



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 0002/81

(22) Indleveringsdag: 02 jan 1981

(41) Alm. tilgængelig: 06 jul 1981

(44) Fremlagt: 06 apr 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 05 jan 1980 DE 3000309

(51) Int.Cl.⁴: C 07 D 265/22

C 07 D 413/04

A 01 N 43/86

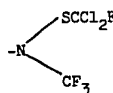
(71) Ansøger: *BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Ludwigshafen, DE.

(72) Opfinder: Gerhard *Hamprecht; DE, Juergen *Varwig; DE, Bruno *Wuerzer; DE.

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard

(54) 4H-3,1-benzoxazinderivater, herbicid og fremgangsmåde til bekæmpelse af uønskede planter

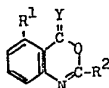
(57) Sammendrag:



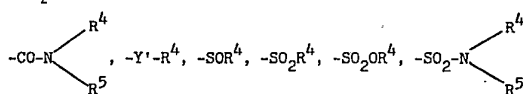
substitueret phenylgruppe, en thienylgruppe, en med chlor, methyl eller trifluormethyl substitueret thienyl-, thenyl- eller thienyl-ethenyl-gruppe, en evt. med methyl, chlor eller trifluormethyl substitueret 1,2,3-, 1,2,5- eller 1,3,4-thiadiazolgruppe eller 5-methyl-1,2,3-thiadiazolgruppen, kan fremstilles ad forskellige synteseveje. Forbindelserne er ved god forlidelighed overfor en række kulturplanter i højere grad herbicid aktive og udviser et bredere virkningsspektrum end kendte 4H-3,1-benzoxazinderivater.

2-81

Hidtil ukendte 4H-3,1-benzoxazinderivater med formlen



hvor R^1 er hydrogen, halogen, nitro, alkyl, halogenalkyl, halogenalkoxy eller halogenalkylmercapto, cyano, thiocyno, $-CO_2R^3$,



eller $-COR^4$, hvorved R^3 er alkyl eller alkenyl, R^4 er alkyl, R^5 er hydrogen eller alkyl og Y' og Y er oxygen eller svovl, R^2 er en med trifluoracetyl, alkylmercapto, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl eller med halogenalkyl, -alkenyl, -alkenyl-oxy, -alkenylmercapto, -alkylmercapto, -alkylsulfinyl eller -alkylsulfonyl, eller med gruppen

Opfindelsen angår hidtil ukendte substituerede 4H-3,1-benzoxazinderivater, herbicider, der indeholder disse forbindelser som aktive stoffer, samt en fremgangsmåde til bekæmpelse af uønskede planter med disse forbindelser.

- 5
- 4H-3,1-benzoxazin-4-oner er kendt som mellemprodukter for syntesen af farmakologisk virksomme forbindelser (DE-OS 16 70 375, DE-OS 25 56 590) eller som herbicide aktive stoffer (BE-PS 648 259, US-PS 3 970 652). Især
- 10 4H-3,1-benzoxazin-4-oner, der i 2-stillingen bærer en trifluormethylsubstitueret phenylgruppe, er herbicidt aktiv og udmærker sig i sammenligning med den usubstituerede 2-phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on ved en højere aktivitet og et bredere virkningsspektrum. Disse forbindelser er dog lidet virksomme mod Amaranthaceae og uønskede arter fra bælglantefamilien.
- 15

Det er også kendt, at 3-isopropyl-2,1,3-benzothiadiazin-4-on-2,2-dioxid (Bentazon) er herbicidt aktivt (DE-PS 15 42 836).

- 20 Det har nu vist sig, at 4H-3,1-benzoxazinderivaterne ifølge opfindelsen ved god forlidelighed overfor en række kulturplanter i højere grad er herbicidt aktive og udviser et bredere virkningsspektrum end kendte 4H-3,1-benzoxazinderivater.
- 25 4H-3,1-benzoxazinderivaterne ifølge opfindelsen er ejendommelige ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne.

Herbicidet ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved det i den kendetegnende del af krav 6 angivne.

- 30 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen til bekæmpelse af uønskede planter er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 7 angivne.

I formel I betyder R^1 hydrogen, fluor, chlor, brom eller iod.

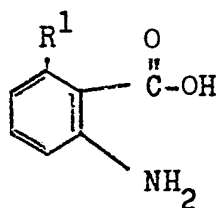
R_2 i formel I betyder f. eks. 2-methyl-thienyl-(5),
 5 2-methyl-thienyl-(4), 2-methyl-thienyl-(3), 3-methyl-thienyl-
 (5), 3-methyl-thienyl-(4), 3-methyl-thienyl-(2), 2-chlor-
 thienyl-(5), 2-chlor-thienyl-(4), 2-chlor-thienyl-(3),
 3-chlor-thienyl-(5), 3-chlor-thienyl-(4), 3-chlor-thienyl-
 (2), 2-trifluormethyl-thienyl-(2), 2-trifluormethyl-thienyl-
 10 (4) eller en phenylgruppe, der kan bære følgende substi-
 tuenter:

chlormethyl, dichlormethyl, trichlormethyl, fluormethyl,
 difluormethyl, trifluormethyl, chlorfluormethyl, chlordi-
 15 fluormethyl, dichlorfluormethyl, 1,1-difluorethyl, penta-
 fluorethyl, 2,3,3-trichlorallyl, trifluoracetyl, 1,2-di-
 chlorvinyloxy, trichlorvinyloxy, 1,2-difluorvinyloxy, 2-
 chlor-1,2-difluorvinyloxy, 1-fluor-2,2-dichlorvinyloxy,
 2,2-dichlorvinyloxy, 2,2-dibromvinyl, 2-chlorvinyloxy, 2-
 20 chlor-prop-1-enyloxy.

