



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7904242**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het bereiden van een pyridyloxyfenoxo onverzadigd derivaat en de toepassing hiervan in een herbicidale samenstelling.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>: C07D213/64, A01N43/40.
- ⑦1 Aanvrager: Kumiai Chemical Industry Co., Ltd. te Tokio.
- ⑦4 Gem.: Ir. F.X. Noz c.s.  
Algemeen Octrooibureau  
Boschdijk 155  
5612 HB Eindhoven.

- ②1 Aanvraag Nr. 7904242.
- ②2 Ingediend 30 mei 1979.
- ③2 Voorrang vanaf 14 juli 1978, 15 juli 1978, 14 oktober 1978.
- ③3 Land van voorrang: Japan (JP).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 85722/78 , 86424/78 , 126592/78
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 16 januari 1980.

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

Aanvrager: Kumiai Chemical Industry Co. Ltd., Tokyo, Japan.

Korte aanduiding: Werkwijze voor het bereiden van een pyridyloxyfenoxy onverzadigd derivaat en de toepassing hiervan in een herbicidale samenstelling.

5 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van een pyridyloxyfenoxy onverzadigd derivaat. De uitvinding heeft verder betrekking op de toepassing van dit derivaat in een herbicidale samenstelling en op de aldus bereide pyridyloxyfenoxyderivaten en op de verkregen herbicidale samenstellingen.

10 De werkwijze volgens de uitvinding voor het bereiden van een pyridyloxyfenoxy onverzadigd derivaat wordt hierdoor gekenmerkt dat het derivaat met formule 1, aangegeven op het formuleblad, waarbij Z voorstelt  $-CH_2OH$ ,  $COOR$  of  $-COSR'$  en R een waterstofatoom, organisch of anorganisch zout, alkyl, haloalkyl, alkenyl, alkynyl, fenyl, halofenyl, alkylfenyl, benzyl, alkoxyalkyleenoxyalkyl, pyridylmethyl of alkoxyalkylgroep voorstelt en R' een alkylgroep is, wordt bereid door een onverzadigd halide met formule 2, waarbij Z' de betekenis heeft van Z of een groep die omgezet kan worden tot Z, en Hal een halogeenatoom voorstelt, in reactie te brengen met een pyridyloxyfenol met formule 3, aangegeven op het formuleblad, in aanwezigheid van een waterstofhalide onttrekkend middel zoals een base, bij een temperatuur van  $0-150^{\circ}C$  en  
20 desgewenst Z' omgezet wordt tot Z door een verestering, een hydrogenering, neutralisatie of een amidering.

De uitvinding heeft ook betrekking op de herbicidale samenstellingen die de verbinding met formule 1 als actieve component bevatten.

25 Zeer recent zijn een aantal herbiciden voorgesteld en toegepast ter vermindering van het werk dat in de landbouw anders moet worden uitgevoerd. Zodoende zijn een aantal problemen bewerkstelligd door de herbicidale invloeden en de veiligheid van toepassing van de herbiciden heeft een rol gespeeld bij de praktische toepassing hiervan.

30 Daarom is gezocht naar verbeterde herbiciden die geen nadelige invloed hebben op de gewenste planten en een effectieve werking hebben op het schadelijke onkruid bij toepassing van de actieve component in een kleine dosering en significant veilig zijn zonder dat milieuverontreiniging ontstaat.

De ontwikkelde pyridyloxyfenoxy onverzadigde derivaten zijn geschikt gebleken zla herbiciden en van deze derivaten zijn de herbicidale invloeden onderzocht.

7904242

De nieuwe pyridyloxyfenoxxy onverzadigde derivaten met formule 1, volgens de uitvinding hebben een zeer goede herbicidale activiteit ten opzichte van schadelijk onkruid zoals barnyard-gras, crab-gras en Johnson-gras in vergelijking met verbindingen zoals beschreven in de Japanse octrooiaanvraag 131540/1977 zoals  $\alpha$ -[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxxy] valeriaanzuurderivaten met name de methyl en isopropylesters of het natriumzout en zoals beschreven in de Japanse octrooiaanvragen 48432/1976 en 87173/1977 zoals  $\alpha$ -[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxxy]propionzuurderivaten zoals de methyl- en ethylesters of de ammonium- en natriumzouten.

De nieuwe verbindingen volgens de uitvinding hebben ook een superieure herbicidale activiteit in vergelijking met butoxyethyl  $\alpha$ -[4-(3,5,6-trichloorpyrid-2-yloxy)fenoxxy]propionaat zoals weergegeven in de Japanse octrooiaanvraag 15382/1978.

De nieuwe verbindingen volgens de uitvinding hebben een betere restactiviteit in de grond bij een behandeling van de grond en hebben een voortreffelijke invloed zoals een lange onderdrukking van onkruid in een later stadium. Een lange onderdrukking van het herstel ten opzichte van een onvolledige onderdrukking van onkruid in een bladbehandeling, controle op de groei van gegroeid onkruid en een voortreffelijke stabiliteit ten opzichte van verschillende factoren voor het variëren van de activiteit die veroorzaakt wordt door de regenval, atmosferisch vocht en hoge temperatuur waarbij een stabiele activiteit wordt bewerkstelligd.

De nieuwe verbindingen volgens de uitvinding hebben een methylgroep op de  $\gamma$ -plaats van de pyridyloxyfenoxxyisobutonylverbindingen, waarbij de speciale herbicidale invloed met name de significante herbicidale invloed ten opzichte van schadelijk onkruid zoals Johnson-gras, vossesstaart, barnyard-gras en hoogkrabgras verbeterd kan worden.

De nieuwe verbindingen volgens de uitvinding hebben een significante selectiviteit zonder fytotoxiciteit ten opzichte van breedbladerige planten zoals radijs, sojaboon, adzukibonen, aardnoten, katoen, vlas, bieten, suikerbieten, aardappelen, colza, zoete aardappel, komkommer, olijf, Chinese kool, sla, tomaat, eiplant, radijs, ui, watermeloen, aardbei, pimento, zonnebloem, thee, koffie, rubber, pepermuntplant, hop en tabakplanten, maar volledige controlemogelijkheid op schadelijk onkruid.

De nieuwe verbindingen volgens de uitvinding kunnen worden toegediend als herbiciden volgens gewenste methodes in elk seizoen zoals een behandeling

790 42 42

van de grond en een bladerbehandeling in een behandeling die uitgevoerd kan worden voor en na het ontkiemen van de bladeren.

Met name te noemen schadelijke onkruidsoorten die op effectieve wijze geregeld kunnen worden door herbiciden volgens de uitvinding zijn:

5 johnson-gras, eendegras, para-gras, "southern sandbar", vingergras, bermudagrass, ranonkelgras, groot wild appel-gras, wilde appel-gras, gras van boerenerf, rimboe-rijst, kattestaartgras, ganzegras, "cogon"-gras, kreukgras, zuidelijk gesneden gras, "bearded splangle top", rode "splangle top", Mexicaanse "splangle top", bruin "top panicum", zure paspalum, water-paspalum, jong gras, 10 "raoul"-gras, groene vossesstaart, borstelige vossesstaart, gele vossesstaart.

De nieuwe verbindingen volgens de uitvinding hebben een lage dampspanning en geen fytotoxische invloed op de groei van grasachtige planten zoals tarwe, gerst, haver en rogge .

