



Patentdirektoratet  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4835/88

(51) Int.Cl.5

C 07 D 307/88

(22) Indleveringsdag: 30 aug 1988

A 01 N 43/12

(41) Alm. tilgængelig: 02 mar 1989

(44) Fremlagt: 23 nov 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 01 sep 1987 GB 8720509

(71) Ansøger: \*Shell Internationale Research Maatschappij B.V.; Carel van Bylandtlaan 30; 2596 HR Haag, NL

(72) Opfinder: Michael Thomas \*Clark; GB, Ian James \*Gilmore; GB

(74) Fuldmægtig: Plougmann &amp; Vingtoft A/S

(54) **Phenoxyphthalidderivater, fremgangsmåde til fremstilling deraf, herbicide præparater, der indeholder derivaterne, samt anvendelse af derivaterne som herbicider**

(56) Fremdragne publikationer

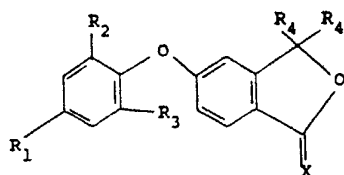
DK ans. nr. 4305/86

DK freml.skrift nr. 164908

(57) Sammendrag:

4835-88

Phenoxyphthalidderivater med den almene formel II

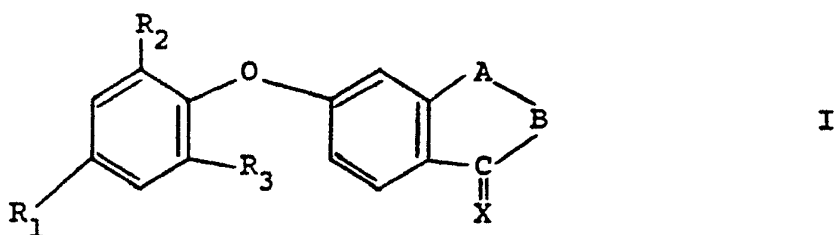


(II)

hvor R<sub>1</sub> betegner hydrogen, halogen, alkyl eller halogenalkyl, R<sub>2</sub> og R<sub>3</sub>, der kan være ens eller forskellige, hver især uafhængigt af hinanden betegner hydrogen, halogen, alkyl, halogenalkyl, nitro eller cyano; R<sub>4</sub> betegner mættet alkyl; R<sub>5</sub> betegner umættet alkyl; og X betegner oxygen eller svovl, kan anvendes som herbicider.

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte phenoxyphthalidderivater og en fremgangsmåde til fremstilling deraf, herbicide præparater, der indeholder forbindelserne, samt deres anvendelse til bekæmpelse af uønsket plantevækst.

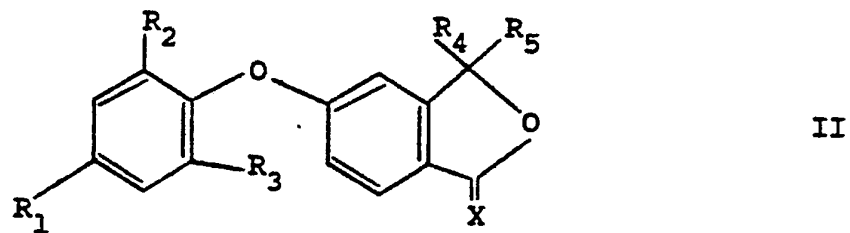
- 5 EP-A2-145078 beskriver et herbicid præparat, som omfatter en bærer og som aktiv bestanddel et diphenyletherderivat med den almene formel I



- 10 hvor  $R_1$  betegner hydrogen, halogen, alkyl eller halogenalkyl;  $R_2$  og  $R_3$ , der kan være ens eller forskellige, hver især uafhængigt af hinanden betegner hydrogen, halogen, alkyl, halogenalkyl, nitro eller cyano; og B og A bl.a. betegner henholdsvis oxygen og en gruppe med formelen  $=C(R_4')_2$ , hvor hver  $R_4'$ , der kan være ens eller forskellig,
- 15 betegner hydrogen, halogen eller eventuelt substitueret alkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, aralkyl, alkaryl, alkoxy, cycloalkoxy, alkenyloxy, alkynyloxy, alkoxy-carbonylalkoxy, alkylthio, acyl, acyloxy, carboxy, alkoxy-carbonyl eller en heterocyclisk gruppe, en amino-gruppe med formelen  $NR_6R_7$ , eller når én  $R_4'$  betegner hydrogen, alkoxy eller carbonhydrid, da kan den anden betegne hydroxy, eller begge
- 20 grupper  $R_4'$  tilsammen kan betegne en iminogruppe med formelen  $=NR_6$ ;  $R_6$  og  $R_7$ , der kan være ens eller forskellige, hver især betegner hydrogen eller eventuelt substitueret alkyl, aryl eller acyl; og X betegner oxygen eller svovl.
- 25 Det er kendt fra dansk patentansøgning nr. 4305/86, at substituerede phenoxyphthalidforbindelser af denne klasse, hvor hver  $R_4'$  uafhængigt betegner en alkylgruppe, har øget hydrolytisk stabilitet og udviser en øget herbicid virkning under markbetingelser.

Det har nu uventet vist sig, at en bestemt klasse af de forbindelser, der i bred forstand er beskrevet i EP-A2-145078, men ikke specifikt er beskrevet deri, har betydeligt højere selektivitet i kornafgrøder end et repræsentativt diphenyletherphthalid, der faktisk er beskrevet i EP-A2-145078, og en strukturelt lignende forbindelse, der er beskrevet i dansk patentansøgning nr. 4305/86.