De i den kendetegnende del af krav 2 angivne forbindelser er særligt foretrukne.

25 De i den kendetegnende del af krav 3 angivne forbindelser er særligt foretrukne. Det angivne halogenalkyl med indtil 3 carbonatomer er især trifluormethyl.

Forbindelserne ifølge krav 1 kan fremstilles ved, at
 30 man omsætter en eventuelt substitueret anthranilsyre med formlen II



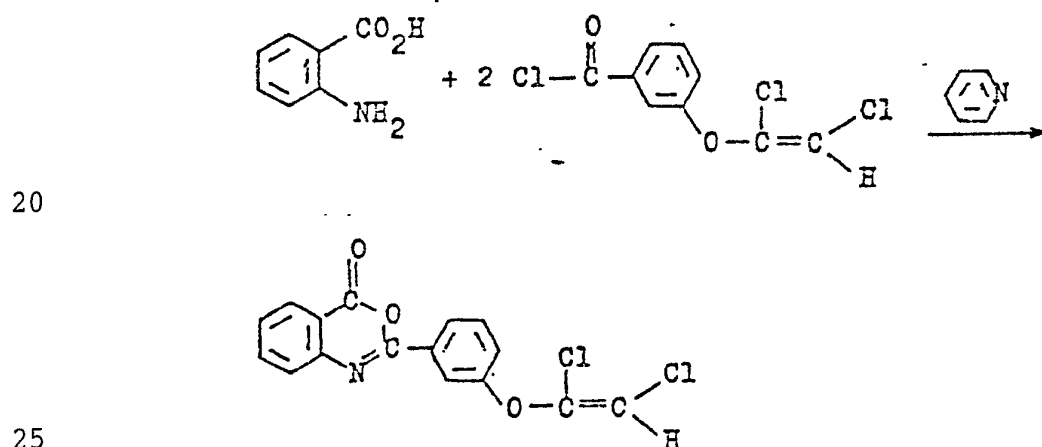
(II),

hvor R^1 har de i krav 1 angivne betydninger, med mindst det dobbelte molære overskud af et carboxylsyrehalogenid med formel III



hvor R^2 har de i krav 1 angivne betydninger og Hal betyder halogen, i en aromatisk tertiær amin som opløsningsmiddel ved en temperatur i området mellem 10 og 60 °C.
 10 Herved betyder Hal især fluor, chlor eller brom.

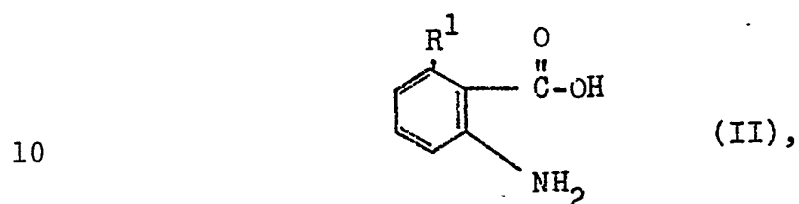
Hvis man anvender anthranilsyre og 3-(1,2-dichlorvinyl-
 15 benzoylchlorid som udgangsmaterialer, kan reaktionsforløbet
 20 gengives ved følgende formelskema:



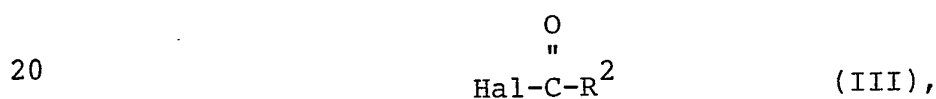
Hensigtsmæssigt lader man et dobbelt overskud af carboxylsyrehalogenidet med formel III løbe ind i en opløsning af anthranilsyren med formel II i den 5 til 25 gange molære
 30 mængde af en aromatisk amin, beregnet i forhold til anthranilsyre, ved en temperatur mellem 10° og 60° C, og man efterrører derpå i 30 minutter ved 25° C (J.Chem.Soc. (C) 1968, 1593). Til oparbejdning kan man derpå indrøre isvand og separere fra det udfældede bundfald. Ligeledes kan man
 35 bringe carboxylsyrehalogenidet med formel III til at foreligge.

Velegnede aromatiske tertiære aminer er f.eks. pyridin, α -,
 β - og γ -picolin, lutidin, quinolin og acridin.

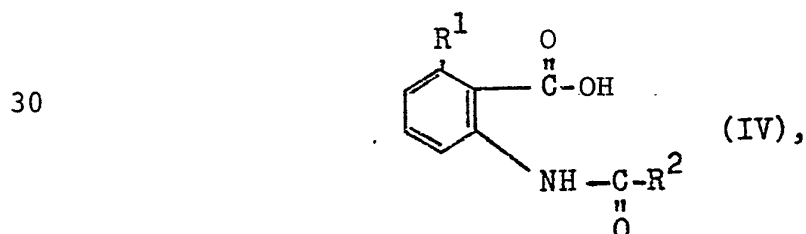
Forbindelserne ifølge krav 1 kan også fremstilles ved,
 5 at man omsætter en eventuelt substitueret anthranilsyre
 med formel II



hvor R^1 har de i krav 1 angivne betydninger, eller
 15 et alkalimetall- eller jordalkalimetalsalt af denne anthra-
 nilsyre med omtrentligt støkiometriske mængder af et
 carboxylsyrehalogenid med formel III



