

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 115561

Int. Cl. A 01 n 19/02
C 07 c 63/50

Kl. 45 I-19/02
12 o-14

Patentsøknad nr. 162 596 Inngitt 15. april 1966

Søknaden alment tilgjengelig fra 1. juli 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 21. okt. 1968

Prioritet begjært fra: 17/4-65 Tyskland, nr. F 45 840

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen-Bayerwerk, Tyskland.

Oppfinnere: Dr. Ludwig Eue, Hahnenweg 1, Köln-Stammheim,
Dr. Helmuth Hack, Andreas-Gryphius-Str. 9, Köln-Buchheim,
Dr. Kurt Westphal, Werderstr. 68, Wuppertal-Vohwinkel, og
Dr. Richard Wegler, Auf dem Forst 2, Leverkusen, Tyskland.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Selektive herbicide midler.

Oppfinnelsen vedrører selektivt virkende herbicide midler som består av eller som virksomt stoff inneholder delvis kjente fenylkarbonsyrederivater.

Det er allerede kjent å anvende karbamater som selektive herbicider, f. eks. 4-klor-2-butyryl-N-(3-klorfenyl)-karbamater, som er spesielt godt egnet til bekjempelse av ugress i korn.

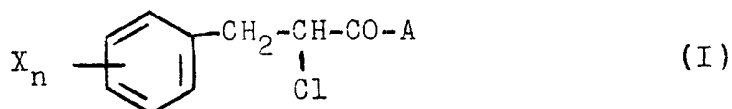
Fra U.S. patent nr. 2 394 916 er det videre kjent at man eventuelt kan anvende i aarylresten substituerte arylalkankarbonsyrer såvel som deres derivater, f. eks. estere, som herbicid virksomme stoffer. Disse virksomme stoffer inneholder fortrinnsvis klor som substituent i aarylresten som selv igjen fortrinnsvis er en fenylrest. Det virksomme stoff inneholder imidlertid intet klor i alkankarbonsyrenes alkylrest.

Oppfinnelsens gjenstand er herbicide midler som består av eller inneholder fenylpropionsyrer

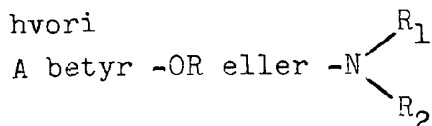
og deres derivater, idet imidlertid propionsyren i α -stilling alltid inneholder et kloratom.

Disse forbindelser viser i forhold til de fra U.S. patent nr. 2 394 916 tidligere kjente forbindelser en sterkere herbicid potens og spesielt en god selektivitet, spesielt i åkere mot floghavre.

Oppfinnelsen vedrører altså et selektivt herbicid middel som er karakterisert ved at det består av eller som virksom bestanddel inneholder et fenylkarbonsyrederivat med formelen



hvor



R betyr hydrogen, et saltdannende kation eller en eventuelt med halogen, hydroksey, alkoksy, amino- og/eller alkylamino substituert alifatisk hydrokarbonrest,

R₁ og R₂ betyr hydrogen eller alkyl, og X er like eller forskjellige og er halogenatomer, nitrogrupper, lavere alkylgrupper og/eller halogenlaverealkylgrupper, og n betyr 1—3.

Det må betegnes som meget overraskende at de virksomme stoffer av formel I er overlegne overfor de tidligere kjente karbamater i deres selektive herbicide egenskaper. Således har de f. eks. ved bekjempelse av ugress i korn en høyere selektiv herbicid virkning enn 4-klor-2-butyryl-N-(3-klorfenyl)-karbamater, når de anvendes ifølge post-emergens-fremgangsmåten. Dessuten har de også en god selektiv herbicid virkning ved anvendelsen i pre-emergens-fremgangsmåten, hvor det tidligere kjente 4-klor-2-butyryl-N-(3-klorfenyl)-karbamater knapt er virksomt.