Den foreliggende opfindelse angår følgelig phenoxyphthalidderivater med den almene formel II



10

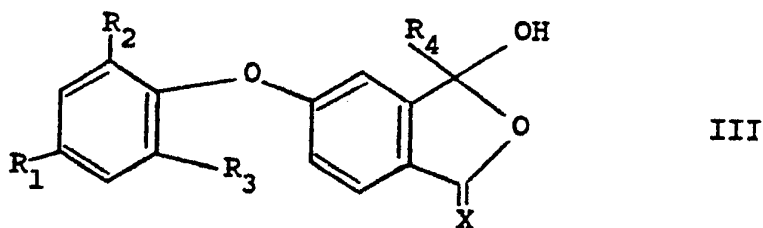
hvor  $R_1$  betegner hydrogen, halogen, fortrinsvis chlor, alkyl eller halogenalkyl, hensigtsmæssigt med 1-4 carbonatomer, fortrinsvis trifluormethyl;  $R_2$  og  $R_3$ , der kan være ens eller forskellige, hver især uafhængigt af hinanden betegner hydrogen, halogen, fortrinsvis chlor, alkyl eller halogenalkyl, hensigtsmæssigt med 1-4 carbonatomer, fx trifluormethyl, eller nitro eller cyano;  $R_4$  betegner alkyl;  $R_5$  betegner alkenyl eller alkynyl; og X betegner oxygen eller svovl.

Foretrukne forbindelser er sådanne, hvor  $R_1$  betegner halogen, fortrinsvis chlor, eller især trifluormethyl;  $R_2$  betegner nitro, cyano, trifluormethyl eller især halogen, fortrinsvis chlor; og  $R_3$  betegner halogen, især chlor, eller fortrinsvis hydrogen.

Grupperne  $R_4$  og  $R_5$  er fortrinsvis grupper med 1-5 carbonatomer.  $R_4$  er fortrinsvis methyl eller ethyl.  $R_5$  er fortrinsvis vinyl eller ethynyl.

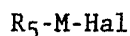
25 Det er klart, at forbindelserne ifølge den foreliggende opfindelse kan udvise stereoisomeri, og opfindelsen skal omfatte stereospecifikke enantiomerer af forbindelserne med formlen II.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af et phenoxyphtalidderivat med formlen II som anført ovenfor, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at en forbindelse med formlen III



5

hvor  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  og  $X$  har den ovenfor anførte betydning, omsættes med en organometallisk forbindelse med formlen



IV

hvor  $R_5$  har den ovenfor anførte betydning,  $M$  betegner et metalatom, og  $Hal$  betegner halogen, eller, til dannelse af en forbindelse med formlen II, hvor  $R$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  og  $X$  har den i krav 1 anførte betydning, og hvor  $R_5$  er alkynyl, med en organometallisk forbindelse med formlen  $R_5M$ , hvor  $R_5$  er alkynyl, og  $M$  er et alkalimetallatom.

10

Delen  $Hal$  er fortrinsvis brom eller iod.

15 Eksempler på forbindelser med formlen  $R_5M$  er lithium- og natriumacetylider.

Det anvendte organometalliske reagens er fortrinsvis en organomagnesiumforbindelse (Grignard-reagens), som kan fremstilles ved kendte fremgangsmåder, fx ved optagelse af det relevante alkenyl- eller alkynylhalogenid og magnesiummetal i en alifatisk ether såsom diethylether i fravær af vand, eller den kan fremstilles ved at lede en alken- eller alkyngas gennem en opløsning af et alkyl-Grignard-reagens. Omsætningen af forbindelsen med formlen III med dette Grignard-reagens udføres hensigtsmæssigt i et opløsningsmiddel, som også kan være diethylether, eller det kan være et andet inert organisk opløsningsmiddel såsom tetrahydrofuran. Dannelsen af Grignard-reagenset og omsætningen deraf med forbindelsen med formlen III udføres hver især hensigtsmæssigt i temperaturområdet  $0-50^{\circ}C$ , fortrinsvis ved omgivelsestemperatur. Grignard-organomagnesiumcomplexet kan beriges

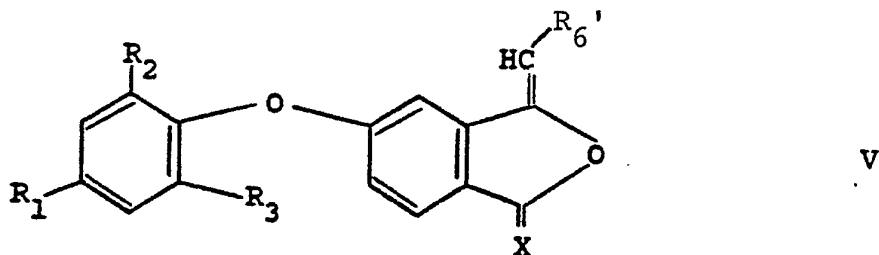
20

25

ved dannelse af et organocadmiumcomplex ved tilsætning af cadmiumchlorid.

Forbindelser med formlen III kan hensigtsmæssigt fremstilles ved basisk hydrolyse af en forbindelse med formlen V

5



hvor  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  og  $X$  har den ovenfor anførte betydning, og  $R_6'$  betegner hydrogen eller mættet alkyl, fortrinsvis med 1-4 carbonatomer, fortrinsvis methyl, ved den fremgangsmåde, der er beskrevet i EP-A-10 0306096.

Forbindelser med formlen V kan hensigtsmæssigt fremstilles ud fra det tilsvarende phthalsyreanhydrid ved omsætning med en forbindelse med formlen  $R_6'CH_2L$ , hvor  $L$  er en hensigtsmæssig fraspaltelig enhed såsom en carboxylgruppe eller en carbonylalkoxygruppe, således som det er 15 beskrevet i GB patent nr. 2 182 328. Fremstillingen af hensigtsmæssige phthalsyreanhydridderivater er også beskrevet dér.