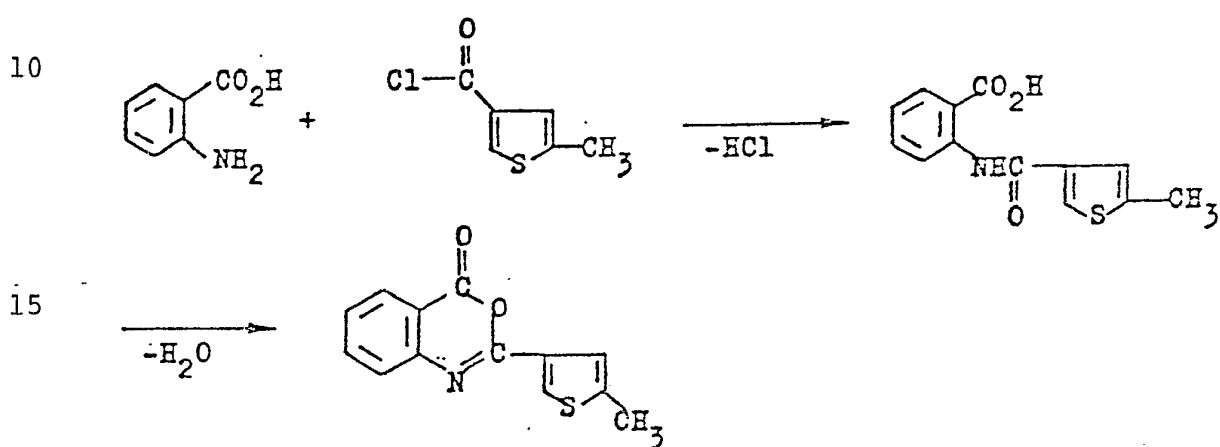
hvor R^2 har de i krav 1 angivne betydninger og Hal er
 25 halogen, i et inert organisk opløsningsmiddel eller i
 vand og eventuelt i nærværelse af en syreacceptor, ved en
 temperatur mellem 0 og 60° C, til et carboxylsyreamid med
 formel IV



35 hvor R^1 og R^2 har de i krav 1 angivne betydninger,

og at man derpå cycliserer dette i nærværelse af et vandfjernende middel ved en temperatur i området mellem 30 og 150 °C.

- 5 Hvis man anvender 2-methyl-thiophen-4-carboxylsyrechlorid og anthranilsyre som udgangsmaterialer, kan reaktionsforløbet gengives ved følgende formelskema:



- 20 Velegnede inerte opløsningsmidler til denne omsætning er carbonhydrider, såsom ligroin, benzin, toluen, pentan, hexan, cyclohexan, petrolether, halogencarbonhydrider, såsom methylenchlorid, chloroform, tetrachlorkulstof, 1,1- og 1,2-dichlorethan, 1,1,1- og 1,1,2-trichlorethan, chlorbenzen,
- 25 o-, m-, p-dichlorbenzen, o-, m-, p-chlortoluen, nitrocarbonhydrider, såsom nitrobenzen, nitroethan, o-, m-, p-chlor-nitrobenzen, nitriler, såsom acetonitril, butyronitril, isobutyronitril, etherer, såsom diethylether, di-n-propylether, tetrahydrofuran, dioxan, estere, såsom aceteddikeester,
- 30 ethylacetat eller isobutylacetat, eller amider, såsom formamid, methylformamid eller dimethylformamid.

- Som syreacceptorer kan man anvende alle sædvanlige syrebindende midler. Hertil hører fortrinsvis alkalimetahydroxider, alkalimetahydroxider, alkalimetahydroxider og tertiære organiske baser.
- 35 Særligt velegnet er f. eks. natriumhydroxid, natriumcarbonat, natriumhydrogencarbonat, triethylamin, pyridin,

trimethylamin, α -, β -, γ -picolin, lutidin, N,N-dimethylanilin, N,N-dimethylcyclohexylamin, quinolin og tri-n-butylamin. Det syrebindende middel anvendes hensigtsmæssigt i ækvivalente mængder, beregnet i forhold til carboxylsyrehalogenidet med formel III.

Som vandfjernende midler kan man anvende symmetriske og blandede carboxylsyreanhydrider, såsom eddikesyreanhydrid, propionsyreanhydrid, smørsyreanhydrid, myresyre-eddikesyreanhydrid, myresyrepropionsyreanhydrid eller eddikesyrepropionsyreanhydrid, desuden dicyclohexylcarbodiimid eller thionylchlorid. Cycliseringen gennemføres under tilsætning af den 1 til 10 gange molære mængde af vandfjernende middel, beregnet i forhold til carbonamid med formel IV.

Udgangsstofferne med formlerne II og III anvendes i omtrentligt støkiometrisk forhold, d.v.s. hensigtsmæssigt i et under- eller overskud på indtil 10% udgangsmateriale med formel III i forhold til udgangsstof med formel II.