De virksomme stoffer av formel I er derfor en verdifull berikelse av teknikken.

Fenylkarbonsyrene er klart karakterisert ved den ovenfor angitte formel. I denne formel betyr R fortrinnsvis hydrogen, saltdannende anioner, som ammonium, alkylammonium med 1—4 C-atomer i alkylresten, metallioner, f. eks.

alkalimetaller, som natrium og kalium, og jordalkalimetaller, kalsium og magnesium.

R betyr videre fortrinnsvis alkyl med 1—12 C-atomer, alkenyl med 2—4 C-atomer og alkynyl med 2—4 C-atomer. Disse alifatiske hydrokarbonrester kan fortrinnsvis være substituert med klor, brom, fluor og jod, hydroksey, alkoksy med 1—4 C-atomer, amino og alkylamino med 1—4 C-atomer.

R₁ og R₂ betyr fortrinnsvis hydrogen og alkyl med 1—4 C-atomer.

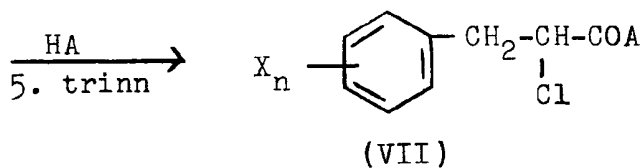
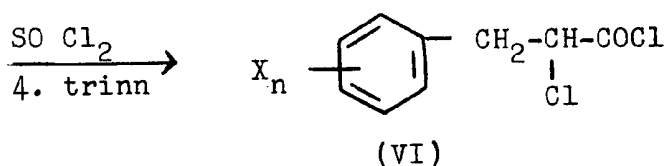
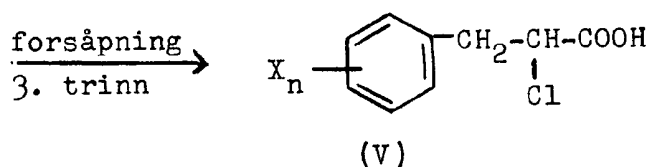
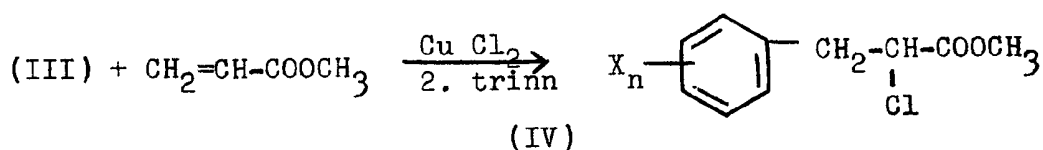
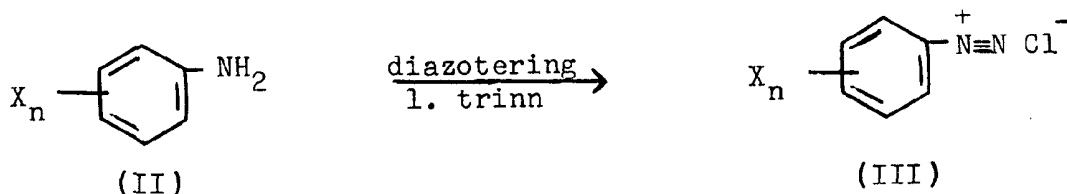
X betyr fortrinnsvis fluor, klor, brom, jod, nitro, alkyl med 1—3 C-atomer og halogenalkyl med 1—3 C-atomer og 1—3 halogenatomer, som klor og fluor, spesielt trihalogenmetyl-gruppen.

n betyr fortrinnsvis 1—2.

Særlig foretrukket er forbindelsen α-klor-β-(p-klorfenyl)-propionsyre-metylester p.g.a. spesielt sterk herbicid potens og god selektiv virkning ved bekjempelse av floghavre i åkere.