Forbindelser, hvor  $X$  er svovl, kan fås ved omsætning af den tilsvarende carbonylanalog med phosphorpentasulfid.

Forbindelserne med den almene formel II har vist sig at have en 20 interessant virkning som herbicider, især med hensyn til deres opførsel ved selektiv bekæmpelse af ukrudt i kornafgrøder såsom hvede og ris. Den foreliggende opfindelse angår således endvidere et herbicidt præparat, der omfatter en forbindelse med formlen II som anført ovenfor sammen med en bærer.

25 Opfindelsen angår også anvendelse af en sådan forbindelse ifølge den foreliggende opfindelse som herbicid. Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til bekæmpelse af uønsket plantevækst på et sted,

hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at stedet behandles med en forbindelse eller et præparat ifølge den foreliggende opfindelse.

Påføring på stedet kan ske før eller efter fremspiring. Den anvendte dosis aktiv bestanddel kan fx være fra 0,01 til 10 kg/ha, fortrinsvis

5 0,01-4 kg/ha. En bærer i et præparat ifølge opfindelsen er et hvilket som helst materiale, hvormed den aktive bestanddel formuleres for at lette påføring på den lokalitet, der skal behandles, og som fx kan være en plante, et frø eller jord, eller for at lette opbevaring, transport eller håndtering. En bærer kan være et fast stof eller en

10 væske, herunder et materiale, som normalt er gasformigt, men som er blevet fortøttet til dannelse af en væske, og man kan anvende en hvilken som helst af de bærere, som normalt anvendes ved formulering af herbicide præparater. Præparater ifølge opfindelsen indeholder fortrinsvis 0,5-95 vægtprocent aktiv bestanddel.

15 Hensigtsmæssige faste bærere omfatter naturlige og syntetiske lerarter og silikater, fx naturlige siliciumdioxidier såsom diatoméjord; magnesiumsilikater, fx talkum; magnesiumaluminiumsilikater, fx attapulgit og vermiculiter; aluminiumsilikater, fx kaolinit, montmorillonit og glimmer; calciumcarbonat; calciumsulfat; ammoniumsulfat;

20 syntetiske hydratiserede siliciumoxider og syntetiske calcium- eller aluminiumsilikater; grundstoffer, fx carbon og svovl; naturlige og syntetiske harpikser, fx cumaronharpikser, polyvinylchlorid og styrenpolymerer og -copolymerer; faste polychlorphenoler; bitumen; voksarter; og faste gødningsstoffer, fx superphosphater.

25 Egnede flydende bærere omfatter vand; alkoholer, fx isopropanol og glycoler; ketoner, fx acetone, methylethylketon, methylisobutylketon og cyclohexanon; etherer; aromatiske eller araliphatiske carbonhydrider, fx benzen, toluen og xylen; jordoliefraktioner, fx petroleum og lette mineralolier; chlorerede carbonhydrider, fx carbon-

30 tetrachlorid, perchlorethylen og trichlorethan. Blandinger af forskellige væsker er ofte hensigtsmæssige.

Landbrugsmæssige præparater formuleres og transporteres ofte i koncentreret form, som derpå fortyndes af brugeren før anvendelse. Tilstedeværelse af små mængder af en bærer, som er et overfladeaktivt

35 middel, letter denne fortyndingsproces. Fortrinsvis er derfor mindst

én bærer i et præparat ifølge opfindelsen et overfladeaktivt middel. Fx kan præparatet indeholde mindst to bærere, hvoraf mindst én er et overfladeaktivt middel.

Et overfladeaktivt middel kan være en emulgator, et dispergeringsmiddel eller et befugtningsmiddel; det kan være ikke-ionisk eller ionisk. Eksempler på hensigtsmæssige overfladeaktive midler omfatter natrium- eller calciumsalte af polyacrylsyrer og ligninsulfonsyrer; kondensationsprodukter af fedtsyrer eller aliphatiske aminer eller amider indeholdende mindst 12 carbonatomer i molekylet med ethylenoxid og/eller propylenoxid; fedtsyreestere af glycerol, sorbitol, saccharose eller pentaerythritol; kondensater af disse med ethylenoxid og/eller propylenoxid; kondensationsprodukter af fedtalkohol- eller alkylphenoler, fx p-octylphenol eller p-octylcresol, med ethylenoxid og/eller propylenoxid; sulfater eller sulfonater af disse kondensationsprodukter; alkali- eller jordalkalimetalsalte, fortrinsvis natriumsalte, af svovl- eller sulfonsyreestere indeholdende mindst 10 carbonatomer i molekylet, fx natriumlaurylsulfat, natriumsekundær alkylsulfater, natriumsalte af sulfoneret ricinusolie, og natriumalkylarylsulfonater såsom dodecylbenzensulfonat; og polymerer af ethylenoxid og copolymerer af ethylenoxid og propylenoxid.