Hensigtsmæssigt gennemføres fremgangsmåden sådan, at man via to tilledninger lader carboxylsyrehalogenidet med formel III og den ækvivalente mængde af syreacceptor ved en temperatur mellem 0 og 60° C løbe til en omtrentligt ækvivalent mængde af anthranilsyre med formel II eller et salt deraf i et indifferent organisk opløsningsmiddel eller i vand. Derpå efterrører man i 15 minutter ved stuetemperatur. Reaktionsblandingen bliver derefter eventuelt koncentreret, bliver gjort svagt sur i varmen med 5 n saltsyre og bliver afkølet og frasuget (J.Org.Chem. 2, 396 (1944)), hvorved der fremkommer en N-acyl-2-aminobenzoesyre. Denne kan derpå i nærværelse af den 5 til 10 gange molære mængde af carboxylsyreanhydrid som vandfjernende middel, f. eks. eddikesyreanhydrid, cycliseres ved omrøring, eventuelt under afdestillation af den opståede eddikesyre, til den ønskede 4H-3,1-benzoxazin ved en temperatur mellem 30 og 150 °C. Med henblik på oparbejdelsen fjerner

man herved overskydende vandfjernende middel under reduceret tryk og omkrystalliserer eventuelt med henblik på rensning. I stedet for anthranilsyren kan man også bringe carboxylsyrehalogenidet til at foreligge.

5

Hvis man anvender dicyclohexylcarbodiimid eller thionylchlorid som vandfjernende middel, lader cycliseringen sig gennemføre med den 1 til 4 gange molære mængde.

- 10 4H-3,1-benzoxaziner med formel I, i hvilke R^2 betyder en med halogenalkenyloxy substitueret phenylgruppe, fremstilles hensigtsmæssigt ved omsætning mellem halogenalkenyloxy-substituerede benzoesyre i de tilsvarende syrechlorider (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, bind 8, side
15 463 ff, 4. oplag, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1952), der derpå på kendt måde omdannes til de tilsvarende amider med eventuelt substituerede anthranilsyre med formel I. Disse sidste kan derpå ved ringslutning overføres til substituerede 2-phenyl-3,1-benzoxazin-4-oner, i nærværelse af
20 vandfraspaltende midler.

- Til isolation af 4H-3,1-benzoxazinderivaterne med formel I fra reaktionsblandingen kan man behandle disse med vand, fortyndet alkali eller fortyndet syre til separation af bi-
25 produkter, såsom ikke omsat anthranilsyre, syrechlorid eller basehydrochlorid, tørre og derpå koncentrere. Eventuelt kan slutprodukterne også renses ved omkrystallisation eller chromatografi.

- 30 Fremstillingen af carboxylsyrehalogeniderne med formel III lader sig eksempelvis forklare med 3-(1',2'-dichlorvinyloxy)-benzoylchlorid:

- a) 185 dele trichlorethylen indføres i en suspension af
35 180 dele 3-hydroxybenzoesyremethylester-natriumsalt i 200 dele ethylenglycolmonoethylether i en autoklav og holdes under omrøring i 2 timer ved 150°C . Efter aftrækningen af

opløsningsmidlet under reduceret tryk optages den viskose remanens i 300 dele methylenchlorid, filtreres med aktivt carbon og chromatograferes over neutralt aluminiumoxid. Efter fjernelsen af methylenchloridet under reduceret tryk
5 destilleres remanensen over en Vigreux-kolonne ved 125 - 131° C/0,6 mbar, hvorved 3-(1',2'-dichlorvinyloxy)-benzoesyremethylester med $n_D^{25} = 1,5419$ fremkommer.

b) 30 dele af den før angivne ester omrøres i en opløsning af 7,2 dele kaliumhydroxid i 100 dele vand og 9 dele ethanol i 2 timer under tilbagesvaling. Derpå ekstraherer man reaktionsblandingen en gang med 50 dele ether, der røres ind i 70 volumendele iskold, 12% saltsyre, der frasuges og der vaskes med vand. Efter tørringen fremkommer der
15 24 dele 3-(1',2'-dichlorvinyloxy)-benzoesyre med smp. 137 - 141° C.

c) 81,6 dele 3-(1',2'-dichlorvinyloxy)-benzoesyre i 620 dele 1,2-dichlorethan blandes med 48 dele thionylchlorid og en dråbe pyridin og holdes i omrøring i 3 timer under tilbagesvaling. Efter koncentreringen under reduceret tryk isolerer man 85 dele 3-(1',2'-dichlorvinyloxy)-benzoylchlorid med smp. 50-54° C.

25 De følgende eksempler forklarer fremstillingen af 4H-3,1-benzoxazinderivaterne ifølge opfindelsen med formel I. Vægtdele forholder sig til volumendele som kg til l.

EKSEMPEL 1

30

Fremstilling af 2-(3'-trifluormethylphenyl)-5-chlor-4H-3,1-benzoxazin-4-on

a) 23 dele 3-trifluormethylbenzoylfluorid og 12,2 dele triethylamin indføres via to tilføringer samtidigt ved 20 til
35 25° C til en opløsning af 20,6 dele 6-chloranthranilsyre i 310 dele 1,2-dichlorethan, og der efterrøres i 10 minutter.

Derpå ekstraherer man reaktionsblandingen en gang med 70 volumendele 1 n saltsyre, hvorved der udfældes et farveløst bundfald. Dette opløses i eddikesyre, den organiske fase bliver endnu engang vasket med 1 n saltsyre og med vand, 5 tørres over magnesiumsulfat og koncentrerer; herved fremkommer der 32 dele N-3'-trifluormethylbenzoyl-6-chloranthranilsyre med smp. 217 - 219° C. På samme måde går man frem med den før fremkomne 1,2-dichlorethanfase, hvorved der endnu en gang fremkommer 7 dele af det samme produkt 10 med et smeltepunkt på 210 - 218° C.

b) 25 dele N-3'-trifluormethylbenzoyl-6-chloranthranilsyre omrøres i 250 dele eddikesyreanhydrid i 2,5 timer under tilbagesvaling. Efter koncentreringsen under reduceret tryk 15 optages remanensen i methylenchlorid, vaskes to gange, hver gang med 100 volumendele 0,5 n natronlud og med vand, og tørres. Derpå chromatograferes opløsningen over neutralt aluminiumoxid, hvorved der fremkommer 23 dele 2-(3'-trifluormethylphenyl)-5-chlor-4H-3,1-benzoxazin-4-on med smp. 20 116 - 120° C.