15 De pyridyloxyfenoxy onverzadigde derivaten met formule 1 kunnen worden bereid door het uitvoeren van de hieronder vermelde werkwijzen.

De pyridyloxyfenoxy onverzadigde derivaten met formule 1, waarbij Z 20 dezelfde betekenis heeft als hierboven is aangegeven, kunnen worden bereid door een onverzadigd halide met formule 2, in reactie te brengen met een pyridyloxyfenol met formule 3, aangegeven op het formuleblad, in aanwezigheid van een base bij een temperatuur van 0-150°C gedurende 1-20 uren en desgewenst Z' om te zetten in Z. De betekenis van Z' en Z en Hal zijn dezelfde als hierboven is aangegeven. In de formules omvatten de groepen die omzetbaar zijn tot Z cyano, haalgeen en andere functionele groepen.

25 Geschikte basen omvatten alkalimetaalhydroxyden zoals natriumhydroxyde of kaliumhydroxyde, alkalimetaalcarbonaten zoals natriumcarbonaat, kaliumcarbonaat, natriumbicarbonaat, alcoholaten zoals natriummethylaate en tertiaire amines zoals triethylamine, dimethylaniline of pyridine.

30 Geschikte reactiemediën omvatten water, aceton, methylethylketon, methanol, isopropanol, butanol, dimethylformamide, dimethylsulfoxyde, tetrahydrofuran, benzeen, toluen, xyleen, chloorbenzeen, chloroform, tetrachloorkoolstof, dichloorethaan en dergelijke.

De verkregen verbinding kan worden omgezet tot een gewenst pyridyloxyfenoxy onverzadigde derivaat door het volgen van de volgende werkwijze.

35 De gewenste verbinding van de pyridyloxyfenoxy onverzadigde derivaten met formule 1, aangegeven op het formuleblad, kan worden verkregen door een

directe reactie van een pyridyloxyfenol met formule 10, weergegeven op het formuleblad, met een halopenteenverbinding of een halopentenolverbinding met formule Hal-CHCH=CHZ



5 in aanwezigheid van base in een geschikt oplosmiddel bij een temperatuur van 0-150°C gedurende 1-20 uren.

De gewenste verbindingen van de pyridyloxyfenoxy onverzadigde zuur-esters met formule 11, aangegeven op het formuleblad, kunnen worden bereid door een reactie te bewerkstelligen tussen de pyridyloxyfenol met formule 10, aangegeven op het formuleblad, met een halopenteenzuur ter bereiding van een pyridyloxyfenoxy onverzadigd zuur met formule 4, aangegeven op het formuleblad, en vervolgens de corresponderende verbinding met formule ROH in reactie te brengen met het pyridyloxyfenoxy onverzadigde zuur met formule 4 of het zuurhalide met formule 9, aangegeven op het formuleblad, in een geschikt oplosmiddel, of  
10 zonder oplosmiddel bij een temperatuur van 0-150°C gedurende 1-20 uren.  
15

Het pyridyloxyfenoxy onverzadigd zuurhalide met formule 9 kan makkelijk worden verkregen door een halógeneringsmiddel zoals thionylchloride en fosfortrihaliden in reactie te brengen met het pyridyloxyfenoxy onverzadigde zuur met formule 4, aangegeven op het formuleblad.

20 De gewenste verbindingen van de esters van het pyridyloxyfenoxy onverzadigde zuur met formule 12, kunnen ook worden verkregen door de pyridyloxyfenoxy onverzadigde zuren met formule 4 of het zuurhalide hiervan met formule 9 in reactie te brengen met het corresponderende mercaptan in aanwezigheid van een base als waterstofhalide ontrekkend middel in een geschikt inert oplosmiddel of zonder oplosmiddel bij een temperatuur van -10 tot 150°C gedurende 1-20  
25 uren.

De gewenste verbindingen van de pyridyloxyfenoxypentenolen met formule 13, aangegeven op het formuleblad, kunnen worden bereid door het hydrogeneren van het pyridyloxyfenoxy onverzadigde zuur met formule 4 of het zuurhalide hiervan met formule 9 of de ester hiervan, met een reductiemiddel zoals natriumboriumhydride en lithiaaluminiumhydride in een geschikt inert oplosmiddel bij een temperatuur tussen -20°C en 100°C gedurende 1-20 uren.  
30

De gewenste verbindingen kunnen ook worden bereid door de reactie te bewerkstelligen tussen het pyridyloxyfenol met formule 3, met het onverzadigde halide met formule 2 en indien noodzakelijk het produkt om te zetten tot de  
35

790 42 42

gewenste verbinding.

Hieronder worden ook enkele werkwijzen aangegeven voor het omzetten van het produkt dat verkregen is door de hoofd-reactie.

5 a) De pyridyloxyfenoxy onverzadigde derivaten met formule 1, aangegeven op het formuleblad, kunnen worden bereid door een pyridyloxyfenoxy onverzadigd  
10 zuur met formule 4, aangegeven op het formuleblad, te doen reageren met een verbinding met formule ROH, waarbij R dezelfde betekenis heeft als boven is aangegeven, in aanwezigheid van een katalysator zoals een aromatisch sulfon-  
15 zuur met name benzeensulfonzuur, tolueensulfonzuur of  $\beta$ -naphthaleensulfonzuur, een watervrij sulfaat zoals watervrij kopersulfaat of watervrij ijzersulfaat, fosforoxychloride, fosforzuuranhydride, boriumtrifluoride of een zure ionen-  
20 wisselaar bij een temperatuur van 20-150°C of onder koken bij terugvloeiokoeling gedurende 1-20 uren.

15 b) De pyridyloxyfenoxy onverzadigde derivaten met formule 1, aangegeven op het formuleblad, kunnen worden bereid door een reactie tussen een pyridyl-  
oxyfenoxy onverzadigd zuur met formule 4, aangegeven op het formuleblad, met een base zoals alkalimetaalhydroxyde, aardalkalimetaalhydroxyde en organische  
20 basen met name amines en aminoverbindingen in een reactiemedium bij een temperatuur van 0-100°C gedurende 0,5-10 uren.

20 c) het pyridyloxyfenoxy onverzadigd derivaat met formule 1, aangegeven op het formuleblad, kan worden bereid door een reactie tussen het pyridylfenoxy-  
pentenoylhalide met formule 5, aangegeven op het formuleblad, met een verbinding met formule ROH, R'SH, waarbij R en R' dezelfde betekenis hebben als bo-  
25 ven is aangegeven, in aanwezigheid van een waterstofhalide onttrekkend middel zoals een base, in een reactiemedium of overmaat van de verbinding met formule ROH of zonder een reactiemedium bij een temperatuur tussen -10°C en 150°C ge-  
30 durende 1-20 uren.

30 Geschikte waterstofhalide onttrekkende middelen op basis van anorganische of organische basen zijn alkalimetaalhydroxyden met name natriumhydroxyde of kaliumhydroxyde, alkalimetaalcarbonaten zoals natriumcarbonaat, kaliumcarbonaat, of natriumbicarbonaat, alcoholaten zoals natriumethylaat en tertiaire amines zoals triethylamine, dimethylaniline en pyridine.

35 Geschikte reactiemedia omvatten aceton, methylethylketon, dimethylformamide, dimethylsulfoxyde, tetrahydrofuran, benzeen, tolueen, xyleen, chloorbenzeen, chloroform, tetrachloorkoolstof en dichloorethaan.