Præparaterne ifølge opfindelsen kan fx formuleres som befugtelige pulvere, puddere, granuler, opløsninger, emulgerbare koncentrat, emulsioner, suspensionskoncentrat og aerosoler. Befugtelige pulvere indeholder sædvanligvis 25, 50 eller 75 vægtprocent aktiv bestanddel og indeholder sædvanligvis foruden en fast inert bærer 3-10 vægtprocent af et dispergeringsmiddel og om nødvendigt 0-10 vægtprocent af én eller flere stabilisatorer og/eller andre additiver såsom penetreringsmidler eller klæbemidler. Puddere formuleres sædvanligvis som et pudderkoncentrat med en sammensætning, der ligner et befugtligt pulver, men uden dispergeringsmiddel, og fortyndes på marken med yderligere fast bærer, hvilket giver et præparat, der sædvanligvis indeholder 0,5-10 vægtprocent aktiv bestanddel. Granuler fremstilles sædvanligvis i en størrelse på 1,676-0,152 mm og kan fremstilles ved agglomererings- eller imprægneringsteknikker. Granuler indeholder generelt 0,5-75 vægtprocent aktiv bestanddel og 0-10 vægtprocent additiver såsom stabilisatorer, overfladeaktive midler, modifikatorer til lang-

som frigivelse og bindemidler. De såkaldte "tørre flydbare pulvere" består af relativt små granuler med en relativt høj koncentration af aktiv bestanddel. Emulgerbare koncentrat er indeholder sædvanligvis foruden et opløsningsmiddel og om nødvendigt co-opløsningsmiddel 10-50 vægt/volumenprocent aktiv bestanddel, 2-20 vægt/volumenprocent emulgatorer og 0-20 vægt/volumenprocent andre additiver såsom stabilisatorer, penetreringsmidler og korrosionsinhibitorer. Suspensionskoncentrat sammensættes sædvanligvis således, at der fås et stabilt, ikke-sedimenterende flydbart produkt, og de indeholder sædvanligvis 10-75 vægtprocent aktiv bestanddel, 0,5-15 vægtprocent dispergeringsmidler, 0,1-10 vægtprocent suspenderingsmidler såsom beskyttende kolloider og thixotrope midler, 0-10 vægtprocent andre additiver såsom antiskummidler, korrosionsinhibitorer, stabilisatorer, penetreringsmidler og klæbemidler, og vand eller en organisk væske, i hvilken den aktive bestanddel er i det væsentlige uopløselig; visse organiske faste stoffer eller uorganiske salte kan være til stede opløst i formuleringen for at medvirke til at forhindre sedimentering eller som antifrostmidler for vand.

Vandige dispersioner og emulsioner af en forbindelse ifølge krav 1, fx præparater, der fås ved fortynding af et befugteligt pulver eller et koncentrat af en forbindelse ifølge krav 1 med vand, er også omfattet af opfindelsen. Disse emulsioner kan være af vand-i-olie- eller olie-i-vand-typen og kan have en tyk "mayonnaise"-lignende konsistens.

Præparatet ifølge opfindelsen kan også indeholde andre bestanddele, fx andre forbindelser med herbicide, insecticide eller fungicide egenskaber.

Opfindelsen belyses ved nedenstående eksempler, hvor NMR-spektrale data blev opnået med et QE 300 Spectrometer ved 300 MHz under anvendelse af  $\text{CDCl}_3$  som opløsningsmiddel.

## EKSEMPEL 1

## 5-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-3-ethyl-3-ethynylphthalid

Til tørre, affedtede magnesiummetalsplåner (3,0 g) sættes tør tetrahydrofuran (240 ml), og tør nitrogen blev boblet igennem. Bromethan  
5 (13,2 g) blev tilsat dråbevis under omrøring og med opretholdelse af temperaturen mellem 15 og 20°C under dannelsen af Grignard-reagenset. Efter at alt magnesiummetallet var omsat (ca. 1 time), blev nitrogenet erstattet med tørt acetylen, som blev boblet igennem ved 15°C, indtil der ikke udvikledes mere ethan.

- 10 5-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-3-ethyl-3-hydroxyphthalid (6,0 g) i tør tetrahydrofuran (100 ml) blev tilsat dråbevis ved 15°C iløbet af 1 time, mens acetylen blev boblet igennem. Efter at tilsætningen var færdig, blev reaktionsblandingen omrørt ved 15°C i 1 time og derpå holdt på 1 kg is og syret med koncentreret saltsyre.  
15 Den resulterende blanding blev ekstraheret med methylenchlorid, vasket med vand, tørret under anvendelse af natriumsulfat og chromatografisk oprenset på silica under anvendelse af methylenchlorid som eluent. Titelforbindelsen blev opsamlet som den første fraktion. Udbytte 5,6 g, smp. 57-59°C.

## 20 Analyse:

Beregnet: C 59,9 H 3,15.

Fundet: C 59,7 H 3,5.

- NMR-resultater: 7,85 dublet (1H); 7,8 dublet (1H); 7,6 dublet af  
dubletter (1H); 7,2 dublet (1H); 7,1 dublet af dub-  
25 letter (1H); 7,05 dublet (1H); 2,7 singlet (1H); 2,2  
sextet (1H); 2,0 sextet (1H); 1,05 triplet (3H).

## EKSEMPEL 2

## 5-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-3-ethyl-3-vinylphthalid

Til en 1M opløsning af vinylmagnesiumbromid i tetrahydrofuran (46 ml) sattes dråbevis ved 25°C en opløsning af 5-(2'-chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-3-ethyl-3-hydroxyphthalid (2,3 g) i tør tetrahydrofuran (25 ml). Efter at tilsætningen var færdig, blev opløsningen omrørt i 1 time og holdt i en blanding af is og koncentreret saltsyre. Blandingen blev omrørt i 1 time, ekstraheret med methylenchlorid, vasket med vand og tørret over natriumsulfat. Chromatografi på silica med methylenchlorid som eluent gav en lysorange olie, der senere blev vundet som farveløse krystaller (smp. 77-79°C).

## Analyse:

Beregnet: C 59,6 H 3,7.

Fundet: C 58,5 H 3,7.