Udbytte: 97 % af teoretisk mængde.

EKSEMPEL 2

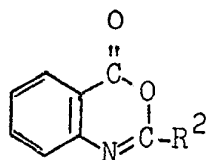
25

Fremstilling af 2-(3'-trifluormethylphenyl)-5-fluor-4H-3,1-benzoxazin-4-on

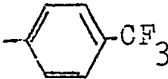
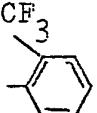
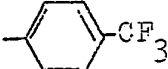
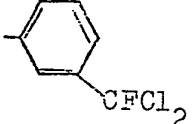
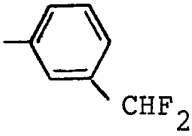
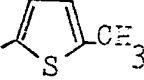
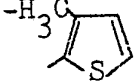
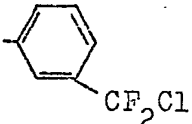
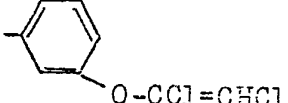
a) 23 dele 3-trifluormethylbenzoylfluorid og 15,3 g dimethylcyclohexylamin indføres samtidigt over to tilføringer 30 ved 25 til 30° C i en opløsning af 18,6 dele 6-fluoranthranilsyre i 350 dele eddikeester. Reaktionsblandingen efterrøres i 30 minutter, og den ekstraheres en gang med 1 n saltsyre og med vand. Efter tørringen og koncentreringsen fremkommer der 38 dele N-3'-trifluormethylbenzoyl-6-fluor-anthra- 35 nilsyre med smp. 183 - 185° C; udbytte: 97 % af teoretisk mængde.

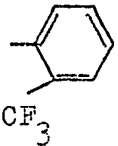
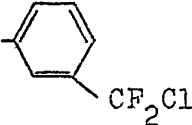
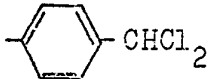
b) 25 dele thionylchlorid tilsættes ved stuetemperatur til en suspension af 23 dele N-3'-trifluormethylbenzoyl-6-fluor-anthranilsyre i 150 dele 1,2-dichlorethan, og derpå omrøres i 1 time under tilbagesvaling. Derpå koncentrerer reaktions-
5 blandingen, den optages i methylenchlorid, og den ekstrahe-
res en gang med vand og to gange med 100 volumendele 0,5 n
natronlud hver gang. Efter tørringen, koncentrereringen, fra-
sugningen og vaskningen med lidt cyclohexan isolerer man
10 20 dele 2-(3'-trifluormethylphenyl)-5-fluor-4H-3,1-benzoxa-
zin-4-on med smp. 115 - 121⁰ C; udbytte: 92 % af teoretisk
mængde.

I henhold til tilsvarende metoder kan man fremstille føl-
gende 4H-3,1-benzoxazinderivater med formel I:



nr.	R ²	Smp. [°C]
4		106-108
5		92-95
14		109-112
33		155-157
34		117-120
38		160-163

nr.	R ¹	R ²	Smp. [°C]
50	Cl		148-150
51	Cl		106-108
52	F		136-139
61	Cl		138-140
64	Cl		117-119
66	Cl		176-178
67	Cl		189-192
68	Cl		155-158
69	F		183-186
73	Cl		96-100
75	Cl		119-123

nr.	R ¹	R ²	Smp. [°C]
80	F		94-98
87	F		129-133
88	Cl		180-183

De aktive stoffer ifølge opfindelsen kan f.eks. anvendes i form af direkte udsprøjtelige opløsninger, pulvere, suspensioner, også højprocentige vandige, olieagtige eller andre suspensioner eller dispersioner, emulsioner, olie-
5 dispersioner, pastaer, pudringsmidler, udstrøningsmidler eller granulater ved udsprøjtning, tågedannelse, forstøvning, udstrøning eller udhældning. Anvendelsesformerne retter sig helt efter anvendelsesformålene; de skal i hvert fald sikre den finest mulige fordeling af de aktive
10 stoffer ifølge opfindelsen.

Til fremstilling af direkte udsprøjtelige opløsninger, emulsioner, pastaer eller oliedispersioner kommer mineraloliefraktioner med middelhøjt til højt kogepunkt, såsom petroleum eller dieselolie, desuden kultjæreolie, samt olier af
15 vegetabilsk eller animalsk opfindelse, alifatiske, cykliske og aromatiske carbonhydrider, f.eks. benzen, toluen, xylen, paraffin, tetrahydronaphthalen, alkylerede naphthalener eller disses derivater, f.eks. methanol, ethanol, propanol, butanol, chloroform, tetrachlorkulstof, cyclohexanol, cyclohexanon, chlorbenzen, isophoron, stærkt polære opløsningsmidler, såsom f.eks. dimethylformamid, dimethylsulfoxid,
20 N-methylpyrrolidon og vand, i betragtning.