Stoffene som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, er delvis kjent. Enkelte fenylkarbonsyrer med formel (I) er nye. De kan imidlertid fremstilles etter kjente fremgangsmåter på samme måter som de kjente fenylkarbonsyrer.

En rent generelt anvendbar fremstillingsfremgangsmåte som tilsammen omfatter 5 trinn, skal forklares nærmere i det følgende ved hjelp av et formelskjema:



I det følgende skal omsetningene ifølge trinnene 1—5 forklares nærmere:

I trinn 1 diazoteres aminene (II) på vanlig måte, hensiktsmessig i nærvær av vann og saltsyre ved temperaturer på 0—20°C.

I trinn 2 omsettes diazoforbindelsene (III) med akrylsyremetylester, som hensiktsmessig foreligger oppløst i et med vann blandbart oppløsningsmiddel som aceton. Reaksjonstemperaturen ligger omtrent mellom 10 og 60°C.

Trinn 3 er en forsåpning som kan foretas på vanlig måte f. eks. med hydrogenklorid i nærvær av maursyre ved temperaturer mellom ca. 80 og 110°C.

Trinn 4 er fremstillingen av et karbonsyreklorid. Denne fremstilling gjennomføres på vanlig måte, f. eks. ved omsetningen av syren (V) med tionylklorid ved temperaturer mellom 60 og 90°C, fortrinnsvis i overskytende kokende tionylklorid.

Ifølge trinn 5 omsetter man syrekloridene (VI) enten med alkoholer eller aminer på vanlig måte. Omsetningen med alkoholer kan gjennomføres i overskudd av alkoholen ved temperaturer mellom 60 og 120°C. Omsetningen med aminer kan likeledes foretas i nærvær av alkoholer, eksempelvis ved temperaturer på 0—100°C.

Dreier det seg ved de virksomme stoffer ifølge oppfinnelsen om salter, så fremstilles disse på vanlig måte fra syrene (V).

Den fem-trinns fremstillingsfremgangsmåte forklares i det følgende nærmere ved hjelp av et eksempel:

1. og 2. trinn.

63,8 g m-kloranilin oppløses varmt i 300 cm³ vann og 100 cm³ konsentrert saltsyre og diazoteres etter avkjøling med is. Diazooppløsningen

avstumpes med natriumacetat, klares og innrøres i en ca. 40°C varm oppløsning av 14 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ og 43 g akrylsyremetylester i 1½ liter aceton. Etter opphør av nitrogenutviklingen fortynnes med vann og utetres. Den eteriske fases residuum koker ved 0,08 mm og 106°C. Man får 46,7 g α -klor- β -(m-klorfenyl)-propion-syremetylester.

For fremstilling av andre estere og amider forsåpes metylesteren etter følgende forskrift og omdannes i syrekloridet:

3. trinn.

I en oppløsning av 10 g av den ovennevnte metylester i 50 cm³ maursyre innføres i 3½ time ved 100°C klorhydrogen. Deretter avdestilleres maursyren under nedsatt trykk, residuet opptas i 10 pst.-ig sodaoppløsning, nøytraliseres fjernes med eter og den vandige oppløsning innstilles kongosurt. Det utfeller α -klor- β -(m-klorfenyl)-propionsyre som omkrystalliseres fra fortynnet eddiksyre og smeltet da ved 76°C. Utbytte 7 g.

4. trinn.

Av den ovennevnte syre får man på vanlig måte ved kokning med tionylklorid og etterfølgende vakuum-destillasjon α -klor- β -(m-klorfenyl)-propionylklorid, som koker ved 7 mm og 134°C. Utbytte 85 pst. av det teoretiske.

Generell forskrift for fremstilling av esteren og amidet fra syreklorid:

5. trinn.

Fremstilling av isopropylesteren.