15 NMR-resultater: 7,85 dublet (1H); 7,8 dublet (1H); 7,55 dublet af dubletter (1H); 7,2 dublet (1H); 7,05 dublet af dubletter (1H); 6,9 dublet (1H); 6,05-5,2 multiplet (3H); 2,1 sextet (1H); 1,95 sextet (1H); 0,8 triplet (3H).

## 20 EKSEMPEL 3

## 5-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-3-methyl-3-ethynylphthalid

Idet der som udgangsmateriale blev anvendt 5-(2'-chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-3-methyl-3-hydroxyphthalid, blev ovenstående forbindelse fremstillet under anvendelse af fremgangsmåden ifølge eksempel 1.

## Analyse:

Beregnet: C 58,9 H 2,7.

Fundet: C 58,7 H 2,9.

NMR-resultater: 7,88-7,04 multiplet (6H); 2,68 singlet (1H); 1,9 singlet (3H).

## EKSEMPEL 4

5-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-3-methyl-3-vinylphthalid

- 5 Idet der som udgangsmateriale blev anvendt 5-(2'-chlor-4'-trifluor-methylphenoxy)-3-methyl-3-hydroxyphthalid, blev ovenstående forbindelse fremstillet som farveløse krystaller (smp. 71-73°C) under anvendelse af fremgangsmåden ifølge eksempel 2.

## Analyse:

10 Beregnet: C 58,6 H 3,3.

Fundet: C 58,5 H 3,3.

NMR-resultater: 7,88-6,86 multiplet (6H); 6,08-5,96 dublet af dubletter (1H); 5,46-5,18 dublet af dubletter (2H); 1,72 singlet (3H).

## 15 EKSEMPEL 5

## Herbicid virkning

- Til bedømmelse af deres herbicide virkning blev forbindelser ifølge den foreliggende opfindelse testet, idet der som repræsentative planter blev anvendt: majs, *Zea mays* (Mz); ris, *Oryza sativa* (R); hanespore, *Echinochloa crusgalli* (BG); havre, *Avena sativa* (O);
- 20 hørfrø, *Linum usitatissimum* (L); sennep, *Sinapsis alba* (M); sukkerroe, *Beta vulgaris* (SB); og sojabønne, *Glycine max* (S).

- Testene falder i to kategorier, før og efter fremspiring. Før-fremspiringstestene omfattede, at en flydende formulering af forbindelsen
- 25 blev sprøjtet på den jord, hvori frø af de ovenfor nævnte plantearter for nylig var blevet sået. Efter-fremspiringstestene omfattede to typer tests, nemlig jordgennemvædnings- og bladsprøjtningstests. Ved

jordgennemvædningstestene blev den jord, hvori kimplanterne af ovenstående arter voksede, gennemvædet med en flydende formulering indeholdende en forbindelse ifølge opfindelsen, og ved bladsprøjtningstestene blev kimplanterne sprøjtet med en sådan formulering.

- 5 Den jord, der blev anvendt i testene, var en præpareret havebrugslermuld.

De formuleringer, der blev anvendt i testene, blev fremstillet ud fra opløsninger af testforbindelserne i acetone indeholdende 0,4 vægtprocent af et alkylphenol/ethylenoxid-kondensat, som er tilgængeligt under varemærket TRITON X-155. Disse acetoneopløsninger blev fortyndet med vand, og de resulterende formuleringer blev anvendt i dosisniveauer svarende til 5 kg eller 1 kg aktivt materiale pr. hektar i en mængde svarende til 900 liter pr. hektar ved jordsprøjtning- og bladsprøjtningstestene og i et dosisniveau svarende til 10 kg aktivt materiale pr. hektar i en mængde svarende til ca. 3.000 liter pr. hektar i jordgennemvædningstestene.

I før-fremspiringstestene blev ubehandlet tilsæt jord og i postemergerstestene ubehandlet jord med kimplanter anvendt som kontroller.

Testforbindelsernes herbicide virkninger blev bedømt visuelt 12 dage efter sprøjtning af bladene og jorden og 13 dage efter gennemvædning af jorden og blev angivet på en skala fra 0 til 9. En bedømmelse på 0 angiver vækst som ubehandlet kontrol, en bedømmelse på 9 angiver død. En stigning på 1 enhed på den lineære skala svarer omtrent til en 10% stigning i virkningsgraden.

- 25 Testresultaterne er angivet i tabel 1 nedenfor, hvor forbindelserne er identificeret under henvisning til ovenstående eksempler.



## EKSEMPEL 6

## Herbicid virkning

Yderligere biologiske bedømmelser blev udført med forbindelserne ifølge eksempel 1-4, hvorved deres egenskaber blev sammenlignet med egenskaberne hos 5-(2'-chlor-4'-trifluormethylphenoxy)phthalid (i det 5 følgende betegnet "A"), som specifikt er beskrevet i eksempel 1 i EP 145078.

De udførte tests var sprøjtningstests, hvor kimplanter af en række arter blev sprøjtet med testforbindelserne. Testplantearterne var 10 hvede (WH), fuglegræs (ST), gåseurt (MS), ærenpris (SW), vild stedmoderblomst (FP), burresnerre (GG), tvetand (DN), valmue (PO), rødben (RS), gærdesnerle (SE) og oliefrørap (RA). Planterne var på et stadium med 1-3 ægte blade.

Den jord, der blev anvendt i testene, var en præpareret havebrugs- 15 lermuld.