Vandige anvendelsesformer kan fremstilles af emulsionskoncentraterne, pastaerne eller befugtelige pulvere (sprøjtepulvere, oliedispersioner) ved tilsætning af vand. Til
25 fremstilling af emulsioner, pastaer eller oliedispersioner kan man i vand homogenisere stofferne som sådanne eller stofferne opløst i en olie eller et opløsningsmiddel, ved hjælp af befugtnings-, adhæsions-, dispergerings- eller
30 emulgeringsmiddel. Men man kan også fremstille koncentrater, der består af aktivt stof, befugtnings-, adhæsions-, dispergerings- eller emulgeringsmiddel og eventuelt opløsningsmiddel eller olie, og som er velegnet til fortynding med vand.

- Som overfladeaktive stoffer kommer alkalimetall-, jordalkalimetall-, ammoniumsalte af ligningsulfonsyre, naphthalensulfonsyre, phenolsulfonsyre, alkylarylsulfonater, alkylsulfater, alkylsulfonater, alkalimetall- og jordalkalimetalsalte af dibutylnaphthalensulfonsyre, laurylethersulfat, fedtalkoholsulfater, fedtsure alkalimetall- og jordalkalimetalsalte, salte af sulfaterede hexadecanoler, heptadecanoler, octadecanoler, salte af sulfateret fedtalkoholglycolether, kondensationsprodukter af sulfoneret naphthalen og naphthalenderivater med formaldehyd, kondensationsprodukter af naphthalen eller naphthalensulfonsyrer med phenol og formaldehyd, polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyleret isooctylphenyl, octylphenyl, nonylphenol, alkylphenolpolyglycolether, tributylphenylpolyglycolether, alkylarylpolyletheralkoholer, isotridecylalkohol, fedtalkoholethylenoxid-kondensater, ethoxyleret ricinusolie, polyoxypropylen, laurylalkoholpolyglycoletheracetal, sorbitester, lignin, sulfittaffaldslud og methylcellulose i betragtning.
- 20 Pulvere, udstrønings- og pudringsmidler kan fremstilles ved blanding eller fælles formaling af de aktive stoffer med et fast bærestof.
- 25 Granulater, f.eks. omhyllings-, imprægnerings- og homogengranulater, kan fremstilles ved binding af de aktive stoffer til faste bærestoffer. Faste bærestoffer er mineraljorder, såsom silicagel, kiselhydrer, kiselgeler, silicater, talkum, kaolin, attaler, kalksten, kalk, kridt, bolus, løss, ler, dolomit, diatomejord, calcium- og magnesiumsulfat, magnesiumoxid, formalede formstoffer, gødningsmidler, såsom
- 30 f.eks. ammoniumsulfat, ammoniumphosphat, ammoniumnitrat, urinstoffer og vegetabiliske produkter, såsom kornmel, træbark-, træ- og nøddeskallmel, cellulosepulver og andre faste bærestoffer.

Formuleringerne indeholder mellem 0,1 og 95 vægt-%, fortrinsvis mellem 0,5 og 90 vægt-%, aktivt stof.

Eksempler på formuleringer er:

5 I. Man blander 90 vægtdele af forbindelsen i henhold til eksempel 1 med 10 vægtdele N-methyl- α -pyrrolidon og opnår en opløsning, der er velegnet til anvendelse i form af meget små dråber.

10 II. 20 vægtdele af forbindelsen i henhold til eksempel 2 opløses i en blanding, der består af 80 vægtdele xylen, 10 vægtdele af tillejningsproduktet af 8 til 10 mol ethylenoxid til 1 mol oliesyre-N-monoethanolamid, 5 vægtdele calciumsolt af dodecyl-benzensulfonsyre og 5 vægtdele af tillejningsproduktet af 40 mol ethylenoxid til 1 mol ricinusolie. Ved udhældning og fin fordeling af opløsningen i 100 000
15 vægtdele vand opnår man en vandig dispersion, der indeholder 0,02 vægt-% af det aktive stof.

20 III. 20 vægtdele af forbindelsen nr. 14 opløses i en blanding, der består af 40 vægtdele cyclohexanon, 30 vægtdele isobutanol, 20 vægtdele af tillejningsproduktet af 7 mol ethylenoxid til 1 mol isooctylphenol og 10 vægtdele af tillejningsproduktet af 40 mol ethylenoxid til 1 mol ricinusolie. Ved indhældning og fin fordeling af opløsningen i 100 000 vægtdele vand opnår man en vandig dispersion, der indeholder 0,02 vægt-% aktivt stof.

25 IV. 20 vægtdele af forbindelsen nr. 33 opløses i en blanding, der består af 25 vægtdele cyclohexanol, 65 vægtdele af en mineraloliefraktion med kogepunkt 210 til 280° C og 10 vægtdele af tillejningsproduktet af 40 mol ethylenoxid til 1 mol ricinusolie. Ved indhældning og fin fordeling af
30 opløsningen i 100 000 vægtdele vand opnår man en vandig dispersion, der indeholder 0,02 vægt-% af det aktive stof.

V. 20 vægtdele af forbindelsen nr. 69 blandes godt med 3 vægtdele af natriumsaltet af diisobutyl-naphthalen- α -sulfonsyre, 17 vægtdele af natriumsaltet af en ligninsulfonsyre fra en sulfitaffaldslud og 60 vægtdele pulverformig kiselsyre og formales i en hammermølle. Ved fin fordeling af blandingen i 20 000 vægtdele vand opnår man en sprøjtevæske, der indeholder 0,1 vægt-% af det aktive stof.