I en rørekolbe ifylles 75 cm³ isopropylalkohol og 11,7 g α -klor- β -(m-klorfenyl)-propionylklorid inndryppes. Deretter oppvarmes i 1 time ved 100°C og deretter avdestilleres oppløsningsmidlet under nedsatt trykk. Kolberesiduet opptas i eter og gjennomrystes med sodaoppløsning. I eteren forblir isopropylesteren, som etter inndampning koker ved 1 mm og 125°C. Man får 12 g α -klor- β -(m-klorfenyl)-propionsyreisopropylester.

Etylamidets fremstilling.

Behandler man på samme måte kloridet med en fortynnet alkoholisk oppløsning av etylamin, så får man α -klor- β -(m-klorfenyl)-propionsyreetylamid, som koker ved 0,08 mm og 142°C. Utbytte 60 pst. av det teoretiske.

På analog måte kan man fremstille de stoffer som fremgår av følgende tabell. Disse stoffer er på den ene side karakterisert ved den generelle formel (I) og på den andre side ved den spesielle betydning av de variable symboler i den generelle formel.

For substituenten X er det i tabellen også angitt stilling i fenyolkjernen. Samtidig fremgår det om det bare er tilstede en substituent eller flere substituenten.

Tabell for forskjellige fenyلكarbonylsyrer.

Nr.	X _n	A	Smp. ° C	Torr Kp ° C
1	3-Cl	-OCH ₃		0,08:106 ny forbindelse
2	4-Cl	-OCH ₃		0,1:111 ny forbindelse
3	2-NO ₂	-OCH ₃		0,1:140
4	2-CH ₃	-OCH ₃		0,05:130
	3-Cl			
5	3-CF ₃	-OCH ₃		8:119
6	4-Cl	OH	103	
7	4-Cl	-NH ₂	90	
8	3-Cl	-NHC ₂ H ₅		0,08:142
9	3-Cl	-OC ₈ H ₁₇		0,1:166
10	3-Cl	-OC ₁₂ H ₂₅		0,3:190
11	3-Cl	-OCH(CH ₃) ₂		1:125
12	3-Cl	-OCH ₂ ≡CH		0,2:134
13	3-Cl	-OCH ₂ CH ₂ Cl		0,2:150
14	3-Cl	-OCH ₂ CH=CH ₂		0,2:144
	5-Cl			
15	2-Cl	-OCH ₃		0,1:120
	5-Cl			
16	2-CH ₃	-OCH ₃		0,3:122
	4-Cl			
17	3-Cl	-NH ₂	103	
18	3-Cl	-N(C ₂ H ₅) ₂		0,1:145
19	3-Cl	-OCH ₂ CH=CH ₂		8:157
20	3-F	-OCH ₃		10:125
21	4-Br	-OCH ₃		0,1:126
22	3-Cl	-OCH ₂ CCl ₃		0,3:153

De ovenfor angitte virksomme stoffer influerer meget sterkt på planteveksten, imidlertid på forskjellig måte således at de kan spesielt anvendes som selektive herbicider. Med den lykkes det f. eks. i korn å utrydde ugress nemlig også gressaktig ugress som floghavre.

Anvender man de virksomme stoffer i meget høye mengder, så har de endelig en totalherbicid virkning.

Som kulturplanter hvor fenyalkarbonsyrene kan anvendes, skal det nevnes:

Bygg (*Hordeum*), hvete (*Triticum*), hirse (*Panicum*) såvel som ris (*Oryza*) og mais (*Zea*).

Som ugress kan nevnes: Dikotylar, som senep (*Senapis*), klengemaure (*Galium*), vassarve (*Stellaria*), kamille (*Matricaria*), brennesle (*Urtica*) og monokotyle, som timotei (*Phleum*), rappgress (*Poa*), floghavre (*Avena fatua*), rairess (*Lolium*) og hønsehirse (*Echinochloa*).