Forbindelserne blev testet som tekniske materialer og formuleret i en 1:1 acetone/vand-blanding indeholdende op til 0,2% af alkylphenol/-ethylenoxid-befugtningsmidlet Triton X-155 (varemærke) og påført som enkelt dosis-bladsprays i en samlet mængde på 600 liter/hektar. Påfø- 20 ringen var i 4 forskellige dosisniveauer: 0,3, 0,1, 0,03 og 0,01 kg/ha, som skulle frembringe en række reaktioner. Mindst to replikatpotter blev anvendt til hver behandling. Ubehandlede kimplanter blev anvendt som kontroller.

Phytotoxicitet i sammenligning med den ubehandlede kontrol blev 25 bedømt visuelt ca. 12 dage efter behandlingen, idet standardskalaen fra 0 til 9 blev anvendt, hvor 0 angiver ingen virkning, og 9 angiver død.

Resultaterne blev underkastet en standard-probit-analyse med en com- 30 puter for at beregne den dosis af hver forbindelse i g/ha, der var nødvendig for at dræbe 50% af ukrudtsarterne og afgrødearterne. Disse doser betegnes GID<sub>50</sub>-værdien.

GID<sub>50</sub>-værdierne, hvor forbindelserne ifølge eksempel 1-4 sammenlignes med A, er angivet i tabel 2 nedenfor. Disse GID<sub>50</sub>-værdier blev derefter anvendt til at beregne selektivitetsfaktorerne i hvede ved at dividere GID<sub>50</sub>-værdien af forbindelserne i hvede med deres GID<sub>50</sub>-værdi i hver ukrudtsart. Resultaterne er angivet i tabel 3. (NB. Tal større end 1 angiver selektivitet mellem afgrøde og ukrudt, og jo større tallet er, jo større er selektiviteten).

I tabel 4 er selektivitetsfaktorerne for eksempel 1-4 sammenlignet med selektivitetsfaktoren for A, hvilket viser den forøgede gennemsnitlige selektivitet for hvert eksempel 1-4 i sammenligning med A.

TABEL 2

GID<sub>50</sub>-værdier i g/ha for alle forbindelser

Art	Forb. A	Eks. 4	Eks. 3	Eks. 2	Eks. 1	
15	WH	111	37	14	108	31
	FP	14	6	3	30	5
	SW	12	8	1	63	7
	GG	42	10	13	44	7
	MS	279	5	3	19	8
20	ST	149	29	2	18	5
	SE	591	37	10	175	18
	DN	29	10	3	23	6
	PO	191	10	6	26	9
	RS	9	5	2	23	9
25	RA	427	8	2	30	6

TABEL 3  
 Selektivitetsfaktorer for hvede  
 under anvendelse af GID<sub>50</sub>-værdier

	Art	Forb. A	Eks. 4	Eks. 3	Eks. 2	Eks. 1
5	FP	7,9	6,2	4,7	3,6	6,2
	SW	9,3	4,6	14,0	1,7	4,4
	GG	2,6	3,7	1,1	2,5	4,4
	MS	0,4	7,4	4,7	5,7	3,9
10	ST	0,7	1,3	7,0	6,0	6,2
	SE	0,2	1,0	1,4	0,6	1,7
	DN	3,8	3,7	4,7	4,7	5,2
	PO	0,6	3,7	2,3	4,2	3,4
	RS	12,3	7,4	7,0	4,7	3,4
15	RA	0,3	4,6	7,0	3,6	5,2

Tabel 4  
 Selektivitetsfaktorer standardiseret  
 til forbindelse A

	Art	Forb. A	Eks. 4	Eks. 3	Eks. 2	Eks. 1
20	FP	1,0	0,8	0,6	0,5	0,8
	SW	1,0	0,5	1,5	0,2	0,5
	GG	1,0	1,4	0,4	1,0	1,7
25	MS	1,0	18,5	11,8	14,3	9,8
	ST	1,0	1,9	10,0	8,6	8,9
	SE	1,0	5,0	7,0	3,0	8,5
	DN	1,0	1,0	1,2	1,2	1,4
	PO	1,0	6,2	3,8	7,0	5,7
30	RS	1,0	0,6	0,6	0,4	0,3
	RA	1,0	15,3	23,3	12,0	17,3
	Gn.snit	1,0	5,1	6,0	4,8	5,5

## EKSEMPEL 7

## Herbicid virkning

- For yderligere at bedømme deres herbicide virkning blev forbindelserne ifølge eksempel 1 og 4 testet til påvisning af deres selektivitet i ris (*Oryza sativa*), idet der som et repræsentativt udvalg af planter blev anvendt: *Echinochloa crus-galli* (EC), *Cyperus difformis* (CD), *Monochoria vaginalis* (MV), *Scirpus hotarui* (SM), *Cyperus serotinus* (CS), *Sagittaria pygmaea* (SP) og en blanding af bredbladede ukrudtsplanter (BLW).
- 10 Den jord, der blev anvendt til testene, blev opsamlet fra japanske rismarker og anvendt i små jordbeholdere uden dræningshuller. Vanddybden var 10-20 mm.
- Risplanter på tobladsstadiet blev udplantet som 3 separate klumper, der hver indeholdt 3 planter i beholdere svarende til dem, som blev
- 15 anvendt for ukrudtsarterne.
- Forbindelserne blev opløst i en minimal mængde acetone, fortyndet med vand og tilsat jævnt til risvandet med en pipette. Tilsætningen var i 5 forskellige dosisniveauer, nemlig 500, 250, 125, 62,5 og 31,25 g/ha.
- 20 Tilsætningen skete før fremspiring (PE, præemergens) eller efter fremspiring (PO, postemergens) (efter vækst til 1-2 blade). Tilsætning til ris var før udplantning (PT) eller efter udplantning (TR). Phytotoxicitet blev bedømt visuelt efter 21 dage under anvendelse af
- 25 standardskalaen fra 0 til 9 (0 = ingen virkning, 9 = død). Resultaterne er anført i tabel 5.