VI. 30 vægtdele af forbindelsen nr. 66 blandes grundigt med en blanding af 92 vægtdele pulverformig kiselsyre og 8 vægtdele paraffinolie, der var sprøjtet på overfladen af denne kiselsyre. På denne måde opnår man et præparat af det aktive stof med god adhæsionsevne.

Applikationen af de aktive stoffer eller af midlerne kan foregå før eller efter spiringen. Derved kan midlerne påføres på voksestedet, før de uønskede planter er spiret op af frøet eller er fremdrevne af vegetative plantedele, eller de påføres på bladene af de uønskede planter og kulturplanterne. Fortrinsvis udbringes de nye aktive stoffer efter spiringen af de uønskede planter, samt på kulturflader og på uopdyrket land. Hvis de aktive stoffer er mindre forligelige med kulturplanten, kan man også anvende udbringningsteknikker, hvor de herbicide midler ved hjælp af sprøjteapparater sprøjtes på en sådan måde, at bladene af de følsomme kulturplanter så vidt muligt ikke rammes, mens de aktive stoffer rammer bladene af derunder voksende, uønskede planter eller den udækkede jordoverflade (post-directed, lay-by).

Den anvendte mængde af de aktive stoffer andrager i afhængighed af årstiden og vækststadiet mellem 0,1 og 15 kg/ha og derover, hvorved de højere doser især er velegnet til total bekæmpelse af vegetationer.

Indflydelsen af forskellige repræsentanter for 4H-3,1-benzoxazinderivaterne ifølge opfindelsen på væksten af uønskede planter i sammenligning med kendte, aktive stoffer påvises ved drivhusforsøg:

5 Som kulturbeholdere tjente formstofurtepotter med et indhold på 300 cm³ og lerholdigt sand med ca. 1,5% humus som substrat. Frøene af forsøgsplanterne svarende til tabel 1 bredsåedes, separat efter arter, eller man anvendte forspirede ungplanter eller stiklinger eller forspirede knolde af *Cyperus esculentus*.
10

Generelt fremdrev man planterne med henblik på behandling efter spiring indtil en højde af 3 til 10 cm, og derpå behandlede man. De aktive stoffer sprøjtedes på skuddelene af planterne og den ikke fuldstændigt af planter dækkede jordoverflade, suspenderet eller emulgeret i vand som fordelingsmedium, ved hjælp af fint fordelende dyser. Forsøgsurtepotterne opstilledes derpå i forskellige temperaturområder i drivhusanlæggene, hvorved man for termofile arter foretrækker mellem 20 og 30° C og for sådanne, der foretrækker et moderat klima, foretrækker mellem 10 og 20°C.
15
20 Forsøgsperioden strakte sig over 2 til 4 uger. I dette tidsrum plejede man planterne og deres reaktion på de enkelte, aktive stoffer blev evalueret. Bedømmelsen af forsøgene foretoges i henhold til en skala på 0 til 100. Der ved betyder 0 ingen beskadigelse og 100 betyder fuldstændigt drab, i det mindste af de overjordiske skuddele.
25

Som sammenligningsmiddel undersøgte man de kendte aktive stoffer 2-(3'-trifluormethyl-phenyl)-4H-3,1-benzoxazin-4-on (V₁; US-PS 3 970 652) og 3-isopropyl-2,1,3-benzothiadiazin-4-on-2,2-dioxid (V₂; DE-PS 15 42 836).
30

I tabellerne anvendes betegnelsen "a.S." som en forkortelse for "aktivt stof".

Tabel 1 - Liste over plantenavne

Botanisk navn	Forkortelse i tabel
Amaranthus retroflexus	Amar. retrofl.
Desmodium tortuosum	Desmod. tort.
Euphorbia geniculata	Euph. genic.
Matricaria spp.	Matric. spp.
Mercurialis annua	Mercur. annua
Triticum aestivum	Tritic. aest.
Zea mays	-
Solanum nigrum	
Chenopodium album	

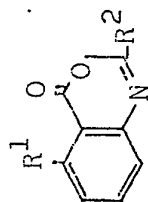
Tabel 2 - Selektiv herbicid virkning af 4H-3,1-benzoxazinderivater i cerealier ved anvendelse efter spiring i drivhus.

Aktivt stof	Anvendt mængde (kg a.S./ha)	Forsøgsplanter og beskadigelse (%)				
		Tritic aest.	Zea mays	Amar. retrofl.	Desmod. tort.	Mercur. annua
fra eks. 1	0,25	0	0	-	80	100
fra eks. 2	0,5	0	0	85	100	100
	0,25	0	2	-	68	100
	0,5	0	8	50	100	100
V ₁	0,25	0	0	-	8	68
	0,5	0	0	11	8	80
V ₂	0,25	0	0	-	0	5
	0,5	0	0	22	0	5

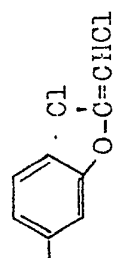
0 = ingen beskadigelse

100 = planter døde

Tabel 3 - Selektiv herbicid aktivitet af 4H-3,l-benzoxazinderivater ved anvendelse efter spiring i drivhus



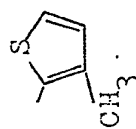
Aktivt stof nr.	R ¹ R ²	Anvendt mængde (kg a.S./ha)	Forsøgsplanter og beskadigelse (%) Triticum aestivum Chenopodium album
-----------------	-------------------------------	-----------------------------	--