De virksomme stoffer kan overføres i de vanlige formuleringer som oppløsninger, emulsjoner, suspensjoner, pulvere, pastaer og granulater. Disse fremstilles på vanlig måte, f. eks. ved drøyning av det virksomme stoff med oppløsningsmidler og/eller bærestoffer, eventuelt under anvendelse av emulgeringsmidler og/eller dispergeringsmiddel, idet f. eks. i tilfelle anvendelsen av vann som fortynningsmiddel, eventuelt organiske oppløsningsmidler kan anvendes som hjelpeoppløsningsmidler (sammenlign Agricultural Chemicals, Mars 1960, side 35—38). Som hjelpestoffer kommer det i det vesentlige på tale: oppløsningsmidler som aromater (f. eks. xylol, benzol, klorerte aromater (f. eks. klorbenzoler), parafiner (f. eks. jordoljefraksjoner) alkoholer (f. eks. metanol, butanol), aminer og aminderivater (f. eks. etanolamin, dimetylformamid) og vann. Bærestoffer som naturlig stenmel (f. eks. kaolin, lerjord, talkum, kritt) og syntetisk stenmel (f. eks. høydispers kiselsyre, silikater). Emulgeringsmidler, som ikke-ionogene og anioniske emulgatorer (f. eks. polyoksyetylenfettysreestere, polyoksyetylen-fettalkohol-eter, alkylsulfonater og arylsulfonater) og dispergeringsmidler, som lignin, sulfittavlut og metylcellulose.

De virksomme stoffer kan foreligge i formuleringene i blanding med andre kjente virksomme stoffer.

Formuleringene inneholder vanligvis mellom

0,1 og 95 vektprosent virksomt stoff, fortrinnsvis mellom 0,5 og 90 vektprosent.

De virksomme stoffer kan anvendes som sådanne i form av deres formuleringer eller de herav tilberedte anvendelsesformer, som bruksferdige oppløsninger, emulsjoner, suspensjoner, pulvere, pastaer og granulater. Anvendelsen foregår på vanlig måte, f. eks. ved forstøvning, besprøyting, helling, støving eller strøing.

Anvendelsen er mulig såvel etter post-emergens-fremgangsmåten som etter pre-emergens-fremgangsmåten. Ved anvendelsen etter oppvekst kan de virksomme stoffkonsentrasjoner varieres i større områder. Vanligvis arbeider man med virksomme stoffkonsentrasjoner på 0,01—1,0 vektprosent, fortrinnsvis 0,05—0,5 vektprosent.

Ved anvendelse før spiring er det likeledes mulig at den anvendte mengde varieres innen et større område. Vanligvis arbeider man med anvendte mengder på 1—20 kg/hektar, fortrinnsvis 3—15 kg/hektar.

Eksempel A.

Post-emergens-prøve.

Oppløsningsmiddel: 20 vektdeler aceton.

Emulgator: 5 vektdeler alkylarylpolglykoler.

Før fremstilling av en hensiktsmessig virksomt stofftilberedning sammenblander man 1 vektdeel virksomt stoff med den angitte mengde oppløsningsmiddel, tilsetter den anvendte mengde emulgator og fortynner konsentratet deretter med vann til den ønskede konsentrasjon.

Med den virksomme stofftilberedning besprøyter man prøveplanter, som har nådd en høyde på ca. 5—15 cm til duggfuktighet. Etter 3 uker bestemmes plantenes beskadigelsesgrad og betegnes med vurderingstallene 0—5, som har følgende betydning:

0 ingen virkning

1 enkelte lette forbrenningsflekker

2 tydelig bladbeskadigelse

3 enkelte blad og stengeldeler delvis utdødd

4 planten delvis utryddet

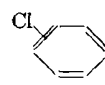
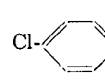
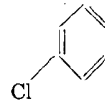
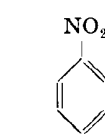
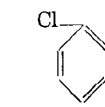
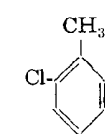
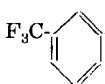
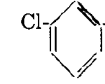
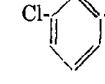
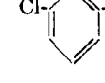
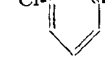
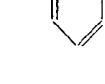
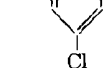
5 planten totalt død.

Virksomme stoffer, virksomme stoffkonsentrasjoner og resultater fremgår av følgende tabell:

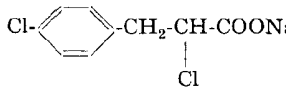
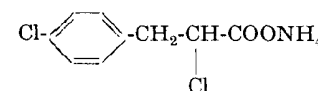
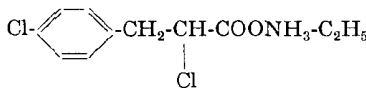
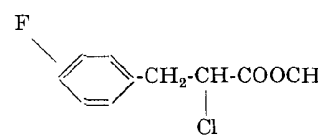
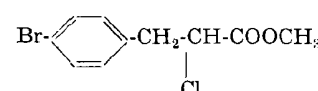
Post-emergens-test.

Virksomt stoff	Virksom stoffkonsen- trasjon i %	Hvete	Bygg	Floghavre
 -NH-CO-OCH ₂ C≡CCH ₂ Cl	0,2 0,1	1 0	1 0	3 3

(kjent)

	0,2 0,1	0 0	1 0	5 4-5
	0,2 0,1 0,05	1 0 0	3 1 0	5 5 4-5
	0,2 0,1	0 0	0 0	3-5 3
	0,2 0,1	0 0	0 0	5 4-5
	0,2 0,1	1 0	2 0	4 4
	0,2 0,1	0 0	2 0	5 4
	0,2 0,1	0 0	1-2 0	4-5 4
	0,2 0,1	1 0	2 0	5 4-5
	0,2 0,1	0 0	2 1	4-5 4
	0,2 0,1	0 0	1 0	5 4-5
	0,2 0,1	1 0	2 0	5 4-5
	0,2 0,1 0,05	1 0 0	1 0 0	5 4-5 4-5
	0,2 0,1	1 0	2 0	5 4

Post-emergens-prøve (2. sammenlikningsforsøk).

Virksomt stoff	Virksom stoffkonsen- trasjon i %	Floghavre	Bygg	Hvete
4-klor-2-butynyl-N-(3-klorfenyl)-karbamat	0,2	3 hemming	1	1
(kjent)	0,1	3 »	0	0
	0,2	5	1	0
	0,1	4-5	0	0
	0,2	5	1	0
	0,1	4-5	0	0
	0,2	5	1	1-2
	0,1	5	0	0
	0,2	4 hemming	1	0
	0,1	3 »	0	0
	0,2	4-5	1-2	1
	0,1	4	0	0

Eksempel B.

Pre-emergens-prøve.

Oppløsningsmiddel: 20 vektdeler aceton.

Emulgator: 5 vektdeler alkylarylpolglykoleter.

For fremstilling av en hensiktsmessig virksom stofftilberedning sammenblander man 1 vektdel virksomt stoff med den angitte mengde oppløsningsmiddel, tilsetter den angitte mengde emulgator og fortynner konsentratet med vann til den ønskede konsentrasjon.

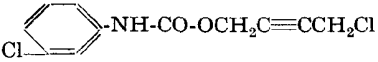
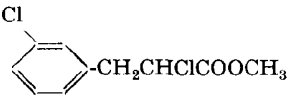
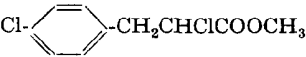
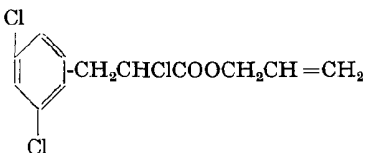
Frø av prøveplantene såes ut i normal jord og vannes etter 24 timer med den virksomme stofftilberedning. Derved holder man vannmengden pr. flateenhet hensiktsmessig konstant. Den virksomme stoffkonsentrasjon i tilbered-

ningen spiller ingen rolle, avgjørende er bare den anvendte mengde virksomt stoff pr. flateenhet. Etter tre uker bestemmes prøveplantens beskadigelsesgrad og betegnes med vurderingstall 0—5, som har følgende betydning:

- 0 ingen virkning
- 1 lett beskadigelse eller vekstforsinkelse
- 2 tydelige skader eller veksthemming
- 3 større skader og bare manglende utvikling eller bare 50 pst. oppvokst
- 4 planter etter kimingen delvis utryddet eller bare 25 pst. oppvokst
- 5 planter fullstendig utryddet eller ikke vokst opp.

Virksomme stoffer, anvendte mengder og resultater fremgår av følgende tabell:

Pre-emergens-prøve.

Virksomt stoff	Anvendt mengde kg/ha	Hvete	Bygg	Floghavre
	10 5	3 2	2 0	2 0
(kjent)				
	10 5	0 0	2 1	5 4
	10 5	0 0	1 0	4-5 4
	10 5	1 0	1-2 0	4-5 4

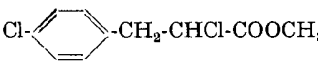
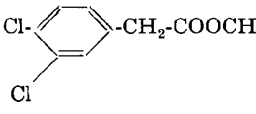
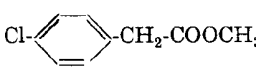
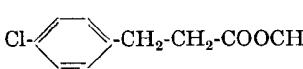
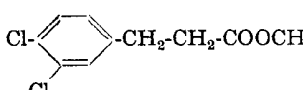
Eksempel C.

Det ble gjennomført et sammenlikningsfor-
søk med de nedenfor oppførte virksomme stoffer
på samme måte som omtalt i eksempel A.

Denne post-emergens-prøve førte til de i
følgende tabell angitte resultater:

Tabell.

Sammenlikningsforsøk.

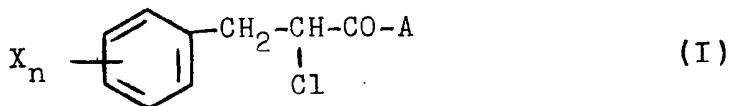
Preparat	Anvendel- seskons. i %	bete	hvete	bygg	floghavre
	0,2	1	1	3	5
	0,1	0	0	1	5
	0,05	0	0	0	4-5
	0,2	2	2	4	4
	0,1	1	2	2	3
	0,05	0	1	2	3
(Iflg. USP 2.394.916)					
	0,2	1	0	0	1
(Iflg. USP 2.394.916)					
	0,2	5	2	2-3	5
	0,1	3	1	1-2	5
	0,05	1	0	0	4
(Iflg. USP 2.394.916)					
	0,2	5	3	3	5
	0,1	4	2	2	5
	0,05	2	0	1	4

(Iflg. USP 2.394.916)

Patentkrav:

risert ved at det består av eller som virk-
som bestanddel inneholder et fenylkarbonsyre-

1. Selektivt herbicid middel, karakterisert ved at det består av eller som virk-



hvor

A betyr -OR eller $-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$

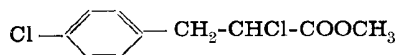
R betyr hydrogen, et saltdannende kation eller en eventuelt med halogen, hydroksy, alkoksy, amino- og/eller alkylamino substituert alifatisk hydrokarbonrest,

R₁ og R₂ betyr hydrogen eller alkyl og

X er like eller forskjellige og er halogenatomer, nitrogrupper, lavere alkylgrupper og/eller halogenlaverealkylgrupper, og

n betyr 1—3.

2. Selektivt herbicid middel ifølge krav 1, karakterisert ved at det består av eller inneholder en forbindelse med formel



Anførte publikasjoner:

U.S patent nr. 2 394 916 (71—114).