TABEL 5

Forb. ifølge eks.nr.	Dosis g/ha	EC		CD		MV		BLW		CS		SP		RIS			
		PE	PO	PE	PO	PE	PO	PE	PO	PE	PO	PE	PO	PE	PO	PT	TR
1	500	9	8.5	9	9	9	9	9	9	9	9	8	9	9	7	3	2
1	250	9	8	9	9	9	9	9	9	9	9	7	8	5	2	2	2
1	125	9	8	9	9	9	9	9	9	9	9	6	7	4	1	2	2
1	62,5	9	6	9	9	9	9	9	9	9	9	6	5	4	0,5	0,5	0,5
1	31,25	8.5	4	9	9	9	9	9	9	9	9	5	4	2	0,5	0,5	0,5

TABEL 5 (fortsat)

Forb. ifølge eks.nr.	Dosis E/ha	EC		CD		MV		BLW		CS		SP		RIS		
		PE	PO	PE	PO	PE	PO	PE	PO	PE	PO	PE	PO	PE	PO	PT
4	500	9	8,5	9	9	9	9	9	9	9	8	8	6	3	2	
4	250	9	8,5	9	9	9	9	9	9	9	7	7	5	2	2	
4	125	9	7	9	9	9	9	9	9	9	7	6	4	2	1	
4	62,5	8,5	5	9	9	9	9	9	9	8	7	4	3	1	0,5	
4	31,25	8,5	1	9	9	9	9	9	9	5	6	3	1	0,5	0,5	

## EKSEMPEL 8

Et sammenligningsforsøg blev udført for at studere virkningen af forbindelserne ifølge nærværende ansøgnings eksempel 3 og 4 (3-methyl-3-ethynyl-/3-vinylphthalider) og forbindelsen ifølge eksempel 4 af dansk patentansøgning nr. 4305/86 (3-methyl-3-ethylanalog) (i det følgende betegnet "forbindelse A'") på et antal testplantearter, som blev behandlet som beskrevet i eksempel 6. Resultaterne for virkningen på hvede (WH) og på testplanter, der påvirker hvede, dvs. oliefrørops (RA), burrenerre (GG), rødben (RS), fuglegræs (ST), vild stedmoderblomst (FP), stinkende gåseurt (MW), valmue (PO), tvetand (DN), gærdesnerle (SE) og ærenpris (SW) er angivet i tabellerne 6-8 nedenfor.

Det kan ses ud fra gennemsnitsværdierne i tabel 8, at forbindelsen ifølge eksempel 4 er næsten halvanden gang så selektiv i hvede som den tilsvarende forbindelse A', og at forbindelsen ifølge eksempel 3 er dobbelt så selektiv i hvede, idet begge forbindelser har en betydelig specifik aktivitet over for ukrudtsarten RA.

TABEL 6  
GID<sub>50</sub>-værdier

20	Art	Forb. A'	Eks. 3	Eks. 4
	WH	350	67	180
	RA	71	6	14
	GG	97	37	31
25	RS	35	7	16
	ST	170	5	50
	FP	28	7	19
	MW	75	10	20
	PO	65	12	20
30	DN	92	9	34
	SE	520	28	240
	SW	19	5	27

TABEL 7  
 Selektivitetsfaktorer for hvede  
 under anvendelse af GID<sub>50</sub>-værdier

	Art	Forb. A'	Eks. 3	Eks. 4
5	RA	4,5	11,2	12,9
	GG	3,6	1,8	5,8
	RS	10,0	9,6	11,3
	ST	2,1	13,4	9,5
10	FP	12,5	9,6	9,0
	MW	4,7	6,7	9,0
	PO	5,4	5,6	9,0
	DN	3,8	7,4	5,3
	SE	0,7	2,4	0,8
15	SW	18,4	13,4	4,9
	Gn.snit	6,6	8,1	7,2

TABEL 8  
 Selektivitetsfaktorer standardiseret  
 til forbindelse A'

20

	Art	Forb. A'	Eks. 3	Eks. 4
	RA	1,0	2,3	2,6
25	GG	1,0	0,5	1,6
	RS	1,0	1,0	1,1
	ST	1,0	6,4	1,7
	FP	1,0	0,8	0,8
	MW	1,0	1,4	1,9
30	PO	1,0	1,0	1,7
	DN	1,0	2,0	1,4
	SE	1,0	3,4	1,1
	SW	1,0	0,7	0,3
	Gn.snit	1,0	2,0	1,4

35

## EKSEMPEL 9

Et sammenligningsforsøg blev udført for at studere virkningen af forbindelserne ifølge nærværende ansøgnings eksempler 1 og 2 (3-ethyl-3-ethynyl-/3-vinylphthalider) og forbindelsen ifølge eksempel 2 af dansk patentansøgning nr. 4305/86 (3-ethyl-3-ethylanalog) (i det følgende betegnet "forbindelse B'") på et antal plantearter ved fremgangsmåden ifølge eksempel 6. Resultaterne for virkningen på byg (BA) og på testplanter af ukrudtsarter, der påvirker byg, dvs. hvede (WH), røvehale (AM), engrapgræs (PA), oliefrørap (RA), burrenerre (GG), fuglegræs (ST), vild stedmoderblomst (FP), valmue (PO) og ærenpris (SW) er angivet i tabellerne 9-11 nedenfor.

TABEL 9  
GID<sub>50</sub>-værdier

	Art	Forb. B'	Eks. 1	Eks. 2
15	WH	190	31	110
	BA	120	51	130
	AM	210	55	230
	PA	110	37	100
20	RA	39	6	30
	GG	33	7	44
	SW	72	7	63
	ST	11	5	18
	FP	12	5	30
25	PO	34	9	26

TABEL 10

Selektivitetsfaktorer for byg  
under anvendelse af GID<sub>50</sub> værdier

	Art	Forb. B'	Eks. 1	Eks. 2
5	WH	0,6	1,7	1,2
	AM	0,6	0,9	0,6
	PA	1,1	1,4	1,3
	RA	3,1	8,5	4,3
10	GG	3,6	7,3	3,0
	SW	1,7	7,3	2,1
	ST	10,9	10,2	7,2
	FP	10,0	10,2	4,3
	PO	3,5	5,7	5,0
15	Gn.snit	3,9	5,9	3,2

TABEL 11

Selektivitetsfaktorer standardiseret  
til forbindelse B'

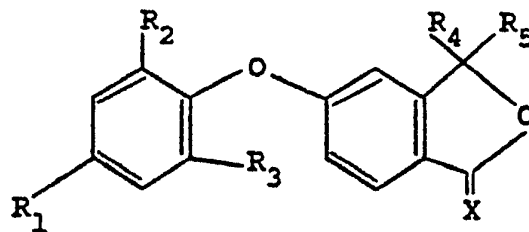
	Art	Forb. B'	Eks. 1	Eks. 2
20	WH	1,0	2,8	2,0
	AM	1,0	1,5	1,0
	PA	1,0	1,3	1,2
25	RA	1,0	2,7	1,4
	GG	1,0	2,0	0,8
	SW	1,0	4,3	1,2
	ST	1,0	0,9	0,7
	FP	1,0	1,0	0,4
30	PO	1,0	1,6	1,4
	Gn.snit	1,0	2,0	1,1

Gennemsnitsværdierne i tabel 11 viser, at forbindelsen ifølge eksempel 2 totalt set er 10% mere selektiv i byg end forbindelse B' og at forbindelsen ifølge eksempel 1 er dobbelt så selektiv. Hvede er medtaget i vurderingen, fordi hvedeplanter i bygafgrøder kan være et

problem ved sædeskift, især fordi hvede vokser højere end byg. Hvis hvede ikke betragtes som en ukrudtsart, falder den gennemsnitlige selektivitet af forbindelserne ifølge opfindelsen en anelse, men den betydelige specificitet af disse forbindelser over for ukrudtsarten (RA) er igen en særlig egenskab, der findes hos begge forbindelser ifølge den foreliggende opfindelse. Disse forbindelser har også en særlig god selektiv virkning over for valmuer og ærenpris, to almindelige ukrudtsarter i byg.

## PATENTKRAV

10 1. Phenoxyphthalidderivat med den almene formel II



II

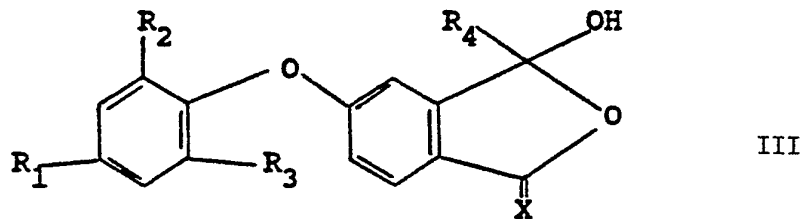
15 hvor  $R_1$  betegner hydrogen, halogen, alkyl eller halogenalkyl,  $R_2$  og  $R_3$ , der kan være ens eller forskellige, hver især uafhængigt af hinanden betegner hydrogen, halogen, alkyl, halogenalkyl, nitro eller cyano;  $R_4$  betegner alkyl;  $R_5$  betegner alkenyl eller alkynyl; og X betegner oxygen eller svovl.

20 2. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at  $R_1$  betegner trifluormethyl;  $R_2$  betegner halogen; og  $R_3$  betegner hydrogen.

3. Forbindelse ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at X er O.

25 4. Forbindelse ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at  $R_4$  betegner methyl eller ethyl.

5. Forbindelse ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at  $R_5$  betegner vinyl eller ethynyl.
6. Forbindelsen 5-(2'-chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-3-ethyl-3-ethynylphthalid.
- 5 7. Forbindelsen 5-(2'-chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-3-methyl-3-vinylphthalid.
8. Fremgangsmåde til fremstilling af et phenoxyphthalidderivat med den almene formel II ifølge et hvilket som helst af kravene 1-7, k e n d e t e g n e t ved, at en forbindelse med den almene formel
- 10 III



- hvor  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  og X har den i krav 1 anførte betydning, omsættes
- 15 med en organometallisk forbindelse med formlen  $R_5\text{-M-Hal}$ , hvor  $R_5$  har den i krav 1 anførte betydning, M betegner et metalatom, og Hal betegner halogen, eller, til dannelse af en forbindelse med formlen II, hvor R,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  og X har den i krav 1 anførte betydning, og hvor  $R_5$  er alkynyl, med en organometallisk forbindelse med formlen
- 20  $R_5\text{M}$ , hvor  $R_5$  er alkynyl, og M er et alkalimetallatom.

9. Herbicidpræparat, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter en forbindelse ifølge et hvilket som helst af kravene 1-7 sammen med en bærer.
10. Fremgangsmåde til bekæmpelse af uønsket plantevækst på et sted, k e n d e t e g n e t ved, at stedet behandles med en forbindelse ifølge et hvilket som helst af kravene 1-7 eller et præparat ifølge krav 9.
- 25

11. Anvendelse af en forbindelse ifølge et hvilket som helst af kravene 1-7 som herbicid.