14

0

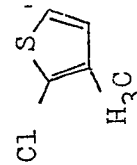
100



34

0

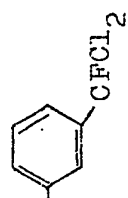
98



68

0

98

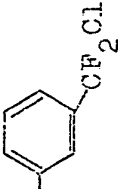
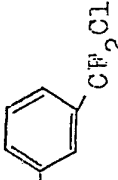
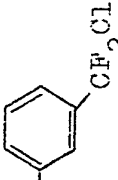


61

0

100

Tabel 3 - (fortsat)

Aktivt stof nr.	R ¹ R ²		Anvendt mængde (kg a.S./ha)	Forsøgsplanter og beskadigelse (%)	
				Triticum aestivum	Chenopodium album
69	F		0,5	0	100
4	H		0,5	0	98
73	Cl		0,5	0	98
87	F		0,5	0	90

Tabel 4 - 4H-3,1-benzoxazinderivater til bekæmpelse af bredbladet ukrudt i majs-
og kornkulturer ved anvendelse efter spiring i drivhus

nr.	R^1	R^2	Anvendt mængde (kg a.S./ha)	Forsøgsplanter og beskadigelse (%)		
				Triticum aestivum	Zea mays	Desmodium tortuosum Solanum nigrum

52	F		0,5	0	5	100	100
50	Cl		0,5	0	0	100	100
5	H		0,5	0	-	-	100
73	Cl		0,5	0	0	100	-
87	F		0,5	0	0	100	-

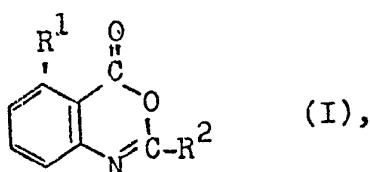
I betragtning af den gode forligelighed af de aktive stoffer og mangesidigheden af applikationsmetoderne kan forbindelserne ifølge opfindelsen eller midler, der indeholder disse, udover til de i tabel 1 anførte nytteplanter også anvendes til et yderligere stort antal kulturplanter til fjernelse af uønskede planter.

Til udfladning af virkningsspektret og til opnåelse af synergistiske effekter kan 4H-3,1-benzoxazinderivaterne med formel I både udbringes som sådanne og blandet sammen med talrige repræsentanter for andre herbicide eller vækstregulerende grupper af aktive stoffer. Eksempler på blandingspartnere er diaziner, benzothiadiazinoner, 2,6-dinitroaniliner, N-phenylcarbamat, thiolcarbamat, halogencarboxylsyrer, triaziner, amider, urinstoffer, diphenylether, triazinoner, uraciler, benzofuran-derivater, cyclohexan-1,3-dionderivater og andre.

Det er også nyttigt, at man udbringer forbindelserne ifølge opfindelsen alene eller i kombination med andre herbicider sammenblandet med yderligere plantebeskyttelsesmidler, f.eks. med midler til bekæmpelse af skadelige organismer eller phytopatogene svampe eller bakterier. Af interesse er desuden blandbarheden med mineralsaltopløsninger, der anvendes til ophævelse af ernærings- eller sporgrundstofmangel. Til aktivering af den herbicide virkning kan man også tilsætte befugtnings- og adhæsionsmidler samt ikke-phytogene olier og oliekoncentrater.

P a t e n t k r a v :

1. 4H-3,1-benzoxazinderivater, k e n d e t e g n e t
ved, at de har formel I



hvor R^1 er hydrogen eller halogen og R^2 er en med halogen-
alkenyl eller halogenalkenyloxy med indtil 3 carbonatomer
én gang eller to gange substitueret phenylgruppe, hvorved
substituenterne kan være ens eller forskellige, en med
chlor, methyl eller trifluormethyl substitueret thienyl-
gruppe, en med en halogenalkylgruppe med indtil 3 carbon-
atomer, med undtagelse af trifluormethylgruppen, eller
med trifluoracetylgruppen én gang substitueret phenyl-
gruppe, eller i det tilfælde, at R^1 er halogen, en thienyl-
gruppe eller en én gang eller to gange med halogenalkyl
med indtil 3 carbonatomer substitueret phenylgruppe,
hvorved substituenterne kan være ens eller forskellige.

2. 4H-3,1-benzoxazinderivater med formel I ifølge krav
1, k e n d e t e g n e t ved, at R^1 betyder hydrogen
og R^2 en én gang med halogenalkyl eller halogenalkenyl
med indtil 3 carbonatomer, med undtagelse af trifluorme-
thylgruppen, substitueret phenylgruppe.

3. 4H-3,1-benzoxazinderivater med formel I ifølge krav
1, k e n d e t e g n e t ved, at R^1 er halogen og R^2
er en med halogenalkyl med indtil 3 carbonatomer én
gang substitueret phenylgruppe.

4. 5-chlor-2-(3'-trifluormethyl-phenyl)-4H-3,1-benzoxazin-4-on.
- 5 5. 5-fluor-2-(3'-trifluormethyl-phenyl)-4H-3,1-benzoxazin-4-on.
6. Herbicid, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder indifferente additiver og et 4H-3,1-benzoxazinderivat
10 med formel I ifølge krav 1.
7. Fremgangsmåde til bekæmpelse af uønskede planter, k e n d e t e g n e t ved, at man påfører et herbicid, der indeholder mindst et 4H-3,1-benzoxazinderivat med
15 formel I i henhold til krav 1, på planterne eller deres voksested.

Fremdragne publikationer:
