



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8100219**

Nederland

⑲ NL

---

- ⑤4 **Tetrahydrofuranderivaten, werkwijze ter bereiding daarvan, herbicidepreparaten die deze derivaten bevatten en methode voor het tegengaan van ongewenste plantengroei, waarbij genoemde derivaten worden toegepast.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>: C07D 307/04, C07D 405/12, C07D 493/10, A01N 43/08.
- ⑦1 Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.
- ⑦4 Gem.: Drs. A. Keuzenkamp c.s.  
Postbus 302  
2501 CH 's-Gravenhage.

- 
- ②1 Aanvraag Nr. 8100219.
- ②2 Ingediend 19 januari 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 21 januari 1980.
- ③3 Land van voorrang: Groot-Brittannië (GB).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 8001921 .
- ⑥2 --

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 17 augustus 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

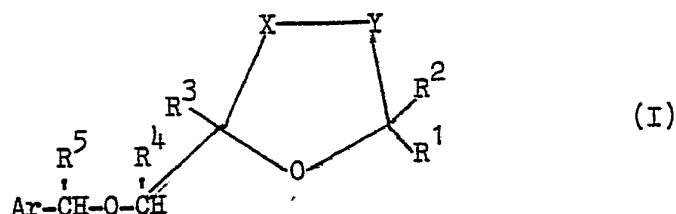
---

TETRAHYDROFURANDERIVATEN, WERKWIJZE TER BEREIDING DAARVAN,  
HERBICIDEPREPARATEN DIE DEZE DERIVATEN BEVATTEN EN METHODE  
VOOR HET TEGENGAAN VAN ONGEWENSTE PLANTENGROEI, WAARBIJ  
GENOEMDE DERIVATEN WORDEN TOEGEPAST

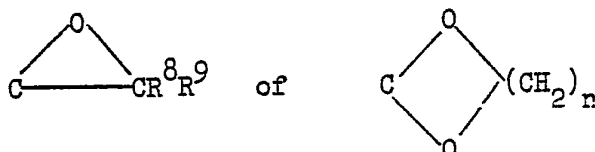
De onderhavige uitvinding heeft betrekking op tetrahydro-  
furanderivaten, op een werkwijze ter bereiding daarvan, op  
herbicidepreparaten die deze derivaten bevatten en op een  
methode voor het tegengaan van ongewenste plantengroei, waarbij  
5 genoemde derivaten worden toegepast.

In het Duitse "Offenlegungsschrift" No. 2.749.974 en in de  
Europese octrooiaanvraag No. 0000002 is vermeld dat sommige  
tetrahydrofuranderivaten als herbiciden kunnen worden toegepast.  
Thans is gevonden dat sommige nieuwe tetrahydrofuranderivaten  
10 eveneens goede herbicide-eigenschappen hebben.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een tetra-  
hydrofuranderivaat met de algemene formule:



waarin  $R^1$  en  $R^2$  onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom of  
een eventueel gesubstitueerde alkyl-, cycloalkyl- of arylgroep  
15 voorstellen, of  $R^1$  en  $R^2$  tezamen een eventueel gesubstitueerde  
alkyleengroep voorstellen; X en Y onafhankelijk van elkaar één  
van de groepen  $CR^6R^7$ ,  $C=O$ ,  $C=N-Z$ ,  $CH-NH_2$  voorstellen,



waarin n 2 of 3 is;

- $R^6$  een waterstofatoom, een eventueel gesubstitueerde alkyl- of arylgroep voorstelt, dan wel een groep met de formule  $-OA$  waarin  $A$  een waterstofatoom voorstelt, een acylgroep die is afgeleid van een carbonzuur of een gesubstitueerd carbamine-  
 5 zuur, een heterocyclylgroep of een groep  $CR^{10}R^{11}R^{12}$ ;  $R^7$  een waterstofatoom of een eventueel gesubstitueerde alkyl- of arylgroep voorstelt;
- $Z$  een hydroxy-, alkoxy-, acyloxy-, amino-, alkylamino- of dialkylaminogroep voorstelt;
- 10  $R^3$  een waterstofatoom of een eventueel gesubstitueerde alkylgroep voorstelt;
- $R^4$  en  $R^5$  onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom of een eventueel gesubstitueerde alkylgroep voorstellen;
- $R^8$  en  $R^9$  onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom, een  
 15 alkyl- of een arylgroep voorstellen;
- $R^{10}$  en  $R^{11}$  onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom of een alkylgroep voorstellen;
- $R^{12}$  een alkoxyalkoxy-, een heterocyclyl-, een alkoxycarbonyl-  
 20 groep, een eventueel gesubstitueerde arylgroep, een alkylthio-  
 groep of een gesubstitueerde carboxamidogroep voorstelt; en  $Ar$  een eventueel gesubstitueerde, geheel onverzadigde ring voorstelt die 5 of 6 atomen in de ring bevat waarvan één een stikstofatoom is en de overige koolstofatomen zijn, of het N-oxide of een zuur additiezout daarvan, of  $Ar$  een eventueel gesubstitueerde fenylgroep voorstelt; met dien verstande, dat, indien  
 25 zowel  $X$  als  $Y$  groepen  $Cr^6R^7$  voorstellen, ten minste één substituent  $R^6$  een groep  $-OA$  is.

De substituenten in het geval van een gesubstitueerde groep genoemd in de definitie van de algemene formule I kunnen  
 30 bijvoorbeeld één of meer al dan niet dezelfde substituenten zijn die zijn gekozen uit halogeenatomen, in het bijzonder chloor- en fluoratomen, en alkyl-, alkoxy-, alkylthio-, aryl- en aryloxygroepen. Tenzij anders vermeld, heeft elke alkylgroep in een verbinding met de formule I bij voorkeur ten hoogste

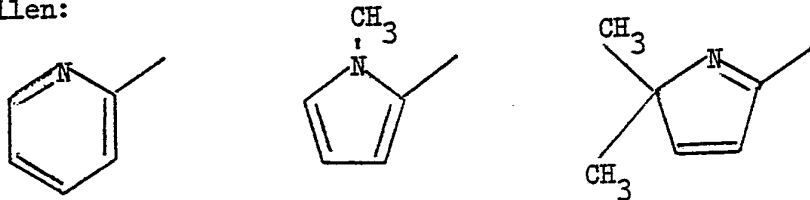
6 koolstofatomen en een arylgroep is bij voorkeur een eventueel gesubstitueerde fenylgroep.

$R^1$  en  $R^2$  stellen onafhankelijk van elkaar bij voorkeur een waterstofatoom, een alkylgroep met ten hoogste 6 koolstofatomen of een al dan niet gesubstitueerde fenylgroep voor, of  $R^1$  en  $R^2$  stellen tezamen een alkyleengroep met ten hoogste 6 koolstofatomen voor.  $R^1$  en  $R^2$  stellen onafhankelijk van elkaar met meer voorkeur een waterstofatoom, een methylgroep of een ethylgroep voor, of  $R^1$  en  $R^2$  stellen tezamen een pentamethyleengroep voor.

$R^3$  stelt bij voorkeur een waterstofatoom of een al dan niet gesubstitueerde alkylgroep met ten hoogste 6 koolstofatomen voor.  $R^3$  stelt met meer voorkeur een methyl-, ethyl-, halogeenmethyl- of een methoxymethylgroep voor.

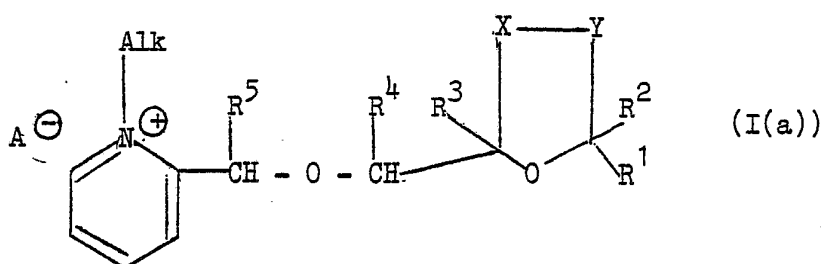
Elke  $R^4$  en  $R^5$  stelt bij voorkeur een waterstofatoom voor. Ar stelt bij voorkeur een ring zoals hierboven gedefinieerd voor die ongesubstitueerd kan zijn ofwel gesubstitueerd door één of meer al dan niet dezelfde substituenten gekozen uit halogeenatomen, in het bijzonder chloor- of fluoratomen, en alkylgroepen met ten hoogste 6 koolstofatomen, in het bijzonder methyl- of ethylgroepen.

Onder eventueel gesubstitueerde, geheel onverzadigde groepen dienen eventueel gesubstitueerde pyridyl-, pyrrolyl- en azacyclopentadieengroepen te worden verstaan. De groep Ar kan derhalve bijvoorbeeld één van de volgende groepen voorstellen:



Indien Ar een heterocyclische groep voorstelt, is deze groep bij voorkeur met een koolstofatoom aan de rest van het molecule gebonden, en grenst het stikstofatoom in de ring bij voorkeur aan dit koolstofatoom. Ar kan bijvoorbeeld een 2-pyridylgroep voorstellen die ongesubstitueerd is, ofwel

gesubstitueerd in de 3- of 6-positie door een chloor- of fluor-  
 atoom of door een methyl- of ethylgroep. Zoals reeds vermeld,  
 heeft de uitvinding ook betrekking op N-oxiden en zouten van  
 verbindingen met de algemene formule I, waarin Ar een hetero-  
 5 cyclische groep is. Een zout kan bijvoorbeeld een zuur additie-  
 zout of een quaternair ammoniumzout zijn, bijvoorbeeld een ver-  
 binding met de algemene formule:



waarin Alk een alkylgroep met ten hoogste 6 koolstofatomen, in het  
 bijzonder een methyl- of een ethylgroep voorstelt, en A<sup>-</sup> een  
 10 equivalent van een anion is, in het bijzonder een halogeenion,  
 bijvoorbeeld een jodide-ion, of een equivalent van een sulfaation.

Ar stelt bij voorkeur een 2-pyridylgroep of een eventueel  
 gesubstitueerde fenylgroep voor, in het bijzonder een niet-  
 gesubstitueerde fenylgroep of een 2-fluor-, 2-chloor- of 2,6-  
 15 dichloorfenylgroep.

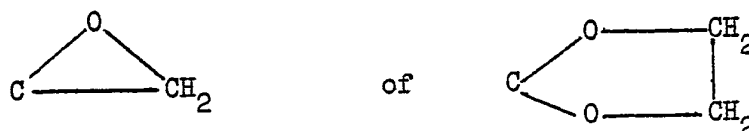
Wanneer A in een groep R<sup>6</sup> met de formule -OA een hetero-  
 cyclischgroep voorstelt, is deze bij voorkeur een 5- of 6-ring  
 die één of meer zuurstof-, zwavel- en/of stikstofatomen, bij  
 voorkeur één of twee stikstofatomen bevat. A kan bijvoorbeeld een  
 20 pyridyl-, imidazolyl- of pyrimidylgroep voorstellen.

R<sup>7</sup> stelt bij voorkeur een methylgroep of, in het bijzonder,  
 een waterstofatoom voor.

Z stelt bij voorkeur een hydroxy- of aminogroep of een  
 alkylamino-, dialkylamino- alkoxy- of alkylcarbonyloxygroep met  
 25 ten hoogste 4 koolstofatomen in de of elke alkylgroep voor.

Elke  $R^8$  en  $R^9$  stelt bij voorkeur een waterstofatoom voor.

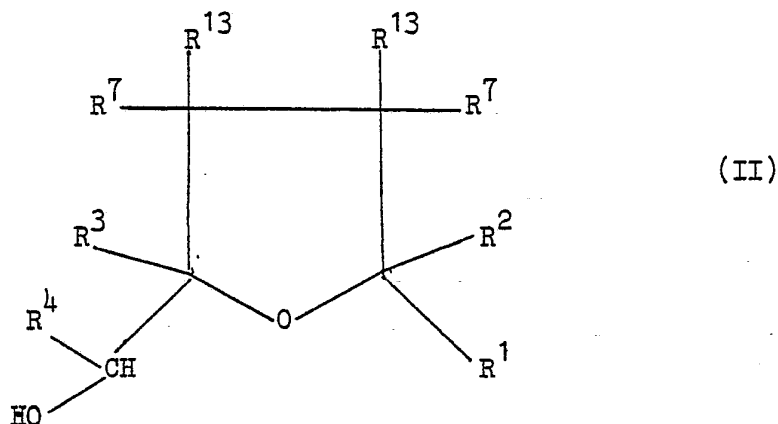
Eén van de componenten X en Y stelt bij voorkeur een groep voor die is gekozen uit CHOA, C=O, C=NOH, CH-NH<sub>2</sub>,



waarin A een waterstofatoom of een alkylcarbonylgroep met ten  
 5 hoogste 7 koolstofatomen voorstelt, een fenylaminocarbonylgroep  
 die eventueel in de fenylring is gesubstitueerd door één of  
 meer substituenten die onafhankelijk van elkaar zijn gekozen uit  
 halogeenatomen en alkylgroepen met ten hoogste 6 koolstofatomen,  
 een 2-pyrimidinylgroep, een alkoxyalkoxymethylgroep met ten  
 10 hoogste 7 koolstofatomen, een alkoxycarbonylmethylgroep met ten  
 hoogste 7 koolstofatomen, een benzylgroep die eventueel is ge-  
 substitueerd door één of meer substituenten die onafhankelijk  
 van elkaar zijn gekozen uit halogeenatomen, alkylgroepen met ten  
 hoogste 6 koolstofatomen en een fenoxylgroep, een alkylthiomethyl-  
 15 groep met ten hoogste 7 koolstofatomen; of een anilincarboxyamido-  
 methylgroep die in de fenylring eventueel is gesubstitueerd door  
 één of meer substituenten die onafhankelijk van elkaar zijn ge-  
 kozen uit halogeenatomen en alkylgroepen met ten hoogste 6 kool-  
 stofatomen. Het verdient eveneens de voorkeur wanneer één van de X-  
 20 en Y-groepen, bij voorkeur X, een CH<sub>2</sub>-groep voorstelt.

De verbindingen met de algemene formule I komen voor in de  
 vorm van optische isomeren, terwijl afhankelijk van de in het  
 molecule aanwezige substituenten, ook geometrische isomerie kan  
 optreden. Er dient te worden opgemerkt dat de onderhavige uit-  
 25 vinding op al deze isomeren en op mengsels daarvan betrekking  
 heeft.

Verbindingen met de formule I kunnen worden bereid volgens  
 een werkwijze, waarbij een alkalimetaal of een aardalkalimetaal-  
 zout van een verbinding met de algemene formule:

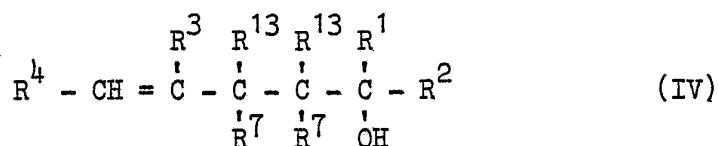


waarin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  en  $R^7$  bovengenoemde betekenis hebben, één  $R^{13}$  een waterstofatoom, een eventueel gesubstitueerde alkyl- of arylgroep of een groep  $OR^{14}$  voorstelt, en de andere  $R^{13}$  een groep  $OR^{14}$  voorstelt, waarbij  $R^{14}$  een beschermende groep is die kan worden verwijderd, waardoor een vrije hydroxylgroep ontstaat, in reactie wordt gebracht met een verbinding met de algemene formule:



waarin Ar en  $R^5$  bovengenoemde betekenis hebben en Hal een halogeenatoom is en eventueel, wanneer  $R^{14}$  een groep A zoals hierboven gedefinieerd, voorstelt, een groep  $CR^7OR^{14}$  in één van bovengenoemde groepen X of Y wordt omgezet, waardoor de verbinding met de formule I wordt verkregen.

De verbinding met de formule II kan worden bereid door een verbinding met de algemene formule:



waarin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^7$  en  $R^{13}$  bovengenoemde betekenis hebben, te epoxideren met een elektrofylyl epoxidatiemiddel en te cycliseren, waardoor een verbinding met de formule II wordt verkregen, die vervolgens in een alkalimetaalzout wordt omgezet dat met de verbinding met de formule III in reactie wordt gebracht.

Geschikte elektrofiële epoxidatiemiddelen zijn o.a. waterstofperoxide, alkalimetaalperoxiden, of hypohalieten, metaalperboraten, peroxyacetylnitraat en zilveroxide. Bijzonder geschikte elektrofiële epoxidatiemiddelen zijn peroxyzuren, bijvoorbeeld  
5 alifatische peroxyzuren, zoals peroxyazijnzuur of peroxy-mierezuur, of bij voorkeur aromatische peroxyzuren, zoals al dan niet gesubstitueerd peroxybenzoëzuur. Bijzonder geschikt zijn halogeenge-substitueerde peroxybenzoëzuren, bijvoorbeeld zuren waarin de fenyling door één of twee chloor- en/of broomatomen is  
10 gesubstitueerd. Meta-chloorperoxybenzoëzuur is bijzonder geschikt.

De reactie kan geschikt worden uitgevoerd bij aanwezigheid van een inert oplosmiddel, bijvoorbeeld een koolwaterstof, een gechloreerde koolwaterstof, ether of ester, zoals benzeen, toluen, methyleenchloride, tetrachloorkoolstof, diëthylether of ethyl-  
15 acetaat. Mengsels van oplosmiddelen kunnen geschikt zijn.

De reactie wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur van  $-10$  tot  $80^{\circ}\text{C}$ , in het bijzonder van  $0-20^{\circ}\text{C}$ . In sommige gevallen kan het gunstig zijn de reactie bij de refluxtemperatuur van het gebruikte oplosmiddel uit te voeren.

20 De molaire verhouding van de verbinding met de algemene formule IV tot het elektrofiële epoxidatiemiddel is niet van doorslaggevend belang. De verbinding met de algemene formule IV en het elektrofiële epoxidatiemiddel worden bij voorkeur in ongeveer equimolaire hoeveelheden gemengd of er wordt een geringe  
25 overmaat epoxidatiemiddel gebruikt. De molaire verhouding van de verbinding met de algemene formule IV tot het elektrofiële epoxidatiemiddel ligt bij voorkeur tussen 1:1 en 1:2, in het bijzonder tussen 1:1 en 1:1,5. Met eamolaire verhouding van 1:10 of hoger kunnen echter goede opbrengsten worden verkregen.

30 De verkregen verbinding met de algemene formule II kan desgewenst volgens een geschikte opwerkmethode uit het reactiemengsel worden geëxtraheerd. Het kan echter voordelen bieden een verdere chemische reactie uit te voeren, waarbij de verbinding met de algemene formule II na de afscheiding ervan of direct  
35 in situ in het reactiemengsel wordt gebruikt.



De oxolaanalcohol met de formule II kan door reactie met een base in het zout ervan worden omgezet. Alkalimetaalhydroxiden, alkoxiden of hydriden zijn geschikte basen. De alcohol kan in het zout worden omgezet alvorens met de verbinding met de formule IV te worden gemengd of het zout kan in situ worden bereid door de verbindingen met de formules III en IV bij aanwezigheid van een base te mengen. Voor de reactie kan elk geschikt oplosmiddel worden gebruikt, bijvoorbeeld een aromatische koolwaterstof, zoals benzeen of toluen. De reactie kan bijvoorbeeld bij een temperatuur tussen 50 en 150°C worden uitgevoerd. De reactie wordt bij voorkeur bij de refluxtemperatuur van het gebruikte oplosmiddel uitgevoerd.

Verbindingen met de algemene formule IV kunnen worden bereid volgens methoden die met de bekende overeenkomen.

De beschermende groep  $R^{14}$  moet een groep zijn die door een waterstofatoom kan worden vervangen waardoor een hydroxylgroep ontstaat zonder dat splitsing van de tetrahydrofuranring plaatsvindt. Het meest geschikt zijn methoden ter bescherming van een hydroxylgroep waarbij vorming van ketaal, thioketaal, acetaal of thioacetaal optreedt, aangezien deze groepen kunnen worden gesplitst voor het vormen van de hydroxylgroep door de groepen onder milde omstandigheden met een zuur te behandelen. Tot geschikte  $R^{14}$ -groepen behoren derhalve  $CR^{10}R^{11}R^{12}$ -groepen, alkoxy-methyl-, aryloxymethyl- en arylthiomethylgroepen.  $R^{14}$  is bij voorkeur een alkoxyalkoxymethyl- of alkoxymethylgroep met ten hoogste 7 koolstofatomen.

Het zal duidelijk zijn dat, wanneer een beschermende groep  $R^{14}$  een  $CR^{10}R^{11}R^{12}$  groep is, het directe produkt van de reactie tussen het alkalimetaal of aardalkalimetaalzout van de verbinding met de formule II en de verbinding met de algemene formule III een verbinding met de formule I is. De groep  $CR^7OCR^{10}R^{11}R^{12}$  kan desgewenst naar behoefte worden omgezet in een andere groep X en Y, zoals hierboven gedefinieerd. Wanneer de  $R^{14}$  groep niet een  $CR^{10}R^{11}R^{12}$  groep is, moet de groep  $CR^7OR^{14}$  naar behoefte

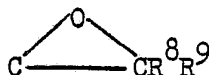
worden omgezet in een X of Y groep, ten einde een verbinding met de formule I te bereiden.

Ten einde enige verbindingen met de algemene formule I, waarin X en Y verschillende betekenissen hebben, te bereiden, kan het gewenst zijn uitgangsverbindingen te bereiden die twee verschillende  $R^{14}$  groepen bevatten, zodat één groep  $R^{14}$  selectief kan worden verwijderd, de verkregen  $C.OH.R^7$  groep verder in reactie kan worden gebracht en de tweede  $R^{14}$  groep daarna kan worden verwijderd.

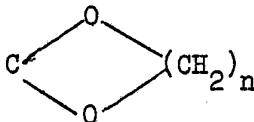
10 Een verbinding met de algemene formule I, waarin één der groepen X en Y een groep  $C.OH.R^7$  is, ofwel beide de groep  $C.OH.R^7$  voorstellen, kan in andere verbindingen met de algemene formule I worden omgezet volgens methoden die met de bekende overeenkomen. Tot deze methoden behoren de volgende:

- 15 1. De -OH groep kan worden veresterd met behulp van een carbonzuur of een acylhalogenide of het anhydride daarvan. De voor de bereiding van esters gebruikelijke omstandigheden kunnen worden toegepast. Zo kunnen de reactiecomponenten worden gemengd bij aanwezigheid van een inert oplosmiddel en van een zure of basische katalysator. Er dienen uiteraard milde omstandigheden die niet leiden tot splitsing van de tetrahydrofuranring te worden toegepast.
- 20 2. De -OH groep kan worden omgezet in een estergroep die van een gesubstitueerd carbaminezuur is afgeleid door het zuur bij aanwezigheid van een base met een isocyanaat in reactie te brengen. Organische basen, zoals tertiaire aminen, bijvoorbeeld triëthylamine, zijn geschikt.
- 25 3. De hydroxylgroep kan tot het overeenkomstige keton worden geoxideerd. Elk geschikt oxidatiemiddel, bijvoorbeeld mangaandioxide, kaliumpermanganaat of een chroomzout, kan worden gebruikt.
- 30 4. Een verbinding met de algemene formule I, waarin één van de of beide groepen X en Y  $C=O$  is/zijn, kan worden omgezet in de overeenkomstige verbinding waarin één van de of beide

- groepen X en Y  $C = N - Z$  voorstelt(len) door de verbinding te behandelen met hydroxylamine, waardoor een verbinding wordt verkregen waarin  $Z = OH$  of met hydrazine waarin in één van de of beide waterstofatomen aan één stikstofatoom door een alkylgroep kan/kunnen zijn vervangen, waardoor een verbinding wordt verkregen waarin Z een amino-, alkylamino- of dialkylaminogroep is. Verbindingen, waarin Z een alkoxy- of acyloxygroep is, kunnen worden bereid door een verbinding, waarin Z een hydroxylgroep is, bij aanwezigheid van een base in reactie te brengen met een alkyl- of acylhalogenide.
- 5
- 10
5. Een verbinding met de algemene formule I, waarin één van de of beide groepen X en Y  $C = O$  is/zijn, kan worden omgezet in de overeenkomstige verbinding, waarin één van de of beide groepen X en Y



- 15 is/zijn door de verbinding in reactie te brengen met een methyleenoverdrachtsmiddel, bijvoorbeeld diazomethaan, dimethyloxosulfoniummethylide of dimethylsulfoniummethylide in een inert oplosmiddel, bijvoorbeeld dimethylsulfoxide, of door reactie met een Wittig reagens.
- 20 6. Een verbinding met de algemene formule I, waarin één van de of beide groepen X en Y  $C = O$  is/zijn, kan worden omgezet in de overeenkomstige verbinding waarin één van de of beide groepen X en Y



- 25 is/zijn door de verbinding bij aanwezigheid van een zure katalysator in reactie te brengen met een verbinding met de formule  $HO - (CH_2)_n - OH$ , bijvoorbeeld ethenglycol. De reactie wordt geschikt in een inert oplosmiddel zoals benzeen, uitgevoerd. Indien  $n \geq 2$  is, kan het keton bij aan-

wezigheid van een katalysator, bij voorkeur een Lewis-zuur, met etheenoxide in reactie worden gebracht, waardoor de gewenste verbinding wordt verkregen.

- 5 7. Een verbinding met de algemene formule I, waarin één van de of beide groepen X en Y C = NOH is/zijn, kan worden omgezet in een overeenkomstige verbinding, waarin één van de of beide groepen X en Y CH - NH<sub>2</sub> is/zijn, door de verbinding met een geschikt reductiemiddel, bijvoorbeeld lithiualuminiumhydride, te behandelen.
- 10 8. De hydroxylgroep kan in een groep CR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup> worden omgezet door een behandeling met een sterke base, zoals natriumhydride, en vervolgens met een geschikt halogenide Hal CR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, waarin Hal een chloor-, broom-, of jodiumatoom is. Wanneer de groep R<sup>12</sup> een alkoxy-carbonylgroep
- 15 of een gesubstitueerde carboxamidegroep is, kan de hydroxylgroep worden omgezet door een behandeling met de sterke base gevolgd door een behandeling met een halogeenazijnzuur derivaat Hal CR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>COOH, waarna de -COOH- functie op de bekende manier in de alkoxy-carbonyl- of gesubstitueerde
- 20 carboxamidegroep wordt omgezet.

Verbindingen met de algemene formule I vertonen herbicide-werkzaamheid.

De uitvinding heeft derhalve verder betrekking op een herbicidepreparaat dat een verbinding met de formule I alsmede een

25 geschikte drager bevat.

De uitvinding heeft verder betrekking op een methode voor het tegengaan van ongewenste plantengroei op een veld, waarbij op het veld, het gewas, etc. een verbinding of preparaat volgens de uitvinding wordt aangebracht.

30 Een drager in een preparaat volgens de uitvinding is elk materiaal waarmee het werkzame bestanddeel wordt gemengd ten einde het aanbrengen daarvan op het gewas, het zaad, de bodem of een ander te behandelen voorwerp, of de opslag, het transport of de verwerking daarvan te vergemakkelijken. Een drager kan een

vaste of vloeibare stof zijn, alsmede een materiaal dat gewoonlijk gasvormig is, doch tot een vloeistof is samengeperst. Elke gewoonlijk bij het samenstellen van herbicidepreparaten toegepaste drager kan worden gebruikt.

- 5           Geschikte vaste dragers zijn natuurlijke en synthetische kleisoorten en silicaten, bijvoorbeeld natuurlijke silica's, zoals diatomeeënaarde, magnesiumsilicaten, bijvoorbeeld talk, magnesiumaluminiumsilicaten, bijvoorbeeld attapulgieten en vermiculieten; aluminiumsilicaten, bijvoorbeeld kaoliniten, 10 montmorillonieten en mica's; calciumcarbonaat; calciumsulfaat; synthetische gehydrateerde siliciumoxyden en synthetische calcium- of aluminiumsilicaten; elementen zoals koolstof en zwavel; natuurlijke en synthetische harsen zoals cumaroonharsen, polyvinylchloride en styreenpolymeren en -copolymeren; 15 vaste polychloorfenolen; bitumen; wassoorten, zoals bijenwas, paraffine en gechloreerde minerale paraffinen, alsmede vaste kunstmeststoffen, bijvoorbeeld superfosfaten.

- Voorbeelden van geschikte vloeibare dragers zijn water, alcoholen, zoals isopropanol en glycolen; ketonen, zoals aceton, 20 methylethylketon, methylisobutylketon en cyclohexanon; ethers; aromatische of aralfatische koolwaterstoffen, zoals benzeen, toluen en xyleen; aardoliefracties, zoals kerosine en lichte minerale oliën; gechloreerde koolwaterstoffen, zoals tetrachloorkoolstof, perchlooretheen en trichloorethaan. Mengsels van 25 verschillende vloeistoffen zijn vaak geschikt.

- Landbouwpreparaten worden dikwijls in geconcentreerde vorm samengesteld en getransporteerd en worden vervolgens vóór toepassing door de gebruiker verdund. Deze verdunning wordt door de aanwezigheid van kleine hoeveelheden drager, die een oppervlakactieve stof is, bevorderd. Dientengevolge is bij voorkeur 30 ten minste één drager in een preparaat volgens de uitvinding een oppervlakactieve stof. Het preparaat kan bijvoorbeeld ten minste twee dragers bevatten, waarvan ten minste één een oppervlakactieve stof is.

Een oppervlakactieve stof kan een emulgeermiddel, een dispergeermiddel of een bevochtigingsmiddel zijn; de stof kan niet-ionogeen of ionogeen zijn. Voorbeelden van bruikbare oppervlakactieve stoffen zijn de natrium- of calciumzouten van polyacryl-  
 5 zuren en ligniensulfonzuren; de condensatieprodukten van vetzuren of alifatische aminen of amiden met ten minste 12 koolstofatomen per molecule met etheenoxide en/of propeenoxide; de vetzure esters van glycerol, sorbitan, sucrose of pentaërythritol; condensaten hiervan met etheenoxide en/of propeenoxide; conden-  
 10 satieprodukten van vetalcoholen of alkylfenolen, bijvoorbeeld p-octylfenol of p-octylcresol, met etheenoxide en/of propeenoxide; sulfaten of sulfonaten van deze condensatieprodukten; alkali- of aardalkalimetaalzouten, bij voorkeur natriumzouten van zwavelzure of sulfonzure esters die ten minste 10 koolstof-  
 15 atomen per molecule bevatten, bijvoorbeeld natriumlaurylsulfaat, secundaire natriumalkylsulfaten, natriumzouten van gesulfoneerde ricinusolie en natriumalkylarylsulfonaten, zoals natriumdodecylbenzeensulfonaat; en polymeren van etheenoxide en copolymeren van etheenoxide en propeenoxide.

20 De preparaten volgens de uitvinding kunnen worden samengesteld in de vorm van spuitpoeders, stuifpoeders, korrels, oplossingen, emulgeerbare concentraten, emulsies, suspensieconcentraten en aerosols. Spuitpoeders bevatten gewoonlijk 25, 50 of 75 gew.% actief materiaal en behalve een vaste, inert drager gewoonlijk 3-10  
 25 gew.% van een dispergeermiddel en, zo nodig, 0-10 gew.% van één of meer stabiliseermiddelen en/of andere toevoegsels, zoals penetreermiddelen of kleefmiddelen. Stuifpoeders zijn gewoonlijk geformuleerd in de vorm van een stuifpoederconcentraat met een samenstelling overeenkomstig die van een spuitpoeder, doch zonder  
 30 dispergeermiddel, en worden ter plaatse met een verdere hoeveelheid vaste drager verdund tot een preparaat dat gewoonlijk 0,5-10 gew.% actief materiaal bevat. Korrels worden gewoonlijk bereid in een grootte van 1,676-0,152 mm met behulp van agglomerer- of impregneertechnieken. Korrels bevatten in het algemeen

0,5-25 gew.% actief materiaal en 0-10 gew.% toevoegsels, zoals stabiliseermiddelen, middelen die een langzame afgifte van het actieve materiaal bewerkstelligen en bindmiddelen. Emulgeerbare concentraten bevatten naast het oplosmiddel en indien vereist  
 5 hulpoplosmiddel gewoonlijk 10-50 gew./vol.% actief materiaal, 2-20 gew./vol.% emulgeermiddelen en 0-20 gew./vol.% andere toevoegsels, zoals stabiliseermiddelen, penetreermiddelen en corrosiewerende stoffen. Suspensieconcentraten worden gewoonlijk zodanig samengesteld dat een stabiel, niet-sedimentvormend vrij-vloeiend  
 10 produkt wordt verkregen en bevatten gewoonlijk 10-75 gew.% actief materiaal, 0,5-15 gew.% dispergeermiddelen, 0,1-10 gew.% suspendermiddelen, zoals schutcolloïden en thixotrope middelen, 0-10 gew.% andere toevoegsels, zoals schuimwerende middelen, corrosiewerende stoffen, stabiliseermiddelen, penetreermiddelen en kleef-  
 15 middelen en water of een organische vloeistof waarin het actieve materiaal nagenoeg onoplosbaar is; bepaalde organische vaste stoffen of anorganische zouten kunnen in het preparaat worden opgelost om sedimentatie te helpen voorkomen of als anti-vriesmiddelen voor water.

20 Waterige dispersies en emulsies, bijvoorbeeld preparaten verkregen door verdunning van een spuitpoeder of een concentraat volgens de uitvinding met water vallen eveneens binnen het kader van de onderhavige uitvinding. De genoemde emulsies kunnen van het water-in-olie- of het olie-in-water-type zijn en kunnen een  
 25 dikke "mayonaise"-achtige consistentie bezitten.

Het preparaat volgens de uitvinding kan ook andere bestanddelen bevatten, bijvoorbeeld andere verbindingen met herbicide-, insecticide- of fungicide-eigenschappen.

De uitvinding wordt in de volgende Voorbeelden nader toegelicht.  
 30

De NMR-waarden zijn  $\delta$  waarden die betrekking hebben op tetramethylsilaan in  $CDCl_3$ .





- magnetische kernspinresonantie (NMR) werd geïdentificeerd. Dit residu werd opgelost in methyleenchloride (200 ml) dat methoxyethoxymethylchloride (12,5 ml) en ethyldi-isopropylamine (22,5 ml) bevatte en het mengsel werd een nacht geroerd. Er werd nog 5 ml methoxyethoxymethylchloride en 10 ml ethyldi-isopropylamine toegevoegd. Het mengsel werd 3 uur aan een terugvloeiakoeler gekookt en vervolgens in water uitgeschonken, gewassen met 10% zoutzuur en vervolgens met pekkel, gedroogd over kaliumcarbonaat en afgedampt. Het residu werd geëluëerd in een silicagelkolom onder toepassing van methyleenchloride. Het oplosmiddel werd vervolgens verdampt en het produkt werd gedestilleerd. Er werd een hoeveelheid van 14,5 g 2-ethyl-4-methoxyethoxy-methoxy-4-ethoxycarbonyl-but-1-een, met een kookpunt van 158-162°C bij een druk van 12 mm Hg verkregen.
- (d) Magnesium (3,3 g) werd opgelost in een oplossing van methyljodide (19,1 g) in diëthylether en een etheroplossing van 14 g van de ester, bereid zoals onder (c) beschreven, werd gedurende 20 minuten aan de terugvloeiende oplossing toegevoegd. Het mengsel werd vervolgens nog twee uur geroerd. Vervolgens werd een verzadigde ammoniumchlorideoplossing toegevoegd, werd het mengsel met diëthylether geëxtraheerd, met pekkel gewassen, over magnesiumsulfaat gedroogd en afgedampt. Het residu werd gedestilleerd, waardoor 9,5 g 2-ethyl-4-methoxyethoxymethoxy-5-hydroxy-5-methylhex-1-een, met een kookpunt van 115-120°C bij een druk van 2 mm Hg werd verkregen. Het NMR spectrum was als volgt:
- 0,9(3H,triplet); 1,2(6H,singulet); 1,8-2,3(4H,complex)  
 3,2(1H,breed); 3,3(3H,singulet); 3,5(5H,complex);  
 4,7(4H,complex).
- (e) De olefinische alcohol (9,5 g) bereid zoals onder (d) beschreven werd opgelost in methyleenchloride en bij 0°C gedurende 30 minuten toegevoegd aan m-chlorperoxybenzoëzuur (8,65 g 85% zuiver materiaal) in methyleenchloride. Het

- mengsel werd 20 uur geroerd, vervolgens gewassen met respectievelijk waterige oplossingen van natriumsulfiet, natriumbicarbonaat en natriumchloride en gedroogd. Het oplosmiddel werd verdampt, waardoor een ruw produkt werd verkregen dat door middel van NMR werd geïdentificeerd als een mengsel van isomeren van 2,2-dimethyl-3-methoxyethoxymethoxy-5-hydroxymethyl-5-ethyloxolanen; het NMR-spectrum was als volgt: 0,9(3H, triplet); 1,2(6H, doublet); 1,4-2,5(5H, complex); 3,3(3H, singulet); 3,4-4,1(7H, complex); 4,7(2H, singulet).
- 5
- 10 (f) Het totale ruwe produkt van (e) werd opgelost in toluen (80 ml) en werd gedurende 15 minuten onder roeren toegevoegd aan een oplossing van natriumhydride (2,15 g van een 50% suspensie in olie) in droog toluen (150 ml). Het mengsel werd 40 minuten aan een terugvloei koeler gekookt, waarna benzylobromide (8,25 g) in toluen (50 ml) druppelsgewijs werd toegevoegd. Het terugvloeien en roeren werd 18 uur voortgezet. Het mengsel werd vervolgens in pekkel uitgeschonken, met diëthylether geëxtraheerd en over magnesiumsulfaat gedroogd. Het oplosmiddel werd verwijderd, waardoor 17,5 g ruw produkt werd verkregen dat in een silicagelkolom werd gezuiverd onder toepassing van aceton/benzine als elueermiddel, waardoor 8,2 g van het gewenste zuivere produkt werd verkregen. Uit NMR bleek dat een mengsel van geometrische isomeren aanwezig was.
- 15
- 20

25

NMR

0,9(3H, triplet); 1,2(6H, doublet); 1,4-2,4(4H, complex); 3,3(3H, singulet); 3,5(6H, complex); 4,1(1H, breed triplet); 4,5(2H, singulet); 4,7(2H, singulet); 7,2(5H, singulet)

Elementairanalyse

	C	H
30 Berekend voor $C_{20}H_{32}O_5$	68,15	9,5
Gevonden	67,5	9,7

VOORBEELD 2 - 2,2-Dimethyl-3-methoxyethoxymethoxy-5-benzyloxymethyl-5-methyloxolaan

Deze verbinding werd bereid volgens een methode die overeenkwam met die beschreven in Voorbeeld 1, waarbij

2-broommethylpropeen als uitgangsmateriaal werd gebruikt. Uit NMR bleek dat het produkt een mengsel van geometrische isomeren was.

NMR

- 1,2(9H,singulet); 1,5-2,5(2H,complex); 2,3(3H,singulet);  
 5 3,4(6H,complex); 3,9(1H,breed triplet); 4,4(2H,singulet);  
 4,6(2H,breed singulet); 7,2(5H,singulet).

Elementairanalyse

	C	H
Berekend voor $C_{19}H_{30}O_5$	67,4	8,94
Gevonden	67,4	9,3

- 10 VOORBEELD 3 - 2,2-Dimethyl-3-hydroxy-5-benzyloxymethyl-5-ethyloxolaan

De verbinding van Voorbeeld 1 (33,5 g) werd toegevoegd aan methanol (500 ml), die 5 ml geconcentreerd zoutzuur bevatte, en het verkregen mengsel werd  $2\frac{1}{2}$  uur aan een terugvloeier gekookt. Vervolgens werd het gekoeld, werd het oplosmiddel afgedampt en  
 15 werd het residu in diëthylether opgelost. De oplossing werd met neutrale pekkel gewassen, over magnesiumsulfaat gedroogd en verdampt, waardoor 25,1 g van het gewenste produkt werd verkregen. Dit komt overeen met een opbrengst van 100%. Uit NMR bleek dat het produkt een mengsel van geometrische isomeren was.

20 NMR

0,9(3H, triplet); 1,2(6H,multiplet); 1,4-2,4(4H,complex);  
 3,2 en 3,4(2H,twee singulets); 3,7(1H,breed); 4,1(1H,multiplet);  
 4,4 en 4,5(2H,twee singulets);7,3(5H,singulet).

Elementairanalyse

	C	H
25 Berekend voor $C_{16}H_{24}O_3$	72,7	9,15
Gevonden	72,6	9,8

- VOORBEELD 4 - 2,2-Dimethyl-3-acetoxy-5-benzyloxymethyl-5-ethyloxolaan

De alcohol van Voorbeeld 3 (800 mg) werd toegevoegd aan pyridine (20 ml) en azijnzuuranhydride (5 ml), waarna het mengsel 2 dagen bij kamertemperatuur werd geroerd. Het mengsel werd  
 30 vervolgens in vacuüm afgedampt en het residu werd in diëthylether opgelost. De oplossing werd over houtskool ontkleurd en de ether werd verwijderd, waardoor 860 mg van het gewenste produkt werd verkregen. Uit NMR bleek dat het produkt een mengsel van

geometrische isomeren was.

NMR

0,9(3H,breed triplet); 1,2(6H,douplet); 1,9 en 2,0(3H, twee  
singulets); 1,4-2,6(4H,complex); 3,3 en 3,4(2H,twee singulets);  
5 4,5(2H,singulet); 5,0(1H,multiplet); 7,3(5H,singulet).

VOORBEELD 5 - 2,2-Dimethyl-3-(N-fenylaminocarbonyloxy)-5-benzyloxymethyl-5-ethyloxolaan

De alcohol van Voorbeeld 3 (1 g) werd opgelost in benzeen  
(15 ml) en fenylisocyaanaat (600 mg), waarna enige druppels  
triëthylamine werden toegevoegd. Het mengsel werd 20 uur aan  
10 een terugvloeiakoeler gekookt. Het oplosmiddel werd vervolgens  
verdampt en het residu werd opgenomen in ethylacetaat, gewassen  
met verdund zoutzuur en daarna met pekkel, gedroogd over magnesium-  
sulfaat en afgedampt. Het residu werd in een silicakolom ge-  
zuiverd, waarbij 5% aceton in benzine als elueermiddel werd toe-  
15 gepast. Er werd een hoeveelheid van 1,4 g, overeenkomende met een  
opbrengst van 100% van het gewenste produkt in de vorm van een  
viskeuze olie verkregen. Uit NMR bleek dat beide geometrische  
isomeren aanwezig waren.

NMR

20 0,9(3H,breed triplet); 1,3(6H,breed douplet); 1,5-2,6(4H,complex);  
3,3 en 3,4(2H,twee singulets); 4,5(2H,singulet); 5,1(1H,  
multiplet); 6,3-7,2(3H,complex); 7,3(8H,singulet).

VOORBEELD 6 - 2,2-Dimethyl-5-benzyloxymethyl-5-ethyloxolan-3-on

De alcohol van Voorbeeld 3 (16 g),methyleenchloride (300 ml)  
25 en pyridiniumchlorochromaat (14,5 g) werden 2 dagen bij kamer-  
temperatuur geroerd. De oplossing werd gefiltreerd in een kolom  
Fluorosil (handelsmerk), waarbij methyleenchloride als elueer-  
middel werd toegepast. Bij verdamping van het oplosmiddel werd  
15,8 g, overeenkomende met een opbrengst van 100%, van het ge-  
30 wenste produkt verkregen dat bij koeling stolde.

NMR

0,9(3H,triplet); 1,2(3H,singulet); 1,3(3H,singulet);  
1,6(2H,quadruplet); 2,5(2H,quadruplet); 3,4(2H,singulet);  
4,5(2H,singulet); 7,2(5H,singulet).

VOORBEELD 7 - 2,2-Dimethyl-3-hydroxyimino-5-benzyloxymethyl-5-ethyloxolaan

Het keton van Voorbeeld 6 (1 g), ethanol (20 ml), hydroxylaminehydrochloride (280 mg) en kaliumcarbonaat (330 mg) werden samen 2 uur aan een terugvloeiakoeler gekookt. Uit dunne-laagchromatografie, waarbij 15% aceton in benzine als elueermiddel werd toegepast, bleek dat gedeeltelijke omzetting had plaatsgevonden. Er werden driemaal aanvullende hoeveelheden hydroxylaminehydrochloride (280 mg) en kaliumcarbonaat (330 mg) toegevoegd, waarbij het mengsel na elke toevoeging 2 uur aan een terugvloeiakoeler werd gekookt. Vervolgens werd water toegevoegd en werd het mengsel met diëthylether geëxtraheerd. Het etherextract werd over magnesiumsulfaat gedroogd en verdampt en het residu werd in een silicagelkolom gezuiverd, waarbij 5% aceton in benzine als elueermiddel werd toegepast en 1 g (94%) van het gewenste produkt werd verkregen.

NMR

0,7(3H, triplet); 1,35(6H, singulet); 1,55(2H, quadruplet); 2,75(2H, quadruplet); 3,3(2H, singulet); 4,5(2H, singulet); 7,25(5H, singulet); 9,1(1H, breed).

<u>Elementairanalyse</u>	C	H	N
Berekend voor C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> N	69,3	8,36	5,05
Gevonden	68,9	8,8	4,7

VOORBEELD 8 - 2,2-Dimethyl-5-benzyloxymethyl-5-ethyloxolaan-3-spiro-oxiraan

230 mg van een 50% suspensie van natriumhydride in olie werd éénmaal gewassen met droge benzine, waarna 20 ml droog dimethylsulfoxide in een stikstofatmosfeer werd toegevoegd. 1 g trimethylsulfoxyjodide werd gedurende 15 minuten toegevoegd. Er ontstond waterstof en het mengsel werd nog 30 minuten geroerd. 1 g van het keton van Voorbeeld 6 werd gedurende 5 minuten toegevoegd, het mengsel werd 20 minuten op 55-60°C verhit, waarna men het 2 uur bij omgevingstemperatuur liet staan. Het mengsel werd vervolgens in overmaat water uitgeschonken en tweemaal met diëthylether geëxtraheerd. De gecombineerde etherextracten werden met water gewassen, over magnesiumsulfaat gedroogd en

verdampt, waarna het residu werd gezuiverd in een silicagelkolom, waarbij methyleenchloride als elueermiddel werd toegepast en 400 mg van het gewenste produkt werd verkregen.

NMR

5 1,0(9H,multiplet); 1,5-3,0(3H,complex); 3,4(2H,breed singulet); 4,5(2H,singulet); 7,2(5H,singulet).

Elementairanalyse

	C	H
Berekend voor $C_{17}H_{24}O_3$	73,9	8,75
Gevonden	72,0	9,0

10 VOORBEELD 9 - 2,2-Dimethyl-3-(2-pyrimidinyloxy)-5-benzyloxymethyl-5-ethyloxolaan

1 g van de alcohol van Voorbeeld 3 werd toegevoegd aan 220 mg van een 50% suspensie van natriumhydride in olie opgelost in toluen (15 ml), waarna het mengsel 1 uur onder roeren aan een terugvloeiakoeler werd gekookt. 2-Pyrimidinyloxy (625 mg) in 15 10 ml toluen werd gedurende 30 minuten toegevoegd. Het mengsel werd 16 uur bij refluxtemperatuur geroerd. Het mengsel werd vervolgens in pekkel uitgeschonken en met diëthylether geëxtraheerd. Het etherextract werd over magnesiumsulfaat gedroogd en verdampt, waarna het residu werd gezuiverd in een silicagelkolom, waarbij 20 8% aceton in benzine als elueermiddel werd toegepast, waardoor 1,25 g (97%) van het gewenste produkt werd verkregen.

NMR

0,9(3H,triplet); 1,35(6H,singulet); 1,5-2,75(4H,complex); 3,4-3,5(2H,singulet); 4,5-4,6(2H,singulet); 5,35(1H,quadruplet); 25 6,9(1H,triplet); 7,2-7,5(5H,multiplet); 8,5(2H,doublet).

Elementairanalyse

	C	H	N
Berekend voor $C_{20}H_{26}N_2O_3$	70,2	7,6	8,2
Gevonden	69,4	7,8	8,0

VOORBEELD 10 - 2,2-Dimethyl-3-(2-pyridylmethoxy)-5-benzyloxymethyl-5-ethyloxolaan

30 Deze verbinding werd bereid volgens een methode welke gelijk was aan die van Voorbeeld 9.

NMR

0,8(3H,triplet); 1,2(6H,singulet); 1,4-2,5(6H,complex); 3,3(2H,doublet); 3,8(1H,multiplet); 4,5(2H,singulet); 35 4,6(2H,singulet); 6,7(8H,complex) en 8,5(1H,breed doublet).

<u>Elementairanalyse</u>	C	H	N
Berekend voor $C_{22}H_{29}NO_3$	74,3	8,22	3,94
Gevonden	71,9	8,4	3,80

VOORBEELD 11 - 2,2-Dimethyl-3-(methoxycarbonylmethoxy)-5-benzyloxymethyl-5-ethyl-oxolaan

5 1 g van de alcohol van Voorbeeld 3, opgelost in droog  
 toluen (5 ml) werd toegevoegd aan 460 mg van een 50% suspensie  
 van natriumhydride in olie in droog toluen (10 ml), waarna het  
 mengsel 1 uur bij refluxtemperatuur onder stikstof werd ge-  
 roerd. 355 mg chloorazijnzuur in toluen (10 ml) werd gedurende  
 10 30 minuten voorzichtig toegevoegd en het mengsel werd 17 uur  
 bij refluxtemperatuur geroerd. De verkregen oplossing werd ge-  
 koeld en in water uitgeschonken. Het mengsel werd met diëthyl-  
 ether gewassen en de etherfase werd met een natriumbicarbonaatop-  
 lossing geëxtraheerd. De waterige extracten werden samengevoegd  
 15 en werden met geconcentreerd zoutzuur aangezuurd. De neergeslagen  
 olie werd tweemaal met diëthylether geëxtraheerd. De ether-  
 extracten werden met pekkel gewassen, over magnesiumsulfaat  
 gedroogd en verdampt, waardoor 1 g van het tussenprodukt  
 2,2-dimethyl-3-(hydroxycarbonylmethoxy)-5-benzyloxy-5-ethyl-  
 20 oxolaan in de vorm van een olie werd verkregen.

Dit tussenprodukt werd opgelost in 30 ml droge methanol,  
 waarna 0,5 ml geconcentreerd zwavelzuur werd toegevoegd. Men  
 liet het mengsel 17 uur staan, waarna het in overmaat water  
 werd uitgeschonken. Het mengsel werd driemaal met diëthylether  
 25 geëxtraheerd. De gecombineerde etherextracten werden gewassen  
 met een waterige natriumbicarbonaatoplossing, over magnesium-  
 sulfaat gedroogd en verdampt, waardoor 1 g (78%) van het gewenste  
 produkt in de vorm van een olie werd verkregen.

NMR

30 0,8(3H, triplet); 1,2(6H, multiplet); 1,25-2,5(4H, complex);  
 3,25(2H, doublet); 3,6(3H, singulet); 4,0(2H, multiplet);  
 3,8(1H, multiplet); 4,5(2H, singulet); 7,2(5H, singulet).

<u>Elementairanalyse</u>	C	H
Berekend voor $C_{19}H_{28}O_5$	67,83	8,4
Gevonden	67,8	8,6

VOORBEELD 12 - 2,2-Dimethyl-3-(2-dioxanyl)-5-benzyloxymethyl-5-ethyloxolaan

5           1 g van het keton van Voorbeeld 6, 250 mg ethyleenglycol en enige milligrammen para-tolueensulfonzuur in 20 ml benzeen werden in een Dean/Stark apparaat 16 uur op refluxtemperatuur verhit. Het verkregen mengsel werd gewassen met een waterige natriumbicarbonaatoplossing, gedroogd over magnesiumsulfaat en verdampt, waar-  
10 door 1,16 g ruw produkt werd verkregen dat in een silicagelkolom werd gezuiverd, waarbij 3% aceton in benzine als elueermiddel werd toegepast en 1,0 g (86%) van het gewenste produkt werd ver-  
kregen.

NMR

15 0,8(3H, triplet); 1,2(6H, singulet); 1,6(2H, multiplet);  
2,0(2H, quadruplet); 3,3(2H, singulet); 3,8(4H, singulet);  
4,5(2H, singulet); 7,2(5H, singulet).

VOORBEELD 13 - 2,2-Dimethyl-3-(3-fenoxybenzyloxy)-5-benzyloxy-methyl-5-ethyloxolaan

20 Deze verbinding werd bereid volgens een methode welke met die van Voorbeeld 9 overeenkwam.

NMR

0,8(3H, triplet); 1,2(6H, breed singulet); 1,4-2,4(4H, complex);  
3,3(2H, doublet); 3,8(1H, multiplet); 4,4(4H, multiplet);  
7,1(14H, multiplet).

<u>Elementairanalyse</u>	C	H
Berekend voor $C_{29}H_{32}O_4$	78,35	7,26
Gevonden	76,6	7,7

VOORBEELD 14 - 2,2-Dimethyl-3-amino-5-benzyloxymethyl-5-ethyl-oxolaan

30 1,9 g van de hydroxyiminoverbinding van Voorbeeld 7 in 5 ml diëthylether werd toegevoegd aan 260 mg lithiualuminiumhydride in 25 ml diëthylether, waarna het verkregen mengsel 2 uur bij refluxtemperatuur werd geroerd. Er werd nog 100 mg lithiualuminiumhydride toegevoegd en nog een uur bij refluxtemperatuur geroerd.



Daarna werden achtereenvolgens aan het reactiemengsel toegevoegd 0,36 ml water, 0,36 ml van een 15% oplossing van natriumhydroxide en 1,08 ml water. Het mengsel werd vervolgens gefiltreerd en drooggedampt. Bij dunne-laagchromatografie bleek dat het residu een hoeveelheid niet-omgezet uitgangsmateriaal bevatte. Het gewenste amineproduct werd uit het residu gewonnen door het residu tweemaal te extraheren in verdund zoutzuur, de extracten met diethylether te wassen, de waterige fase alkalisch te maken door toevoeging van een verdunde natriumhydroxideoplossing, de waterige fase met natriumchloride te verzadigen en het amine te extraheren door driemaal met diëthylether te wassen. De gecombineerde etherextracten werden over magnesiumsulfaat gedroogd en verdampt, waardoor 1,0 g (50%) van het gewenste product werd verkregen. Het product was een mengsel van twee isomeren die konden worden gescheiden met behulp van dunne-laagchromatografie op silicagel, waarbij 20% aceton in benzine als elueermiddel werd toegepast.

NMR

0,8(3H,triplet); 1,0-1,4(6H,complex); 1,4-2,4(6H,complex); 3,25(3H,multiplet); 4,5(2H,multiplet); 7,2(5H,singulet).

20 Elementairanalyse

N

Berekend voor  $C_{16}H_{25}NO_2$ 

5,32

Gevonden

5,0

VOORBEELD 15 - 2,2-Dimethyl-3-methoxyethoxymethoxy-5-(2-fluorbenzyloxymethyl)-5-ethyloxolaan

25 Deze verbinding werd bereid volgens een methode welke met die van Voorbeeld 1 overeenkwam, waarbij benzylbromide in stap (f) door 2-fluorbenzylchloride werd vervangen (opbrengst 71%).

NMR

30 0,85(3H,triplet); 1,15-1,25(6H,singulet); 1,35-2,5(4H,complex); 3,2-4,2(10H,overlappende signalen, inclusief een singulet en een quadruplet); 4,6(2H,singulet); 4,7(2H,singulet); 6,8-7,6(4H,complex).

<u>Elementairanalyse</u>	C	H
Berekend voor $C_{20}H_{31}O_5F$	64,9	8,4
Gevonden	65,4	8,8

VOORBEELD 16 - 2,2-Dimethyl-3-hydroxy-5-(2-fluorbenzyloxymethyl)-5-ethyloxolaan

5 Deze verbinding werd bereid uit de verbinding van Voorbeeld 15 volgens een methode welke overeenkwam met die beschreven in Voorbeeld 3 (opbrengst 83%).

NMR

10 0,85(3H, dubbel triplet); 1,15-1,3(6H, singulet); 1,4-2,5(4H, complex); 3,35-3,4(2H, singulet); 3,6-4,4(1H, complex); 2,6-2,65(2H, singulet); 6,8-7,6(4H, complex).

<u>Elementairanalyse</u>	C	H
Berekend voor $C_{16}H_{23}O_3F$	68,1	8,15
Gevonden	68,6	9

15 VOORBEELD 17 - 2,2-Dimethyl-3-methoxyethoxymethyl-5-(2-pyridylmethoxymethyl)-5-ethyloxolaan

Deze verbinding werd bereid volgens een methode welke overeenkwam met die beschreven in Voorbeeld 1, waarbij het benzylobromide van stap (f) werd vervangen door 2-pyridylmethylchloride dat onmiddellijk vóór gebruik uit hydrochloride was verkregen.

20 NMR

0,9(3H, triplet); 1,2-1,3(3H, singulet); 1,4-2,6(4H, complex); 3,4(4H, singulet); 3,5-4,3(6H, complex); 4,6-4,65(4H, singulet); 7,0-7,8(3H, complex); 8,5(1H, breed doublet).

<u>Elementairanalyse</u>	C	H	N
Berekend voor $C_{19}H_{31}O_5N$	64,6	8,8	4,0
Gevonden	65,5	9,3	4,0

25 VOORBEELDEN 18-20 - 2,2-Dimethyl-3-hydroxy-5-(2-pyridylmethoxymethyl)-5-ethyloxolaan

(Isomeer A; Isomeer B; mengsel van isomeren A en B)

30 Deze verbindingen werden bereid uit de verbinding van Voorbeeld 17 volgens een methode welke overeenkwam met die beschreven in Voorbeeld 3, waarbij de enkelvoudige isomeren door kolomchromatografie uit het mengsel werd afgescheiden.

Isomeer A (18)NMR

- 0,8(3H,triplet); 1,1-1,2(6H,singulet); 1,3-2,6(4H,complex);  
 3,45(2H,singulet); 3,65-3,9(1H,complex); 4,7(2H,singulet);  
 5 6,9-7,8(3H,complex); 8,5(1H,breed doublet).

Elementairanalyse

	C	H	N
Berekend voor $C_{15}H_{23}O_3N$	67,9	8,7	5,3
Gevonden	67,9	9,1	5,1

Isomeer B (19)10 NMR

- 0,8(3H,triplet); 1,15-1,2(6H,singulet); 1,5-2,6(4H,complex);  
 3,35(2H,singulet); 4,15(1H,triplet); 4,6(2H,singulet);  
 6,9-7,8(3H,complex); 8,4(1H,verbreed doublet).

Elementairanalyse

	C	H	N
15 Berekend voor $C_{15}H_{23}O_3N$	67,9	8,7	5,3
Gevonden	68,0	9,3	4,8

Mengsel van Isomeren A en B (20)NMR

Eenvoudige combinatie van de spectra voor 19 en 20.

- 20 VOORBEELD 21 - 2,2-Dimethyl-3-methoxyethoxymethoxy-5-(2-chloorbenzyloxymethyl)-5-ethyloxolaan

Deze verbinding werd bereid volgens een methode welke overeenkwam met die beschreven in Voorbeeld 1, waarbij het benzylobromide in stap (f) door 2-chloorbenzylchloride werd vervangen.

NMR

- 25 0,8(3H,triplet); 1,2(3H,singulet); 1,3(3H,singulet);  
 1,35-2,55(4H,multiplet); 3,35(3H,singulet); 3,4-4,45(7H,multiplet);  
 4,6(2H,singulet); 4,7(2H,singulet); 7,0-7,65(4H,multiplet).

Elementairanalyse

	C	H
30 Berekend voor $C_{20}H_{31}O_5Cl$	62,1	8,1
Gevonden	62,2	8,3

- VOORBEELD 22 - 2,2-Dimethyl-3-hydroxy-5-(2-chloorbenzyloxymethyl)-5-ethyloxolaan

Deze verbinding werd bereid uit de verbinding van Voorbeeld 21 volgens een methode welke overeenkwam met die beschreven in Voorbeeld 3.

NMR

0,85(3H,triplet); 1,15(3H,singulet); 1,25(3H,singulet);  
 1,35-2,6(4H,multiplet); 3,4(2H,doublet); 3,5-3,9(1H,multiplet);  
 4,1(1H,triplet); 4,65(2H,doublet); 7,0-7,7(4H,multiplet).

5	<u>Elementairanalyse</u>	C	H
	Berekend voor $C_{16}H_{23}O_3Cl$	64,3	7,8
	Gevonden	64,4	8,2

VOORBEELD 23 - 2,2-Dimethyl-3-methoxyethoxymethoxy-5-(2,6-dichloorbenzyloxymethyl)-5-ethyloxolaan

10 Deze verbinding werd bereid volgens een methode, welke overeenkwam met die beschreven in Voorbeeld 1, waarbij het benzylbromide in stap (f) door 2,6-dichloorbenzylchloride werd vervangen.

NMR

15 0,8(3H,triplet); 1,15(3H,singulet); 1,25(3H,singulet);  
 1,35-2,55(4H,multiplet); 3,15-4,45(12H,multiplet);  
 4,70(2H,doublet); 6,75-7,75(3H,multiplet).

	<u>Elementairanalyse</u>	C	H
	Berekend voor $C_{20}H_{30}O_5Cl_2$	57,0	7,2
	Gevonden	56,6	7,4

20 VOORBEELD 24 - 2,2-Dimethyl-3-hydroxy-5-(2,6-dichloorbenzyloxy-methyl)-5-ethyloxolaan

Deze verbinding werd bereid uit de verbinding van Voorbeeld 23 volgens een methode welke overeenkwam met die beschreven in Voorbeeld 3.

NMR

25 0,8(3H,triplet); 1,1(3H,singulet); 1,2(3H,singulet);  
 1,25-2,5(4H,multiplet); 3,35(2H,doublet); 3,5-3,85(1H,breed singulet); 4,0(1H,triplet); 4,75(2H,doublet); 6,65-7,7(3H,multiplet).

	<u>Elementairanalyse</u>	C	H
30	Berekend voor $C_{16}H_{22}O_3Cl_2$	57,7	6,7
	Gevonden	55,7	6,8

VOORBEELD 25 - 2,2-Dimethyl-4-methoxyethoxymethoxy-5-benzyloxy-  
methyl-5-ethylxolaan

- 5 (a) 2,2 g lithiiummetaal werd opgelost in 200 ml vloeibare ammoniak die een spoor ferrinitraat bevatte, waarna 21 g (23,5 ml) ethylacetaat werd toegevoegd. Het mengsel werd 2 minuten geroerd en 2-formylbut-1-een (19 g) in diëthylether (60 ml) werd gedurende 10 minuten bij de refluxtemperatuur van het mengsel toegevoegd. Er werd nog 30 minuten geroerd, een geringe overmaat ammoniumchloride werd aan het reactiemengsel toegevoegd en de ammoniak werd afgedampt.
- 10 Het residu werd met diëthylether geëxtraheerd, gewassen met verdund zoutzuur en vervolgens met pekkel, gedroogd, verdampt en gedestilleerd bij 110-120°C/10 mm Hg, waarna 9,2 g (24%) 2-ethyl-3-hydroxy-4-ethoxycarbonylbut-1-een (zuiverheid ongeveer 90%) werd verkregen.
- 15 (b) Het produkt van (a) (9 g) werd in reactie gebracht met methoxyethoxymethylchloride volgens een methode welke overeenkwam met die beschreven in stap (c) van Voorbeeld 1. Het verkregen produkt werd in een silicagelkolom gezuiverd, waarbij 5% aceton in benzine als elueermiddel werd toegepast, waardoor 10 g 2-ethyl-3-methoxyethoxymethoxy-4-ethoxycarbonylbut-1-een werd verkregen.
- 20 (c) Magnesium (2,36 g) werd opgelost in een oplossing van methyljodide (6,2 ml) in diëthylether (120 ml). Het produkt van (b) (9,84 g) in 20 ml diëthylether werd gedurende 20 minuten onder roeren druppelsgewijs toegevoegd aan de terugvloeiende oplossing. Er ontstond een zwaar olieachtig neerslag. Er werd een verzadigde ammoniumchlorideoplossing toegevoegd en het mengsel werd geëxtraheerd met diëthylether, gewassen met pekkel, gedroogd over magnesiumsulfaat en verdampt, waardoor
- 25 8,9 g ruw produkt werd verkregen. Het ruwe produkt werd gezuiverd in een silicagelkolom, waarbij 5% aceton in benzine als elueermiddel werd toegepast, waardoor 7,5 g (80,5%) 2-ethyl-3-methoxyethoxymethoxy-5-hydroxy-5-methyl-hex-1-een werd verkregen.
- 30

8100219

- (d) Het produkt van (c) (7,87 g) werd bij 0°C toegevoegd aan m-chlorperoxybenzoëzuur (7,15 g materiaal met een zuiverheid van 85%) in methyleenchloride (100 ml). Het mengsel werd 17 uur geroerd, achtereenvolgens gewassen met waterige oplossingen van natriumsulfiet, natriumbicarbonaat en natriumchloride, gedroogd en verdampt, waarbij 1,2-epoxy-2-ethyl-3-methoxyethoxymethoxy-5-hydroxy-5-methylhexaan werd verkregen. Deze epoxyverbinding werd gemengd met m-chlorbenzoëzuur in methyleenchloride, 48 uur aan een terugvloei-koeler gekookt, waarna men het mengsel een week bij omgevings-temperatuur liet staan. Het mengsel werd daarna achtereenvolgens gewassen met waterige oplossingen van natriumsulfiet, natriumbicarbonaat en natriumchloride, gedroogd en verdampt, waardoor 8,2 g ruw produkt werd verkregen dat in hoofdzaak uit 2,2-dimethyl-4-methoxyethoxymethoxy-5-hydroxymethyl-5-ethyloxolaan bestond.
- (e) Het produkt van (d) (2 g) werd op dezelfde manier als in stap (f) van Voorbeeld 1 met benzyl behandeld. Het verkregen produkt werd gezuiverd in een silicagelkolom, waarbij 4% aceton in bezine als elueermiddel werd gebruikt, waardoor 1,25 g (50%, berekend op het gewicht van het uitgangsmateriaal) van het gewenste zuivere produkt werd verkregen.

NMR

- 0,9(3H,multiplet); 1,2(6H,multiplet); 1,6(2H,multiplet);  
 25 2,1(2H,multiplet); 3,4(3H,singulet); 3,6(6H,multiplet);  
 4,3(1H,multiplet); 4,5(2H,singulet); 4,7(2H,singulet);  
 7,2(5H,singulet).

Elementairanalyse

	C	H
Berekend voor C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>5</sub>	68,15	9,15
30 Gevonden	67,0	9,3

VOORBEELD 26 - 2,2-Dimethyl-4-hydroxy-5-benzyloxymethyl-5-ethyl-oxolaan

De verbinding volgens Voorbeeld 25 (3,85 g) werd toegevoegd aan methanol (50 ml) die 0,6 ml 36% zoutzuur bevatte en het verkregen mengsel werd 2½ uur aan een terugvloei-koeler gekookt.

Het mengsel werd vervolgens gekoeld en de methanol werd verdampt, waardoor een olieachtig residu werd verkregen. Dit residu werd opgelost in diëthylether, gewassen met pekkel, gedroogd over magnesiumsulfaat en verdampt, waardoor 2,64 g (91,7%) van het  
 5 gewenste zuivere produkt werd verkregen. Uit dunne-laagchromatografie bleek dat dit produkt zuiver was en uit een mengsel van isomeren bestond.

NMR

0,9(3H,breed triplet); 1,2(6H,multiplet); 1,5(2H,multiplet);  
 10 2,0(2H,multiplet); 2,6(1H,breed singulet); 3,3(2H,multiplet);  
 4,2(1H,multiplet); 4,4(2H,singulet); 7,2(5H,singulet).

Elementairanalyse

	C	H
Berekend voor $C_{16}H_{24}O_3$	72,69	9,15
Gevonden	72,4	9,5

15 VOORBEELD 27 - 2,2-Dimethyl-4-oxo-5-benzyloxymethyl-5-ethyl-oxolaan

De verbinding volgens Voorbeeld 26 (1,2 g), methyleenchloride (10 ml) en pyridiniumchlorochromaat (1,08 g) werden 24 uur bij omgevingstemperatuur samen geroerd. De verkregen oplossing werd gefiltreerd in een kolom Fluorosil (handelsmerk),  
 20 waarbij methyleenchloride als elueermiddel werd toegepast. Na verdamping van het oplosmiddel werd 0,87 g (73,7%) van het gewenste produkt verkregen.

NMR

0,8(3H,breed singulet); 1,4(6H,douplet); 1,5(2H,multiplet);  
 25 2,4(2H,quadruplet); 3,4(2H,singulet); 4,4(2H,singulet);  
 7,2(5H,singulet).

Elementairanalyse

	C	H
Berekend voor $C_{16}H_{22}O_3$	73,25	8,45
Gevonden	71,7	8,7

30 VOORBEELD 28 - 2,2-Dimethyl-3-methylthiomethoxy-5-benzyloxymethyl-5-ethyl-oxolaan

Deze verbinding werd volgens de in Voorbeeld 9 beschreven methode bereid.

NMR

0,8(3H,triplet); 1,1-1,4(6H,multiplet); 2,2(3H,singulet);  
 1,4-2,5(4H,multiplet); 3,4(2H,douplet); 3,9-4,4(1H,multiplet);  
 4,4-5,0(4H,multiplet); 7,4(5H,singulet).

- 5 VOORBEELD 29 - 2,2-Dimethyl-3-anilino-carbonylmethoxy-5-benzyloxy-methyl-5-ethyloxolaan

Deze verbinding werd volgens de in Voorbeeld 11 beschreven methode bereid, waarbij het 3-hydroxycarbonylmethoxy tussenprodukt eerst met oxalylchloride en vervolgens met aniline in reactie werd gebracht.

- 10 NMR

0,9(3H,triplet); 1,2(6H,singulet); 1,4-2,6(4H,multiplet);  
 3,4(2H,douplet); 3,6-4,2(3H,multiplet); 4,6(2H,singulet);  
 7,0-7,8(10H, multiplet); 8,0-8,5(1H,breed singulet).

VOORBEELD 30 - Herbicide-werking

- 15 De verbindingen volgens de uitvinding werden op herbicide-werking onderzocht onder toepassing van de volgende planten: maïs, Zea mays (Mz); rijst, Oryza sativa (R); watergras, Echinochloa crusgalli (BG); haver, Avena sativa (O); lijnzaad, Linum usitatissimum (L); mosterd, Sinapis alba (M); suikerbiet, Beta vulgaris (SB) en sojaboon, Glycine max (S).

- 20 Er werden twee soorten proeven uitgevoerd, te weten proeven vóór en na opkomst van het gewas. Bij de proeven van de eerste soort werd de aarde, waarin kort tevoren zaden van de genoemde plantesoorten waren gezaaid, met een vloeibaar preparaat van een  
 25 verbinding volgens de uitvinding besproeid. De laatstgenoemde proeven waren onderverdeeld in twee soorten, namelijk proeven waarbij de aarde werd gedrenkt en proeven waarbij de bladeren werden besproeid. Bij de proeven waarbij de aarde werd gedrenkt werd de aarde, waarin zaailingen van de bovengenoemde plante-  
 30 soorten opgroeiden, gedrenkt met een vloeibaar preparaat dat een verbinding volgens de uitvinding bevatte en bij de tweede soort proeven werden de zaailingen met een dergelijk preparaat besproeid.

De bij de proeven toegepaste aarde was een voor de tuinbouw geschikt leem.



De bij de proeven toegepaste preparaten waren bereid door oplossingen van de proefverbindingen in aceton die 0,4 gew.% van een alkylfenol/etheenoxydecondensaat bevatten dat onder de naam Triton X-155 in de handel verkrijgbaar is, te verdunnen met water. Bij de proeven waarbij de aarde werd besproeid en waarbij de bladeren van zaailingen werden besproeid, werden de acetoplossingen verdund met water en werden de verkregen preparaten toegepast in twee doseringen overeenkomend met respectievelijk 5 en 1 kg actief materiaal per hectare in een volume gelijk aan 650 liter per hectare. Bij de proeven waarbij de aarde werd gedrenkt werd het verkregen preparaat toegepast in een dosering gelijk aan 10 kg actief materiaal per hectare in een volume gelijk aan ongeveer 3.000 liter per hectare.

Bij de proeven vóór opkomst van het gewas werd ter vergelijking onbehandelde ingezaaide aarde gebruikt en bij de proeven na opkomst van het gewas werd onbehandelde aarde waarin zaailingen groeiden, als vergelijkingsmateriaal gebruikt.

De herbicide-werking van de verbindingen werd elf dagen na het besproeien van de bladeren en het drenken van de aarde en twaalf dagen na het besproeien van de aarde visueel bepaald en opgetekend op basis van een van 0 - 9 oplopende schaal. De waardering 0 betekent geen uitwerking op de behandelde planten, een waardering 9 geeft de dood van de plant aan. Een stijging van 1 eenheid op de lineaire schaal vertegenwoordigt een stijging van ongeveer 10% in de werking van het preparaat.

De resultaten van de proeven zijn in onderstaande Tabel I vermeld.

TABEL I

Verbinding volgens voorbeeld No.	Bodemdrinking 10 kg/ha						Doserings kg/ha	Bladbesproeiing						Vóór opkomst gewas											
	Mz	R	Bg	O	L	M		SB	S	Mz	R	Bg	O	L	M	SB	S	Mz	R	Bg	O	L	M	SB	S
	1	7	6	8	7	3		5	4	5	7	6	8	7	6	7	6	7	8	9	9	6	4	4	4
2	8	7	9	8	3	2	3	5	6	7	7	8	6	4	3	5	7	-	9	7	3	0	4	0	
3	8	7	9	8	4	5	4	1	4	3	3	6	3	2	0	2	6	-	8	6	3	0	0	0	
4	9	7	9	8	5	4	6	5	8	6	9	7	6	5	6	6	9	9	9	7	4	2	2	5	
5	7	0	8	0	0	0	0	1	0	0	4	0	5	2	2	2	0	0	9	0	0	0	0	0	
6	8	7	9	8	5	3	5	5	7	5	9	6	7	6	5	4	9	9	9	8	6	2	3	0	
								1	4	0	8	4	2	0	0	1	8	8	9	5	2	0	1	0	

TABEL I (vervolg)

Verbinding volgens voorbeeld No.	Bodemdrinking 10 kg/ha						Doserings kg/ha	Bladbesproeiing						Vóór opkomst gewas												
	Mz	R	Bg	O	L	M		SB	S	Mz	R	Bg	O	L	M	SB	S	Mz	R	Bg	O	L	M	SB	S	
	7	8	5	7	7	4		5	6	2	5	6	4	7	6	4	5	4	4	5	8	4	9	5	2	2
8	8	6	9	7	0	7	6	6	5	6	2	8	5	3	4	4	6	5	8	8	9	4	2	4	0	5
9	7	6	9	7	4	3	4	5	1	7	0	8	3	5	5	4	6	5	7	7	9	8	4	4	0	4
10	8	6	9	7	5	5	3	3	5	7	3	9	7	5	4	4	6	5	8	4	9	8	4	3	0	5
11	5	5	7	5	0	5	3	2	1	7	4	8	7	5	4	4	5	5	8	8	9	3	3	0	0	0
12	8	6	9	8	5	6	6	4	5	7	4	9	6	5	4	2	5	5	9	9	9	7	5	3	4	0
13	4	2	6	0	0	0	0	0	1	5	0	6	4	5	3	4	4	5	3	0	8	2	0	3	0	0
										0	0	2	0	4	0	0	0		0	0	8	0	0	0	0	0

TABEL I (vervolg)

Verbinding volgens Voorbeeld No.	Bodemdrinking 10 kg/ha,							Dosering kg/ha	Bladbesproeiing							Vóór opkomst gewas									
	Mz	R	Bg	O	L	M	SB		S	Mz	R	Bg	O	L	M	SB	S	Mz	R	Bg	O	L	M	SB	S
14	7	6	8	7	3	4	4	6	5	6	2	7	5	4	4	3	5	7	8	9	3	4	3	4	5
15	8	7	8	7	4	5	4	4	5	7	5	8	6	6	7	3	5	8	8	9	5	3	2	5	6
16	8	7	8	7	3	5	5	2	5	6	5	7	4	5	2	4	6	8	8	9	7	5	3	2	7
17	8	7	7	7	2	3	3	4	5	6	6	7	4	4	3	6	6	9	8	8	8	4	2	1	5
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	7	7	8	7	3	2	2	2	5	6	5	7	2	2	2	5	7	8	8	8	7	4	0	0	5
									1	4	2	6	0	0	0	2	6	5	8	8	5	3	0	0	0

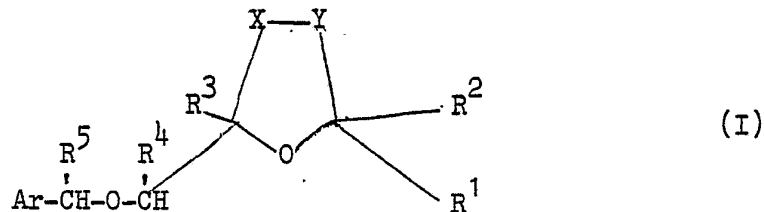
TABEL I (vervolg)

Verbinding volgens Voorbeeld No.	Bodemrenking 10 kg/ha						Doserings kg/ha	Bladbesproeiing						Vóór opkomst gewas															
	Mz	R	Bg	O	L	M		SB	S	Mz	R	Bg	O	L	M	SB	S												
																		Mz	R	Bg	O	L	M	SB	S				
21	7	7	7	5	3	5	1	5	7	4	7	4	6	6	4	5	7	4	8	4	8	3	5	4	4	8	4	4	4
22	7	7	7	7	2	5	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23	7	6	6	3	3	5	0	5	3	3	7	2	6	6	5	5	5	5	9	3	9	3	4	3	2	6	3	2	3
24	7	6	7	7	0	6	2	5	3	3	7	5	4	4	4	5	4	5	9	3	9	7	0	4	4	5	4	5	5
25	5	0	6	2	2	0	0	5	6	2	8	5	3	4	4	6	4	8	9	8	9	4	2	4	4	0	0	0	5
26	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	2	0	2	5	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
27	5	0	6	3	4	0	3	5	1	0	4	0	4	2	3	5	1	0	8	0	7	0	3	2	2	0	0	0	0
28	9	8	9	8	2	5	2	5	1	7	6	7	7	7	5	5	7	9	9	9	8	6	5	6	5	8	5	2	4



## CONCLUSIES

1. Tetrahydrofuran-derivaat met de algemene formule:



- waarin  $R^1$  en  $R^2$  onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom of een eventueel gesubstitueerde alkyl-, cycloalkyl- of arylgroep voorstellen, of  $R^1$  en  $R^2$  tezamen een eventueel gesubstitueerde alkyleengroep voorstellen; X en Y onafhankelijk van elkaar één van de groepen  $CR^6R^7$ ,  $C=O$ ,  $C=N-Z$ ,  $CH-NH_2$  voorstellen,

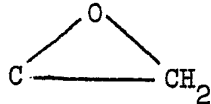


- waarin  $n$  2 of 3 is;  
 $R^6$  een waterstofatoom, een eventueel gesubstitueerde alkyl- of arylgroep voorstelt, dan wel een groep met de formule  $-OA$   
 10 waarin  $A$  een waterstofatoom voorstelt, een acylgroep die is afgeleid van een carbonzuur of een gesubstitueerd carbaminezuur, een heterocyclylgroep of een groep  $CR^{10}R^{11}R^{12}$ ;  
 $R^7$  een waterstofatoom of een eventueel gesubstitueerde alkyl- of arylgroep voorstelt;  
 15  $Z$  een hydroxy-, alkoxy-, acyloxy-, amino-, alkylamino- of dialkylaminogroep voorstelt;  
 $R^3$  een waterstofatoom of een eventueel gesubstitueerde alkyl- groep voorstelt;  
 $R^4$  en  $R^5$  onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom of een  
 20 eventueel gesubstitueerde alkylgroep voorstellen;

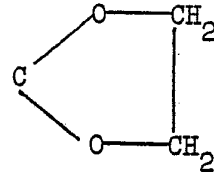
- $R^8$  en  $R^9$  onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom, een alkyl- of een arylgroep voorstellen;
- $R^{10}$  en  $R^{11}$  onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom of een alkylgroep voorstellen;
- 5  $R^{12}$  een alkoxyalkoxy-, een heterocyclyl-, een alkoxy-carbonyl-groep, een eventueel gesubstitueerde arylgroep, een alkylthio-groep of een gesubstitueerde carboxamidogroep voorstelt; en Ar een eventueel gesubstitueerde, geheel onverzadigde ring voorstelt die 5 of 6 atomen in de ring bevat waarvan één een stikstof-  
 10 atoom is en de overige koolstofatomen zijn, of het N-oxide of een zuur additiezout daarvan, of Ar een eventueel gesubstitueerde fenylgroep voorstelt; met dien verstande, dat, indien zowel X als Y groepen  $CR^6R^7$  voorstellen ten minste één substituent  $R^6$  een groep -OA is.
- 15 2. Verbinding volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat  $R^1$  en  $R^2$  onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom, een alkylgroep met 1-6 koolstofatomen of een al dan niet gesubstitueerde fenyl-groep voorstellen, of  $R^1$  en  $R^2$  tezamen een alkyleengroep met ten hoogste 6 koolstofatomen voorstellen.
- 20 3. Verbinding volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat  $R^1$  en  $R^2$  onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom, een methylgroep of een ethylgroep voorstellen, of  $R^1$  en  $R^2$  tezamen een penta-methyleengroep voorstellen.
4. Verbinding volgens één der conclusies 1-3, met het kenmerk,  
 25 dat  $R^3$  een waterstofatoom of een eventueel gesubstitueerde alkyl-groep met ten hoogste 6 koolstofatomen voorstelt.
5. Verbinding volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat  $R^3$  een methyl-, halogeenmethyl-, ethyl- of methoxymethylgroep voorstelt.
6. Verbinding volgens één der conclusies 1-5, met het kenmerk,  
 30 dat  $R^4$  en  $R^5$  elk een waterstofatoom voorstellen.
7. Verbinding volgens één der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat Ar een ring voorstelt die ongesubstitueerd is ofwel gesubstitueerd door één of meer al dan niet dezelfde halogeenatomen en/of alkylgroepen met ten hoogste 6 koolstofatomen.



8. Verbinding volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat Ar een fenyl-, 2-fluorfenyl-, 2-chloorfenyl-, 2,6-dichloorfenyl- of 2-pyridylgroep voorstelt.
9. Verbinding volgens één der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat één der groepen X en Y een groep voorstelt die is gekozen uit CHOA, C=O, C=NOH, CH-NH<sub>2</sub>,

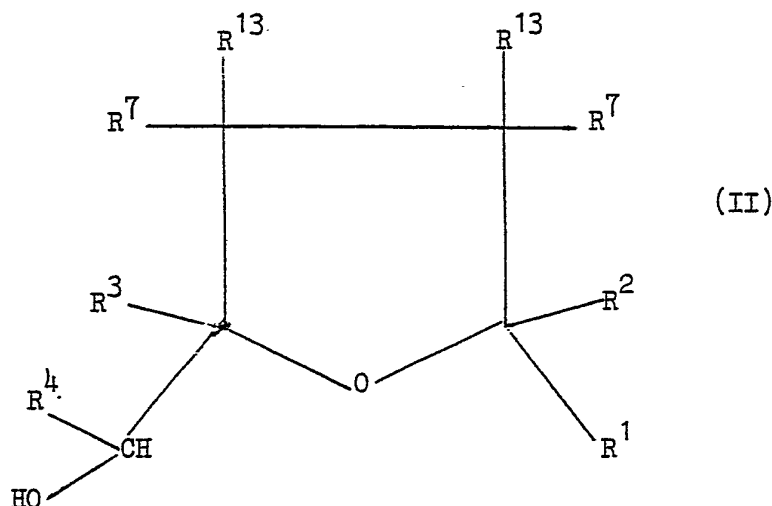


of



- 10 waarin A een waterstofatoom of een alkylcarbonylgroep met ten hoogste 7 koolstofatomen voorstelt, een fenylaminocarbonylgroep die eventueel in de fenylring is gesubstitueerd door één of meer substituenten die onafhankelijk van elkaar zijn gekozen uit halogeenatomen en alkylgroepen met ten hoogste 6 koolstofatomen, een 2-pyrimidinylgroep, een alkoxyalkoxymethylgroep met ten hoogste 7 koolstofatomen, een alkoxycarbonylmethylgroep met ten hoogste 7 koolstofatomen, een benzylgroep die eventueel is gesubstitueerd door één of meer substituenten die onafhankelijk van elkaar zijn gekozen uit halogeenatomen, alkylgroepen met ten hoogste 6 koolstofatomen en een fenoxylgroep, een alkylthiomethylgroep met ten hoogste 7 koolstofatomen; of een anilincarboxyamido-methylgroep die in de fenylring eventueel is gesubstitueerd door één of meer substituenten die onafhankelijk van elkaar zijn gekozen uit halogeenatomen en alkylgroepen met ten hoogste 6 koolstofatomen.
10. Verbinding volgens één der conclusies 1-9, met het kenmerk, dat één der groepen X en Y een CH<sub>2</sub>-groep voorstelt.
- 25 11. Verbinding volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat X een CH<sub>2</sub>-groep voorstelt.
12. Verbinding volgens één der conclusies 1-10, met het kenmerk, dat R<sup>8</sup> en R<sup>9</sup> beide waterstofatomen zijn.

13. Werkwijze ter bereiding van een verbinding met de algemene formule I, zoals beschreven in conclusie 1, met het kenmerk, dat een alkalimetaal of aardalkalimetaalzout van een verbinding met de algemene formule:



5 waarin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  en  $R^7$  de in conclusie 1 genoemde betekenis hebben, één  $R^{13}$  een waterstofatoom, een eventueel gesubstitueerde alkyl- of arylgroep of een groep  $OR^{14}$  voorstelt, en de andere  $R^{13}$  een groep  $OR^{14}$  is, waarbij  $R^{14}$  een beschermende groep is die kan worden verwijderd zodat een vrije hydroxylgroep ontstaat, in  
10 reactie wordt gebracht met een verbinding met de algemene formule:



15 waarin Ar en  $R^5$  de in conclusie 1 genoemde betekenis hebben en Hal een halogeenatoom is, en eventueel, wanneer  $R^{14}$  een groep A volgens conclusie 1 voorstelt, een groep  $CR^7OR^{14}$  wordt omgezet in een groep X of Y zoals beschreven in conclusie 1, waardoor de verbinding met de formule I wordt verkregen.

14. Herbicidepreparaat, met het kenmerk, dat deze een verbinding volgens één der conclusies 1-12 en een drager bevat.

15. Methode voor het tegengaan van ongewenste plantengroei op een veld, met het kenmerk, dat een verbinding volgens één der conclusies 1-12 of een preparaat volgens conclusie 14 op het veld,  
20 gewas, etc. wordt aangebracht.