fortyndet vandig saltsyre og vaskes med 5% vandig natriumcarbonat og vand. Den vaskede blanding tørres derefter med vandfrit magnesiumsulfat. Den tørrede blanding befries derefter for opløsningsmiddel under formindsket tryk, hvorved der fås et produkt, der indeholder N,N-bis-(2-methoxy-3,6-dichlorbenzoyloxyethyl)-anilin.

Til praktisk anvendelse i herbicidet ifølge opfindelsen inkorporeres denne aktive forbindelse i herbicid toksisk mængde sammen med en indifferent bærer. Med et sådant herbicid middel kan den aktive forbindelse påføres på det ukrudtsangrebne sted i en hvilken som helst ønsket mængde. Disse midler kan være faste stoffer såsom pulvere, granulater eller fugtelige puddere, eller de kan være væsker såsom opløsninger, aerosoler eller emulgerbare koncenterater.

Pulvere kan f.eks. fremstilles ved at male og blande den aktive forbindelse med en fast indifferent bærer såsom talkum, lerarter, kiseljord eller pyrophyllit. Granulerede midler kan fremstilles ved at imprægnere granulerede bærere såsom attapulgiter eller vermiculiter, i reglen med en partikelstørrelse på ca. 0,3-1,5 mm, med forbindelsen i reglen opløst i et passende opløsningsmiddel. Fugtelige puddere, som kan dispergeres i vand eller olie til opnåelse af en hvilken som helst ønsket koncentration af den aktive forbindelse, kan fremstilles ved at inkorporere fugtemidler i koncentrerede pulvere.

Den aktive forbindelse er tilstrækkelig opløselig i almindelige organiske opløsningsmidler såsom petroleum eller xylen, så den kan anvendes direkte som opløsning i disse opløsningsmidler. Ofte kan herbi-

cidopløsningerne dispergeres under overtryk som aerosoler. Imidlertid er de foretrukne flydende herbicidmidler ifølge opfindelsen emulgerbare koncentrat, som omfatter den aktive forbindelse og som indiffer-ent bærer et opløsningsmiddel og et emulgeringsmiddel. Sådanne emulgerbare koncentrat kan strækkes med vand og/eller olie til en hvilken som helst ønsket koncentration af den aktive forbindelse til anvendelse som sprays på det ukrudtsangrebne sted. De mest almindeligt anvendte emulgeringsmidler i disse koncentrat er ikke-ioniske eller blandinger af ikke-ioniske og anioniske overfladeaktive midler. Ved anvendelse af nogle emulgeringsmidler kan der fremstilles en omvendt emulsion (vand i olie) til direkte anvendelse på ukrudtsangreb.

Et typisk herbicid middel ifølge den foreliggende opfindelse illustreres i det følgende, hvor mængderne er angivet i vægtdele.

#### Fremstilling af et pudder

N,N-bis(2-methoxy-3,6-dichlorbenzoyloxyethyl)anilin	10 vægtdele
pulveriseret talkum	90 vægtdele

De ovennævnte ingredienser blandes i en mekanisk formalingsblender og formales, indtil der opnås et ensartet, fritstrømmende pudder med den ønskede partikelstørrelse. Dette pudder egner sig til direkte påføring på det ukrudtsangrebne sted.

Herbicidet ifølge opfindelsen kan anvendes på en hvilken som helst måde, der er kendt inden for teknikken, f.eks. ved påførelse direkte på ukrudtets voksested af et herbicid middel omfattende en indifferent bærer og den aktive forbindelse med formel I i en mængde, som er herbicid toksisk for det pågældende ukrudt. Koncentrationen af forbindelsen i de herbicide midler ifølge opfindelsen kan variere i vid udstrækning, alt efter midlets art og det formål, hvortil det er bestemt, men i reglen vil de herbicide midler omfatte ca. 0,05 til ca. 95 vægtprocent af den aktive forbindelse. Ved en foretrukken udførelsesform omfatter de herbicide midler ifølge opfindelsen ca. 5 til ca. 75 vægtprocent af den aktive forbindelse. Midlerne kan også omfatte sådanne yderligere stoffer som andre pesticider såsom insecticider, nematodicider, fungicider og lignende, stabiliseringsmidler, spredningsmidler, inaktiveringsmidler, adhæsiver, klæbestoffer, gødningstoffer, aktiveringsmidler, synergistiske midler o.lign.

Herbicidet ifølge opfindelsen er ligeledes anvendeligt i forbindelse med andre herbicider og/eller afløvningsmidler, tørremidler og/eller væksthæmmende midler. Disse andre midler kan udgøre 5-95% af den

aktive bestanddel i kombinationspræparatet. Anvendelse af kombinationer af sådanne andre herbicider og/eller afløvningsmidler og/eller tørremidler med herbicidet ifølge opfindelsen tilvejebringer herbicide midler, som er mere effektive til bekæmpelse af ukrudt og giver ofte resultater, der ikke kan opnås ved særskilt påførelse af de enkelte herbicider.

Sådanne herbicider kan ligeledes anvendes sammen med herbicidet ifølge opfindelsen i form af deres salte, estere, amider og andre derivater, hvor disse er anvendelige, hvilket afhænger af de særlige stamforbindelser.

Ukrudt er planter, der vokser, hvor de ikke er ønskede, er uden økonomisk værdi, eller som griber hindrende ind i produktionen af dyrkede afgrøder, i dyrkningen af prydplanter eller i husdyrbesætningens sundhed. Der kendes mange typer ukrudt herunder etårigt såsom kvinoa, hvidmelet gåsefod, røvehale, fingeraks, vild sennep, markpengeurt, alm. rajgræs, gåsepotentil, hønsetarm, flyvehavre, *Cissampelus pareira*, portulak, hanespore, *Persocaria hydropiper*, bruskbæger, brodfrø, vild boghvede, gåsefod, sneglebælg, klinte, ambrosie, svinemælk, cikorie, kroton, *cuphea silke*, jordrøg, alm. brandbæger, hanekro, knavel, vortemælk, spergel, emex, shama-hirse, vandaks, stinkende gåseurt, *Mollugo verticillata*, *ipomoea*, snerre, andemad, *Naiia*, rughejre, hirse, pigæble, kvikgræs, *Panicum virgatum*, *Paspalum dilatatum*, teaweed, *Brassica napobrassica* og *Fluminea festucacea*, toårigt såsom vild gulerod, *Matricaria*, *Hordeum murinum*, trævlekrone, *Anthemis*, burre, kongelys, rundbladet katost, horsetidsel, hundetunge, *Verbascum blattaria* og purple star thistle, eller flerårigt såsom hvid klinte, flerårig rajgræs, kvikgræs, *Sorghum halepense*, *Cirsium arvense*, gærdesnerle, Bermudagræs, rødknæ, curly dock, *Cyperus*, *Cerastium arvense*, mælkebøtte, klokkeblomst, agersnerle, *Centaurea picris*, *Prosopis juliflora*, torskemund, røllike, asters, stenfrø, padderokke, *Vernonia*, *Sesbania*, *Juncu effusus*, dunhammer, vinterkarse, *Solanum carolinense*, nilgræs, *Asclepia* og *Arabis canadensis*.

På lignende måde kan sådant ukrudt klassificeres som bredbladet eller græsagtigt ukrudt. Det er ønskeligt ud fra et økonomisk synspunkt at bekæmpe væksten af sådant ukrudt uden at beskadige nytteplanter eller husdyr.

Herbicidet ifølge opfindelsen er især værdifuldt til ukrudtsbekæmpelse, fordi forbindelsen med formel I er toksisk over for mange arter og grupper af ukrudt, medens den er relativt ikke-toksisk overfor mange nytteplanter. Den nøjagtige mængde forbindelse, der er nødvendig, vil

afhænge af en række forskellige faktorer såsom de særlige ukrudtsarters hårdførhed, vejrliget, jordbundstype, påføringsmetode, arten af nytteplanter i det samme område. Medens således anvendelse af ikke mere end ca. 70-140 g aktiv forbindelse til 1 ha kan være tilstrækkeligt til god bekæmpelse af et let ukrudtsangreb, der vokser under ugunstige forhold, kan det være nødvendigt at anvende 11 g eller mere af den aktive forbindelse pr. ha til effektiv bekæmpelse af et massivt angreb af hårdført flerårigt ukrudt, der vokser under gunstige betingelser.

Denne forbindelses herbicide toksicitet kan belyses ved hjælp af mange af de anerkendte afprøvningsmetoder inden for området såsom præ- og postemergensafprøvning.

Forbindelsens herbicide aktivitet kan påvises ved eksperimenter udført til præemergensbekæmpelse af flere slags ukrudt. I disse eksperimenter sås forskellig slags ukrudtsfrø i små drivhuspotter af formstof fyldt med tør jord. 24 timer eller mindre efter såningen sprøjtes potterne med vand, indtil jorden er våd, og forbindelsen N,N-bis-(2-methoxy-3,6-dichlorbenzoyloxyethyl)-anilin som en vandig emulsion af en acetoneopløsning indeholdende emulgeringsmidler sprøjtes i de ønskede koncentrationer på jordens overflade.

Efter sprøjtning anbringes jordbeholderne i drivhuset, og der sørges for ekstra varme efter behov og vanding daglig eller oftere. Planterne holdes under disse betingelser i 28 dage, på hvilket tidspunkt planternes tilstand og beskadigelsesgrad bedømmes efter en skala gående fra 0 til 10 på følgende måde: 0 = ingen beskadigelse, 1, 2 = let beskadigelse, 3, 4 = moderat beskadigelse, 5, 6 = moderat svær beskadigelse, 7, 8, 9 = svær beskadigelse og 10 = død. Forbindelsens effektivitet er vist ved de følgende data:

Tabel

Ukrudtsart	Beskadigelsesgrad		
	Påført kvantum kg/ha		
	4,4	1,1	0,28
<i>Cyperus esculentus</i>	9	5	0
<i>Avena fatua</i>	9	5	0
<i>Datura stramonium</i>	10	9	5
<i>Verbascum thapsus</i>	10	9	5
<i>Sorghum halepense</i>	9	7	0
Chenopodiaceae	10	10	9
Brassica	10	10	7
<i>Setaria lutescens</i>	9	6	2
<i>Paspalum dilatatum</i>	10	7	0
<i>Digitaria sanguinalis</i>	10	8	0
<i>Bromus secalinus</i>	9	4	0
<i>Ipomoea</i>	10	10	5

Forbindelsens modstandsdygtighed over for udvaskning kan påvises ved måling af dens migrering gennem jorden. I disse eksperimenter pakkes en formstofkolonne med jord, som forud er tørret og passeret gennem en 30 mesh sigte. Kolonnen kan pakkes med jord i en dybde af ca. 23 cm. Forbindelsen N,N-bis(2-methoxy-3,6-dichlorbenzoyloxyethyl)-anilin påføres på jordoverfladen i en mængde, der svarer til 16,5 til 22 kg pr. ha. Vand svarende til 15 cm regn hældes på toppen af jordkolonnen på én gang. Kolonnen får lov at henstå i 24 timer, i løbet af hvilket tidsrum det vand, der kommer fra bunden af kolonnen, opsamles. Herefter saves kolonnen i tre dele på hver ca. 7 1/2 cm. Det opsamlede vand og jorden analyseres derefter for den mængde forbindelse, der er til stede. Denne analyse kan udføres ved at ekstrahere den tilstedeværende forbindelse i hver kolonnedel og det opsamlede vand med ethylether, forsøbe den forbindelse, der er til stede i ekstrakterne, med natriumhydroxid og derefter hydrolyseres natriumsaltet med saltsyre, hvorved forbindelsen omdannes til 2-methoxy-3,6-dichlorbenzoesyre. Syren esterificeres derefter til sin methylester, og den fremkomne prøve underkastes kvantitativ gaschromatografi. Den støkiometriske omdannelse og påfølgende analyse af forbindelsen i de forskel-

lige jordfraktioner og det opsamlede vand viser, at forbindelsen er totalt modstandsdygtighed over for udvaskning med vand.

Forsøget gentages med en ringere påførelsesmængde af aktiv forbindelse svarende mere til den, der normalt anvendes i landbrug og gartneri eller havebrug. Herved pakkes plastkolonner (diameter 6,35 cm og længde 20,3 cm) med 3 forskellige jordtyper sammensat ifølge henholdsvis Miller, Sawyer og Lufkin, og derpå mættes kolonnerne med destilleret vand. 1/3 af kolonnerne med hver respektiv jordtype behandles med 1 ml prøvepræparat i en påførelsesmængde på 0,55 kg/ha af den aktive forbindelse, forsegles med plastdække og henstilles ved 29,5°C i 10 dage før udvaskning. Ved de resterende 2/3 af kolonnerne påføres 1 ml af samme prøvepræparater den dag, der udvaskes. Jordoverfladen er dækket med kvartssand og udvaskes ved påførelse af destilleret vand svarende til en nedbørsmængde på 5 cm. Kolonnerne tillades at dræne natten over, før de opdeles i afsnit på 2,5 cm til analyse på samme måde som ovenfor.

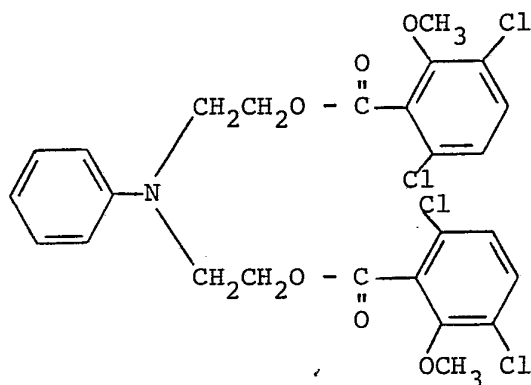
Herved konstateres følgende procentvise indhold af herbicidets aktive forbindelse i de forskellige dybder, idet der ikke viser sig forskel mellem de ved ca. 30°C opbevarede og de frisk påførte herbicidprøver:

Kolonner pakket med jord ifølge

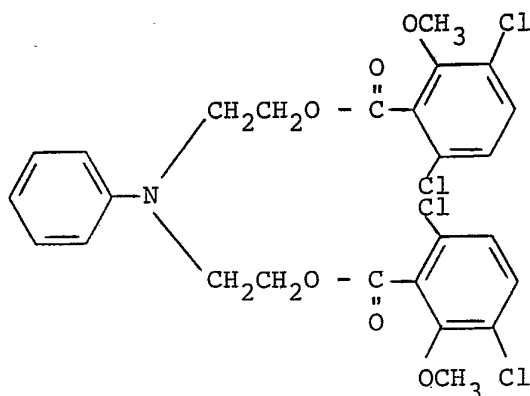
<u>Jorddybde x 2,5 cm</u>	<u>Sawyer % aktivt stof</u>	<u>Lufkin % aktivt stof</u>	<u>Miller % aktivt stof</u>
1	5,9	12,8	9,3
2	3,3	1,0	1,1
3	1,2	2,3	1,0
4	1,3	0,4	0,6
5	1,7	0,5	0,3
6	1,6	0,6	0,2
7	2,9	1,5	0,4
8	2,7	0,4	0,5

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til, navnlig præemergent, bekæmpelse af ukrudt, k e n d e t e g n e t ved, at man på ukrudtet, men især dets voksested før dets spiring, påfører et herbicid middel, der omfatter en indifferent bærer samt som dets væsentlige aktive bestanddel N,N-bis-(2-methoxy-3,6-dichlorbenzoyloxyethyl)-anilin med formlen



2. Herbicid til brug ved fremgangsmåden ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter en indifferent bærer samt som sin væsentlige aktive bestanddel N,N-bis-(2-methoxy-3,6-dichlorbenzoyloxyethyl)-anilin med formlen

Fremdragne publikationer:

Dansk patent nr. 105570  
USA patent nr. 3736112.