Het pyridyloxyfenoxypenteenhalide met formule 5, aangegeven op het formuleblad, kan worden bereid door een reactie te bewerkstelligen tussen het pyridyloxyfenoxy onverzadigd zuur met formule 4, aangegeven op het formuleblad, en thionylchloride of fosfortrihalide in een oplosmiddel.

d) Het pyridyloxyfenoxypentenoaat met formule 6, aangegeven op het formuleblad, waarbij M een alkalimetaal, een aardalkalimetaal, een zwaar metaal of een aminogroep is met name alkylamino en een arylaminogroep kan makkelijk worden bereid door het neutraliseren van het corresponderend zuur of zuurhalide met de corresponderende base. De reactie wordt bij voorkeur uitgevoerd in een oplosmiddel bij een temperatuur boven kamertemperatuur.

e) De pyridyloxyfenoxypentenolderivaten met formule 7, aangegeven op het formuleblad, waarbij B een waterstofatoom, een alkylcarbonyl, een haloalkylcarbonyl, een arylcarbonyl, een alkylaminocarbonyl of een arylaminocarbonylgroep voorstelt, kan makkelijk worden bereid door een reactie te bewerkstelligen tussen 4-halogeene-2-pentanol of de ester hiervan, met een pyridyloxyfenol met formule 3, aangegeven op het formuleblad. De reactie wordt bij voorkeur uitgevoerd in een oplosmiddel in aanwezigheid van een base. Wanneer het pyridyloxyfenoxypentenol (B=H) wordt bereid kan het produkt verestert worden ter verkrijging van de corresponderende ester.

f) De pyridyloxyfenoxypentenolen met formule 8, aangegeven op het formuleblad, kunnen worden bereid door een pyridyloxyfenoxy onverzadigd derivaat met formule 14, aangegeven op het formuleblad, waarbij A' is OR of een halogeenaatoom, verkregen door toepassing van de werkwijze a), b), c), d) of e) uit te voeren in aanwezigheid van een reducerend middel zoals lithiaaluminiumhydride en natriumboriumhydride in een reactiemedium bij een temperatuur tussen -20°C en 100°C gedurende 1-20 uren.

Indien noodzakelijk wordt het verkregen pyridyloxyfenoxypentenol verestert met het corresponderend zuur ter verkrijging van de ester.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden, waarin de bereiding is aangegeven van bepaalde verbindingen binnen het kader van de uitvinding.

#### Voorbeeld I

De bereiding van methyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat.

In een oplossing van 12,8 g (0,05 mol) 4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenol

en 11,6 g (0,06 mol) methyl-4-broom-(2)-pentenoaat in 70 ml methanol werd 7,6 g (0,055 mol) kaliumcarbonaat toegevoerd en het mengsel werd gedurende 3 uren onder terugvloei koeling gekookt om de reactie te bewerkstelligen. Het reactiemengsel werd geëxtraheerd met diethylether en de etherfase werd gewas-  
5 sen met water en vervolgens met verdund zoutzuur en vervolgens met water en gedehydrateerd over watervrij natriumsulfaat en de ether werd afgedestilleerd en de laag kokende verbindingen werden afgedestilleerd bij een temperatuur van 140°C onder een druk van 0,01 mm kwik ter verkrijging van 16,4 g oranje, vis-  
ceuze vloeistof met een brekingsindex  $n_D^{20}$  is 1,5548. (Opbrengst 89,2%).

#### Voorbeeld II

De bereiding van 4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-penteenzuur.

Een oplossing van natriumethylaat werd bereid door het toevoegen van 0,9 g (0,04 mol) natriummetaal in 70 ml ethanol en hieraan werd 9,0 g (0,035 mol) 4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenol toegevoegd en vervolgens 9,4 g (0,045 mol) ethyl-4-broom-(2)-pentenoaat. Het mengsel werd gedurende drie uren onder terug-  
15 vloei koeling gekookt om de reactie te bewerkstelligen en 24 ml 10% waterige oplossing van natriumhydroxyde werd aan het mengsel toegevoegd en het mengsel werd verder gedurende 30 minuten gekookt onder terugvloei koeling. Het reactie-  
mengsel werd uitgegoten in 150 ml water ter verkrijging van een oplossing van natrium-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat. Aan de oplos-  
20 sing werd geconcentreerd zoutzuur toegevoegd ter bewerkstelling van zure omstandigheden, waarbij een olieachtig produkt werd gevormd en tot stollen gebracht. Het vaste produkt werd afgefiltreerd en gedroogd en herkristalliseerd in ethanol ter verkrijging van 9,7 g witte poedervormige kristallen, hetgeen  
25 overeenkomt met een opbrengst van 78,3%, welke stof een smeltpunt heeft van 157-159°C.

#### Voorbeeld III

De bereiding van natrium-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat.

17,7 g (0,05 Mol) 4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-penteen-  
30 zuur werd opgelost in 24,1 g (0,05 mol) 5% waterige oplossing van natriumhydroxyde en vervolgens werd water afgedestilleerd ter verkrijging van 180 g (opbrengst 95,5%) witte, poedervormige kristallen met een smeltpunt van 240-245°C.

Volgens dezelfde werkwijze kan het kaliumzout worden verkregen onder

toepassing van kaliumhydroxyde. Het calcium-, ijzer-, zink-, magnesium-, mangaan- of aluminiumzout kan worden verkregen door een reactie te bewerkstelligen van het corresponderende metaalzout met een waterige oplossing van het natriumzout of het kaliumzout.

#### Voorbeeld IV

De bereiding van 4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-penteenzuur-dimethylaminezout.

In 30 ml 5%-ige waterige oplossing van dimethylamine werd 14,2 g (0,04 mol) 4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-penteenzuur opgelost en vervolgens werd de overmaat dimethylamine en water afgedestilleerd met behulp van een roterende verdamer ter verkrijging van 15,6 g oranje-visceuze vloeistof hetgeen overeenkomt met een opbrengst van 97,4%.

Volgens dezelfde werkwijze werd het ammoniumzout, methylaminezout, ethylaminezout, n-propylaminezout, isopropylaminezout, diethylaminezout, di-n-propylaminezout, di-isopropylaminezout, dibutylaminezout, triethylaminepyridinezout en picolinezout verkregen van 4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-penteenzuur.

#### Voorbeeld V

De bereiding van ethyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentoaat.

Een mengsel van 17,7 g (0,05 mol) 4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-penteenzuur, 50 ml ethanol, 50 ml benzeen en 3 g geconcentreerd zwavelzuur werden gedurende 4 uren gekookt onder terugvloeiakoeling waarbij het water verwijderd werd door een destillatiestap. Het reactiemengsel werd verdund met 100 ml benzeen en met water gewassen en de benzeenfase werd gedehydrateerd over watervrij natriumsulfaat en de benzeen werd afgedestilleerd en laagkokende verbindingen werden afgedestilleerd bij 140°C onder verlaagde druk van 0,01 mm kwik ter verkrijging van 15,2 g oranje, visceuze vloeistof met een brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5697, hetgeen overeenkomt met een opbrengst van 82,8%.

#### Voorbeeld VI

De bereiding van sec-butyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentoaat.

Een mengsel van 10,6 g (0,03 mol) 4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-penteenzuur en 30 ml thionylchloride werden gedurende 6 uren gekookt onder terugvloeiakoeling om de reactie te bewerkstelligen. De overmaat thionyl-

chloride werd afgedestilleerd uit het reactiemengsel en het residu van het zuurchloride werd gemengd met 30 ml sec-butanol. Na het toevoegen werd het reactiemengsel geleidelijk aan verwarmd om de reactie te bewerkstelligen bij 60°C gedurende 5 uren. De overmaat sec-butanol werd afgedestilleerd ter verkrijging van 10,7 g oranje, visceuze vloeistof, met een brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5565, hetgeen overeenkomt met een opbrengst van 90,3%.

#### Voorbeeld VII

De bereiding van allyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat.

11,2 g (0,03 Mol) 4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)-fenoxy]-(2)-pentenoylchloride verkregen volgens voorbeeld VI, werd toegevoegd aan een mengsel van 2,3 g (0,04 mol) allylalcohol, 2,6 g (0,033 mol) pyridine en 100 ml water vrije toluen onder roeren en afkoelen en het mengsel werd geroerd bij kamertemperatuur gedurende 3 uren. Het produkt werd gewassen met water en gedehydrateerd over water vrij natriumsulfaat en toluen werd afgedestilleerd en de laag kokende stoffen werden afgedestilleerd bij een temperatuur van 140°C onder verlaagde druk namelijk bij 0,01 mm kwik ter verkrijging van 9,8 g oranje, visceuze vloeistof met een brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5706, hetgeen overeenkomt met een opbrengst van 86,5%.

Volgens dezelfde werkwijze behalve dat 2-butenylalcohol of 1-butylnylalcohol werd gebruikt in plaats van allylalcohol werd de verestering uitgevoerd ter verkrijging van butenyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)-fenoxy]-(2)-pentenoaat en butynyl 4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)-fenoxy]-(2)-pentenoaat.

#### Voorbeeld VIII

De bereiding van methoxyethoxyethyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)-fenoxy]-(2)-pentenoaat.

Een mengsel van 35,5 g (0,1 mol) 4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-penteenzuur, 24 g (0,2 mol) 2-(2-methoxyethoxy)ethanol, 100 ml benzeen en 5 g geconcentreerd zwavelzuur werden gedurende 7,5 uren gekookt onder terugvloeikoeling totdat het afdestilleren van water was beëindigd. Na de reactie werd de benzeen fase gewassen met water en daarna met een 5%-ige waterige oplossing van natriumbicarbonaat en ten slotte met water en gedehydrateerd over water vrije natriumsulfaat en de benzeen werd afgedestilleerd evenals de laag kokende stoffen bij een temperatuur van 120°C onder een verlaagde druk van 0,06 mm kwik ter verkrijging van 38,6 g oranje, gele, visceuze vloeistof met een brekings-

index  $n_D^{20}$  van 1,5685, hetgeen overeenkomt met een opbrengst van 84,5%.

Door het volgen van deze werkwijze behalve dat 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol of 2-(2-n-propoxyethoxy)ethanol werden gebruikt in plaats van 2-(2-methoxyethoxy)ethanol werd de verestering bewerkstelligd ter verkrijging van ethoxyethoxy-ethyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat of n-propoxyethoxy-ethyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat.

#### Voorbeeld IX

De bereiding van pyridylmethyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat.

Een mengsel van 11,2 g (0,03 mol 4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoylchloride en 7,1 g (0,065 mol) 3-hydroxymethylpyridine in 50 ml benzeen werd onder roeren gedurende 4 uren verwarmd. Na de reactie werd het reactiemengsel afgekoeld en achtereenvolgens gewassen met water, met een 5% waterige oplossing van natriumbicarbonaat, met water, met 5% zoutzuur en met water en daarna gedehydrateerd over watervrij magnesiumsulfaat en de benzeen werd afgedestilleerd ter verkrijging van 12 g rood-bruine visceuze vloeistof met een brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5670, hetgeen overeenkomt met een opbrengst van 92,3%.

Volgens dezelfde werkwijze behalve dat benzylalcohol gebruikt werd in plaats van 3-hydroxymethylpyridine, werd de verestering uitgevoerd ter verkrijging van benzyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat.

#### Voorbeeld X

De bereiding van 3-methoxy-3-methylbutyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat.

In 50 ml methylethylketon werd 5,1 g (0,02 mol) 4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenol en 6,1 g (0,022 mol) 3-methoxy-3-methylbutyl-4-broom-2-pentenoaat opgelost en 3,0 g (0,022 mol) natriumcarbonaat werden aan de oplossing bij kamertemperatuur onder roeren toegevoegd. Het mengsel werd gedurende 5 uren gekookt onder terugvloeiakoeling. Na afkoelen werd het afgefiltreerd en 200 ml benzeen toegevoegd aan het filtraat en gewassen met 50 ml verzadigde waterige oplossing van natriumbicarbonaat, welke bewerking twee keren werd uitgevoerd en vervolgens werd 50 ml toegevoegd hetgeen twee keren werd herhaald, en gedehydrateerd over watervrij natriumsulfaat en de benzeen werd afgedestilleerd en de laag kokende stoffen werden afgedestilleerd bij 105°C onder een verlaagde druk van 0,12 mm kwik ter verkrijging van 8,1 g lichtbruine, visceuze vloeistof.

stof met een brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5547. De opbrengst komt overeen met 89,1%.

Door het volgen van dezelfde werkwijze behalve dat 3-ethoxy-3-methyl-butyl-4-broom-2-pentenoaat gebruikt werd in plaats van 3-methoxy-3-methyl-butyl-4-broom-(2)-pentenoaat werd de synthese bewerkstelligd ter verkrijging van

3-ethoxy-3-methylbutyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat.

#### Voorbeeld XI

De bereiding van S-methyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-penteenthioolaat.

In 100 ml tolueen werd 2,9 g (0,06 mol) methylmercaptan en 7,6 g (0,055 mol) kaliumcarbonaat opgelost en 20,5 g (0,05 mol) 4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoylbromide werd toegevoegd aan de oplossing bij 5-10°C onder roeren om het mengsel te doen reageren bij kamertemperatuur gedurende 4 uren. Water werd aan het reactiemengsel toegevoegd en de tolueenfase werd gewassen met water en gedehydrateerd over watervrij natriumsulfaat en tolueen werd afgedestilleerd ter verkrijging van 16,7 g oranje, visceuze vloeistof met een brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,6072, hetgeen overeenkomt met een opbrengst van 86,9%.

Door het uitvoeren van dezelfde werkwijze behalve dat ethylmercaptan, propylmercaptan of butylmercaptan gebruikt werd in plaats van methylmercaptan, werd S-ethyl, S-propyl of S-butyl 4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-penteenthioolaat verkregen.

#### Voorbeeld XII

De bereiding van 4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-penteen-1-ol.

In 50 ml diethylether werd 0,9 g (0,0226 mol) lithiaaluminiumhydride gesuspenderd en vervolgens een oplossing van 8,4 g (0,0226 mol) 4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoylchloride in 50 ml diethylether druppelsgewijs toegevoegd aan de suspensie bij een temperatuur van 10-15°C gedurende 30 minuten. Na de toevoeging werd het mengsel geroerd bij kamertemperatuur gedurende 1 uur om de reactie te bewerkstelligen en het reactiemengsel werd uitgegoten in 100 ml ijswater en de etherfase werd gewassen met water en gedehydrateerd over watervrij natriumsulfaat en ether werd afgedestilleerd ter verkrijging van 6,0 g oranje, gele, visceuze vloeistof met een brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5784, hetgeen overeenkomt met een opbrengst van 77,9%.

Voorbeeld XIII

De bereiding van 2-chloorethyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat.

In 50 ml benzeen werden 5,6 g (0,015 mol) 4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoylchloride en 1,3 g (0,017 mol) ethyleenchloorhydrine gemengd en het mengsel werd gekookt onder terugvloeiakoeling gedurende 3 uren tot dat de ontwikkeling van waterstofchloride was beëindigd. Na afkoelen werd het reactiemengsel gewassen met een 5%-ige waterige oplossing van natriumhydroxyde en vervolgens met water. De benzeenlaag werd gedehydrateerd over watervrij natriumsulfaat en benzeen werd afgedestilleerd en laag kokende verbindingen werden afgedestilleerd onder verlaagde druk bij 110°C bij een druk van 0,07 mm kwik ter verkrijging van 5,2 g oranje, visceuze vloeistof met een brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5770, hetgeen overeenkomt met een opbrengst van 83,2%.

Door het uitvoeren van dezelfde werkwijze behalve dat ethyleenbroomhydrine, 2,2,2-trichloorethylalcohol of 3-chloorpropylalcohol werd gebruikt in plaats van ethyleenchloorhydrine werd de synthese uitgevoerd ter verkrijging van 2-broomethyl, 2,2,2-trichloorethyl of 3-chloorpropyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat.

Voorbeeld XIV

De bereiding van p-tolyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat.

In 20 ml aceton werd 5,6 g (0,015 mol) 4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoylchloride opgelost. De oplossing werd druppelsgewijs toegevoegd aan een oplossing van 1,6 g (0,015 mol) 4-methylfenol en 1,3 g (0,15 mol) natriumbicarbonaat in 20 ml aceton bij 10-15°C onder afkoelen gedurende 10 minuten. Na de toevoeging werd het reactiemengsel geroerd bij kamertemperatuur gedurende 1 uur en vervolgens uitgegoten in water. Het verkregen olieachtige produkt werd geëxtraheerd met benzeen.

De benzeenlaag werd gewassen met een 5%-ige waterige oplossing van natriumhydroxyde en vervolgens met water en gedehydrateerd over watervrij natriumsulfaat en de benzeen werd afgedestilleerd en de laag kokende verbindingen werden onder verlaagde druk afgedestilleerd bij 100°C en een druk van 0,08 mm kwik ter verkrijging van 5,8 g bruine, visceuze vloeistof met een brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5699. Dit komt overeen met een opbrengst van 86,5%.

Door het toepassen van dezelfde werkwijze behalve dat fenol, 3-methyl-

fenol, 4-chloorfenol gebruikt werd in plaats van 4-methylfenol werd de synthese nogmaals uitgevoerd ter verkrijging van fenyl, 3-methylfenyl of 4-chloorfenyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat.

Met name te noemen verbindingen die verkregen zijn door de werkwijze volgens de uitvinding zullen hieronder worden aangegeven. De verbindingen zijn aangegeven met nummers en deze zijn ook gebruikt bij het verdere verloop van de beschrijving.

Verbinding 1

4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-penteenzuur

witte, poedervormige kristalvorm

smeltpunt 157-159°C

Verbinding 2

natrium-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat

witte, poedervormige kristalvorm

smeltpunt 241-245°C

Verbinding 3

4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-penteenzuurdiethylaminezout

oranje, visceuze vloeistof

Verbinding 4

methyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat

oranje, visceuze vloeistof

brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5548

kookpunt > 130°C bij een druk van 0,01 mm kwik

Verbinding 5

ethyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat

oranje, visceuze vloeistof

brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5697

kookpunt > 135°C bij een druk van 0,07 mm kwik

Verbinding 6

n-propyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat

oranje, visceuze vloeistof

brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5614

kookpunt > 120°C bij een druk van 0,1 mm kwik

Verbinding 7

iso-propyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat

oranje, visceuze vloeistof

brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5593

kookpunt  $> 130^\circ\text{C}$  bij een druk van 0,01 mm kwik

Verbinding 8

sec-butyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat

oranje, visceuze vloeistof

brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5565

kookpunt  $> 120^\circ\text{C}$  bij een druk van 0,2 mm kwik

Verbinding 9

2-chloorethyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat

oranje, visceuze vloeistof

brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5770

kookpunt  $> 110^\circ\text{C}$  bij een druk van 0,07 mm kwik

Verbinding 10

2-broomethyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat

oranje, visceuze vloeistof

brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5810

kookpunt  $> 125^\circ\text{C}$  bij een druk van 0,1 mm kwik

Verbinding 11

allyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat

oranje, visceuze vloeistof

brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5706

kookpunt  $> 120^\circ\text{C}$  bij een druk van 0,1 mm kwik

Verbinding 12

propargyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat

oranje, visceuze vloeistof

brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5905

kookpunt  $> 130^\circ\text{C}$  bij een druk van 0,06 mm kwik

Verbinding 13

fenyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat

oranje, visceuze vloeistof

brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5601

kookpunt  $> 110^\circ\text{C}$  bij een druk van 0,07 mm kwik

7904242

Verbinding 14

methoxyethoxyethyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)pentenoaat

bruine, visceuze vloeistof

brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5685

kookpunt  $> 125^\circ\text{C}$  bij een druk van 0,07 mm kwik

Verbinding 15

pyridylmethyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat

bruine, visceuze vloeistof

brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5670

kookpunt  $> 110^\circ\text{C}$  bij een druk van 0,7 mm kwik

Verbinding 16

p-tolyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat

bruine, visceuze vloeistof

brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5699

kookpunt  $> 100^\circ\text{C}$  bij een druk van 0,08 mm kwik

Verbinding 17

3-methoxy-3-methylbutyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-pentenoaat

lichtbruine, visceuze vloeistof

brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5547

kookpunt  $> 110^\circ\text{C}$  bij een druk van 0,1 mm kwik

Verbinding 18

S-methyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-penteenthiolaat

bruine, visceuze vloeistof

brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,6072

Verbinding 19

S-ethyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-penteenthiolaat

bruine, visceuze vloeistof

brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5973

Verbinding 20

S-n-propyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxy]-(2)-penteenthiolaat

bruine, visceuze vloeistof

brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,6002

kookpunt  $> 125^\circ\text{C}$  bij een druk van 0,04 mm kwik

Verbinding 21

S-n-butyl-4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxyl-(2)-penteenthiolaat

bruine, visceuze vloeistof

brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,6120

kookpunt  $> 120^\circ\text{C}$  bij een druk van 0,03 mm kwik

Verbinding 22

4-[4-(3,5-dichloorpyrid-2-yloxy)fenoxyl-(2)-penteen-1-ol

oranje-gele, visceuze vloeistof

brekingsindex  $n_D^{20}$  van 1,5784.

De nieuwe verbindingen volgens de uitvinding bereid door de bovenvermelde synthese hebben significante herbicidale invloeden en geen fytotoxische werking ten opzichte van veel planten die geoogst moeten worden én kunnen worden toegepast op het land, in de tuin, bij fruitbomen, bossen en niet-cultuurgronden door het uitvoeren van een behandeling van de grond of door een bladerbehandeling door een keuze van de geschikte methode, door het toepassen en de geschikte dosering van de actieve component.

De dosering van de actieve component van de samenstelling volgens de uitvinding is afhankelijk van de weersomstandigheden, de samenstelling van de grond, de vorm van de samenstelling, het seizoen waarin de samenstelling wordt toegepast en de wijze van toediening en de soort te oogsten plant en de onkruidsoort en het groeistadium van het onkruid maar ligt gewoonlijk bij 0,01 tot 10 kg, bij voorkeur 0,1 tot 5 kg met name 0,5 tot 3 kg per hectare bij de grondbehandeling of de bladbehandeling en wordt gewoonlijk toegepast bij een concentratie van 10 tot 10000 dpm bij voorkeur 100 tot 5000 dpm, met name 250 tot 3000 dpm actieve stof. Bij het toepassen van de herbicidale samenstelling door deze te versproeien uit een vliegtuig is de concentratie aan actieve stof gewoonlijk 10000 tot 75000 dpm. Er wordt bijvoorbeeld 0,5 tot 1,5 kg actieve stof versproeid in een hoeveelheid van 20 tot 50 l/ha. Wanneer de verbinding volgens de uitvinding gebruikt wordt als herbicide kan de verbinding toegepast worden in de oorspronkelijke vorm en in de vorm van bepaalde samenstellingen zoals korrels, bevochtigbaar poeder, stof, emulgeerbaar concentraat, fijn poeder, licht-drijvende stof, suspensie en dergelijke om een goede werking te bewerkstelligen.

Bij de bereiding van de herbicidale samenstelling wordt de verbinding volgens de uitvinding gelijkmatig gemengd met of opgelost in geschikte toevoeg-

7904242

stoffen zoals een vaste drager met name talk, bentoniet, klei, kaoline, diatomeënaarde, silicagel, vermiculiet, kalk, silicium houdend zand, ammoniumsulfaat of ureum, vloeibare dragers zoals alcoholen, dioxaan, aceton, cyclohexanon, methylnafthaleen of dimethylformamide, oppervlakte-actieve stoffen zoals emulgeermiddelen of dispergeermiddelen of bevochtigingsmiddelen zoals alkylsulfaat, alkylsulfonaat, polyoxyethyleenglycolethers, polyoxyethyleenalkylarylethers zoals polyoxyethyleennonylphenolether of polyoxyethyleensorbitanmonoalkylaat en carboxymethylcellulose, arabische gom en andere hulpstoffen.

De hoeveelheden aan actieve stof, toevoegstoffen en hulpstoffen bij de herbicidale samenstelling volgens de uitvinding zal hieronder nader worden toegelicht.

#### Bevochtigbaar poeder:

|                          |                                       |
|--------------------------|---------------------------------------|
| actieve stof             | 5-95 gew.%, bij voorkeur 20-50 gew.%  |
| oppervlakte actieve stof | 1-20 gew.%, bij voorkeur 5-10 gew.%   |
| vaste drager             | 5-85 gew.%, bij voorkeur 40-70 gew.%. |

De actieve stof wordt gemengd met de vaste drager en het oppervlakte actieve middel en het mengsel wordt fijngemaakt.

#### Emulgeerbaar concentraat:

|                          |                                       |
|--------------------------|---------------------------------------|
| actieve stof             | 5-95 gew.%, bij voorkeur 20-70 gew.%  |
| oppervlakte actieve stof | 1-40 gew.%, bij voorkeur 5-20 gew.%   |
| vloeibare drager         | 5-90 gew.%, bij voorkeur 30-60 gew.%. |

De actieve stof wordt opgelost in de vloeibare drager en het oppervlakte actieve middel wordt hiermee gemengd.

#### Stofvormig preparaat:

|              |                                          |
|--------------|------------------------------------------|
| actieve stof | 0,5-10 gew.%, bij voorkeur 1-5 gew.%     |
| vaste drager | 99,5-90 gew.%, bij voorkeur 99-95 gew.%. |

De actieve stof wordt gemengd met een fijn verdeelde vaste drager en het mengsel wordt fijngemaakt.

#### Korrelvormige samenstelling:

|              |                                          |
|--------------|------------------------------------------|
| actieve stof | 0,5-40 gew.%, bij voorkeur 2-10 gew.%    |
| vaste drager | 99,5-60 gew.%, bij voorkeur 98-90 gew.%. |

De actieve stof wordt gespreeid op de vaste drager of als deklaag gevormd op de vaste drager zodat korrels worden verkregen.

Er kunnen ook andere herbiciden worden verwerkt in de herbicidale samenstelling volgens de uitvinding.

Geschikte andere herbiciden zijn:

verbindingen van het carbonzure type zoals 2,3,6-trichloorbenzoëzuur en zouten hiervan,

- 5 2,3,5,6-tetrachloorbenzoëzuur en zouten hiervan,  
2-methoxy-3,5,6-trichloorbenzoëzuur en zouten hiervan,  
2-methoxy-3,6-dichloorbenzoëzuur en zouten hiervan,  
2-methyl-3,6-dichloorbenzoëzuur en zouten hiervan,  
2,3-dichloor-6-methylbenzoëzuur en zouten hiervan,  
2,4-dichloorfenoxiazijnzuur en zouten en esters hiervan,  
10 2,4,5-trichloorfenoxiazijnzuur en zouten en esters hiervan,  
2-methyl-4-chloorfenoxiazijnzuur en zouten en esters hiervan,  
2-(2,4,5-trichloorfenoxy)propionzuur en zouten en esters hiervan,  
4-(2,4-dichloorfenoxy)boterzuur en zouten en esters hiervan,  
4-(2-methyl-4-chloorfenoxy)boterzuur en zouten en esters hiervan,  
15 2,3,6-trichloorfenylazijnzuur en zouten hiervan,  
3,6-endoxohexahydrofthalaat en zouten hiervan,  
dimethyl-2,3,5,6-tetrachloortereftthalaat,  
trichloorazijnzuur en zouten hiervan,  
2,2-dichloorpropionzuur en zouten hiervan en  
20 2,3-dichloorisoboterzuur en zouten hiervan,  
herbiciden van het carbaamzuur-type zoals  
S-ethyl-N,N-di(n-propyl)thiolcarbamaat,  
S-n-propyl-N,N-di(n-propyl)thiolcarbamaat,  
S-ethyl-N-ethyl-N-(n-butyl)thiolcarbamaat,  
25 S-n-propyl-N-ethyl-N-(n-butyl)thiolcarbamaat,  
S-2-chloorallyl-N,N-diethyldithiocarbamaat,  
N-methyl-dithiocarbamaat,  
S-ethyl-hexahydro-1H-azepine-1-carbothioaat,  
S-(4-chloorbenzyl)-N,N-diethylthiolcarbamaat,  
30 S-benzyl-N,N-di-sec-butyl-thiolcarbamaat,  
isopropyl-N-fenylcarbamaat,  
isopropyl-N-(3-chloorfenyl)carbamaat,  
4-chloor-o-butyn-2-yl-N-(3-chloorfenyl)carbamaat,  
methyl-N-(3,4-dichloorfenyl)carbamaat en  
35 methyl-N-(4-aminobenzeensulfonyl)carbamaat,

- herbiciden van het fenol-type met name  
2-sec-butyl-4,6-dinitrofenol en zouten hiervan en  
pentachloorfenol en zouten hiervan,  
herbiciden van het ureum-type met name
- 5 3-(3,4-dichloorfenyl)-1,1-dimethylureum,  
3-fenyl-1,1-dimethylureum,  
3-(3,4-dichloorfenyl)-3-methoxy-1,1-dimethylureum,  
3-(4-chloorfenyl)-3-methoxy-1,1-dimethylureum,  
3-(3,4-dichloorfenyl)-1-n-butyl-1-methylureum,
- 10 3-(3,4-dichloorfenyl)-1-methoxy-1-methylureum,  
3-(4-chloorfenyl)-1-methoxy-1-methylureum,  
3-(3,4-dichloorfenyl)-1,1,3-trimethylureum,  
3-(3,4-dichloorfenyl)-1,1-diethylureum,  
1-(2-methylcyclohexyl)-3-fenylureum,
- 15 1-(5-t-butyl-1,3,4-triadiazol-2-yl)-1,3-dimethylureum,  
3-(3-chloor-4-methylfenyl)-1,1-dimethylureum,  
3-(3-chloor-4-methoxyfenyl)-1,1-dimethylureum en  
dichlooralureum,  
herbiciden van het triazine-type zoals
- 20 2-chloor-4,6-bis(ethylamino)-s-triazine,  
2-chloor-4-ethylamino-6-isopropyl-amino-s-triazine,  
2-chloor-4,6-bis(methoxypropylamino)-s-triazine,  
2-methoxy-4,6-bis(isopropylamino)-s-triazine,  
2-methylmercapto-4,6-bis(isopropylamino)-s-triazine,
- 25 2-methylmercapto-4,6-bis(ethylamino)-s-triazine,  
2-methylmercapto-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine,  
2-chloor-4,6-bis(isopropylamino)-s-triazine,  
2-methoxy-4,6-bis(ethylamino)-s-triazine,  
2-methoxy-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine,
- 30 2-methyl-mercapto-4-(2-methoxyethylamino)-6-isopropylamino-s-triazine,  
2-(2-chloor-4-ethylamino-s-triazine-6-yl)-amino-2-methylpropionitrile,  
4-amino-6-t-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazine-5-(4H)-on en  
3-cyclohexyl-6-dimethylamino-1-methyl-s-triazine-2,4-(1H, 3H)dion,  
herbiciden van het ether-type zoals
- 35 2,4-dichloor-4'-nitrodefenylether,

2,4,6-trichloor-4'-nitrodifenylether,  
2,4-dichloor-6-fluor-4'-nitrodifenylether,  
3-methyl-4'-nitrodifenylether,  
3,5-dimethyl-4'-nitrodifenylether,  
5 2,4'-dinitro-4-trifluormethyldifenylether,  
2,4-dichloor-3'-methoxy-4'-nitrodifenylether,  
2-chloor-4-trifluor-methyl-4'-nitrodifenylether,  
2-chloor-4-trifluormethyl-3'-ethoxy-4'-nitrodifenylether,  
2-chloor-4-trifluormethyl-3'-ethoxycarbonyl-4'-nitrodifenylether en  
10 2-chloor-4-trifluormethyl-3'-ethoxycarbonylethoxy-4'-nitrodifenylether,  
herbiciden van het anilide-type zoals  
N-(3,4-dichloorfenyl)propionamide,  
N-(3,4-dichloorfenyl)-2-methylacrylamide,  
N-(3-chloor-4-methyl-fenyl)-2-methylpentamide,  
15 N-(3,4-dichloorfenyl)-trimethylaceetamide,  
N-(3,4-dichloorfenyl)-2,2-dimethylvaleramide,  
N-isopropyl-N-fenylchlooraceetamide,  
N-n-butoxymethyl-N-(2,6-diethylfenyl)chlooraceetamide en  
N-n-methoxymethyl-N-(2,6-diethylfenyl)chlooraceetamide,  
20 herbiciden van het uracil-type, met name verbindingen zoals  
5-broom-3-sec-butyl-6-methyluracil,  
5-broom-3-cyclohexyl-1,6-dimethyluracil,  
3-cyclohexyl-5,6-trimethyleenuracil,  
5-broom-3-isopropyl-6-methyluracil en  
25\$ 3-tert.-butyl-5-chloor-6-methyluracil,  
herbiciden van het nitrile-type zoals  
2,6-dichloorbenzonitrile,  
difenylacetonitrile,  
3,5-dibroom-4-hydroxybenzonitrile en  
30 3,5-dijood-4-hydroxybenzonitrile,  
en andere herbiciden zoals  
2-chloor-N,N-diallylaceetamide,  
N-(1,1-dimethyl-propynyl)-3,5-dichloorbenzamide,  
maleïnehydrazide,  
35 3-amino-1,2,4-triazole,

mono-natriummethaanarsonaat,  
 di-natriummethaanarsonaat,  
 N,N-dimethyl-2,2-difenylaceetamide,  
 N,N-di(n-propyl)-2,6-dinitro-4-trifluormethylaniline,  
 N,N-di(n-propyl)-2,6-dinitro-4-methylaniline,  
 N,N-di(n-propyl)-2,6-dinitro-4-methylsulfonylaniline,  
 O-(2,4-dichloorfenyl)-O-methyl-N-isopropylfosforamidethioaat,  
 4-amino-3,5,6-trichloorpicolinezuur,  
 2,3-dichloor-1,4-naftochinon,  
 dimethoxythiocarbonyldisulfide,  
 3-isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazine-4(3H)-on-2,2-dioxyde,  
 6,7-dihydrodipyrido[1,2-a:2':1'-c]pyrazinezout,  
 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinezout,  
 3,4,5,6-tetrahydro-3,5-dimethyl-2H-1,3,5-thiadiazine-2-thion,  
 1,2-dimethyl-3,5-difenyldipyrzoliiummethylsulfaat,  
 N-sec-butyl-2,6-dinitro-3,4-xylidine,  
 N-sec.-butyl-4-t-butyl-2,6-dinitroaniline,  
 N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-diethyl-2,4-dinitro-6-trifluormethyl-1,3-fenyleendiamine,  
 1,1,1-trifluor(4'-fenyl-sulfonyl)-methaan-sulfono-O-toluidine,  
 2-(1-naftoxy)-N,N-diethylpropionamide,  
 2-t-butyl-4-(2,4-dichloor-5-isopropoxyfenyl)-1,3,4-oxadiazole-2(3H)on,  
 4-chloor-5-methylamino-2-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-m-tolyl)-3(2H)-pyridazinon,  
 N-cyclopropylmethyl- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-2,6-dinitro-N-propyl-p-toluidine en  
 N-fosfonmethylglycine.

Wanneer het andere herbicide zoals boven aangegeven gemengd wordt met  
 de verbinding volgens de uitvinding is de verhouding van de verbindingen en  
 de dosering van de verbindingen afhankelijk van de selectiviteit en de herbi-  
 cidale invloed van de verbindingen ten opzichte van de te oogsten planten en  
 de regeling van het schadelijk onkruid dat hiermee wordt behandeld.

Bepaalde voorbeelden van preparaten van de herbicidale samenstelling  
 zullen hieronder worden toegelicht, waarbij de aard en de verhouding van de  
 toevoegstoffen en hulpstoffen niet beperkt is en gevarieerd kan worden zoals  
 bij conventionele herbicidale samenstellingen.

Samenstelling 1: bevochtigbaar poeder.

|                                       |          |
|---------------------------------------|----------|
| Actieve stof                          | 30 gew.% |
| natriumvorm van hogere alkoholsulfaat | 5 gew.%  |
| klei                                  | 65 gew.% |

5 Deze stoffen worden gelijkmatig gemengd en fijngemaakt ter berei-  
ding van een bevochtigbaar poeder.

Samenstelling 2: emulgeerbaar concentraat.

|                                     |          |
|-------------------------------------|----------|
| actieve stof                        | 25 gew.% |
| polyoxyethyleenalkylarylether       | 10 gew.% |
| 10 calciumdinafthylmethaansulfonaat | 5 gew.%  |
| xyleen                              | 60 gew.% |

Deze verbindingen werden gelijkmatig gemengd ter bereiding van een  
emulgeerbaar concentraat.

Samenstelling 3: korrels.

|                         |          |
|-------------------------|----------|
| 15 actieve stof         | 3 gew.%  |
| bentoniet               | 40 gew.% |
| klei                    | 50 gew.% |
| natziumligninesulfonaat | 7 gew.%  |

20 Deze stoffen werden gelijkmatig gemengd en fijngemaakt en vervolgens  
gekneet met water en gegraneleerd en gedroogd ter verkrijging van korrels.

Samenstelling 4: stofvormig preparaat.

|              |          |
|--------------|----------|
| actieve stof | 2 gew.%  |
| klei         | 98 gew.% |

25 De stoffen werden gemengd en fijngemaakt ter bereiding van een stof-  
vormig preparaat.

Samenstelling 5: bevochtigbaar poeder.

|                            |          |
|----------------------------|----------|
| actieve stof               | 30 gew.% |
| kaoline                    | 43 gew.% |
| witte koolstof             | 20 gew.% |
| 30 polyvinylalcohol        | 5 gew.%  |
| polyoxyethyleennonylphenol | 2 gew.%. |

Deze stoffen werden gelijkmatig gemengd en fijngemaakt ter bereiding  
van een bevochtigbaar poeder.

Samenstelling 6: emulgeerbaar concentraat.

|   |                            |          |
|---|----------------------------|----------|
|   | actieve stof               | 50 gew.% |
|   | polyoxyethyleennonylphenol | 5 gew.%  |
|   | alkylarylsulfonaat         | 5 gew.%  |
| 5 | xyleen                     | 40 gew.% |

Deze stoffen werden gelijkmatig gemengd ter bereiding van een emulgeerbaar concentraat.

Samenstelling 7: korrels.

|    |                      |          |
|----|----------------------|----------|
|    | actieve stof         | 5 gew.%  |
| 10 | siliciumhoudend zand | 92 gew.% |
|    | witte koolstof       | 3 gew.%  |

Deze stoffen werden gelijkmatig gemengd en fijngemaakt en vervolgens gekneet met water en gegraneleerd en gedroogd ter bereiding van korrels.

Samenstelling 8: stofvormig preparaat.

|    |                |          |
|----|----------------|----------|
| 15 | actieve stof   | 3 gew.%  |
|    | witte koolstof | 2 gew.%  |
|    | kaoline        | 95 gew.% |

Deze stoffen werden gemengd en fijngemaakt ter bereiding van een stofvormig preparaat.

De herbicidale activiteit van de verbinding volgens de uitvinding zal nader worden toegelicht aan de hand van de uitgevoerde experimenten en de resultaten hiervan. Bij deze experimenten worden de resultaten vergeleken met de resultaten die verkregen worden met verbindingen zoals weergegeven op het formuleblad met  
5 formule 15-20.

EXPERIMENT I.

Deze test werd uitgevoerd met betrekking tot planten die geoogst moeten worden en op het land voorkomende onkruidsoorten in een voor-ontwikkelingsstadium door het bewerktstellen van een grondbehandeling.

10 Hiertoe werd elke pot van 600 cm<sup>2</sup> gevuld met aarde van het land en zaden van tarwe, gerst, sojabonen, radijs, barnyard gras en hoog krabgras, welke zaden aangebracht werden op een diepte van 0,5 cm. Een emulgeerbaar concentraat werd bereid volgens de werkwijze die aangegeven is voor samenstelling 2 en deze werd verdund met water ter verkrijging van specifieke concentratie van de compo-  
15 nent voor het toepassen van een kiloliter/hectare en de verdunde oplossing werd gelijkmatig versproeid over het grondoppervlak.

Twintig dagen na de behandeling werd de herbicidale invloed en de fyto-toxiciteit bepaald van de te oogsten planten en de resultaten werden als volgt aangegeven:

20 HERBICIDALE INVLOED OF FYTOTOXICITEIT:

10: Volledige onderdrukking van de groei;

9: Groeionderdrukking van 90 tot 100%;

8: Groeionderdrukking van 80 tot 90%;

25 7: Groeionderdrukking van 70 tot 60%;

6: Groeionderdrukking van 60 tot 50 %;

5: Groeionderdrukking van 50 tot 40 %;

4: Groeionderdrukking van 40 tot 50 %;

3: Groeionderdrukking van 30 tot 40 %;

30 2: Groeionderdrukking van 20 tot 30 %;

1: Groeionderdrukking van 0 tot 20 %;

0: Geen herbicidale invloed.

De experimenten werden afzonderlijk uitgevoerd en de resultaten van de  
35 testen 1-1 tot 1-5 zijn respectievelijk weergegeven in Tabel A, B, C, D en E.

790 4242

TABEL A (Test 1-1)

| 5  | Nummer van de<br>verbinding | Dose-<br>ring ac-<br>tieve stof<br>(kg/ha) | Wh. | Ba. | So. | Ra. | B.G. | Cr.G. |
|----|-----------------------------|--------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|-------|
|    |                             |                                            |     |     |     |     |      |       |
|    | 1                           | 0.5                                        | 5   | 3   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    |                             | 0.25                                       | 1   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    | 2                           | 0.5                                        | 5   | 3   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    |                             | 0.25                                       | 1   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
| 10 | 3                           | 0.5                                        | 6   | 4   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    |                             | 0.25                                       | 1   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    | 4                           | 0.5                                        | 6   | 4   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    |                             | 0.25                                       | 1   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    | 5                           | 0.5                                        | 6   | 4   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    |                             | 0.25                                       | 2   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    | 6                           | 0.5                                        | 5   | 4   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    |                             | 0.25                                       | 1   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
| 15 | 7                           | 0.5                                        | 5   | 3   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    |                             | 0.25                                       | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    | 8                           | 0.5                                        | 5   | 3   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    |                             | 0.25                                       | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    | 9                           | 0.5                                        | 5   | 3   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    |                             | 0.25                                       | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
| 20 | 10                          | 0.5                                        | 5   | 4   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    |                             | 0.25                                       | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    | 11                          | 0.5                                        | 5   | 3   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    |                             | 0.25                                       | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    | 12                          | 0.5                                        | 6   | 4   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    |                             | 0.25                                       | 2   | 1   | 0   | 0   | 8    | 8     |

25 Ter vergelijking:

| 30 |    | verbinding aan-<br>gegeven op het<br>formuleblad met<br>formule: |   |   |   |   |   |   |
|----|----|------------------------------------------------------------------|---|---|---|---|---|---|
|    | 15 | 0.5                                                              | 3 | 4 | 0 | 0 | 5 | 6 |
|    |    | 0.25                                                             | 1 | 2 | 0 | 0 | 6 | 2 |
|    | 16 | 0.5                                                              | 6 | 7 | 0 | 0 | 4 | 5 |
|    |    | 0.25                                                             | 3 | 4 | 0 | 0 | 1 | 3 |
|    | 17 | 0.5                                                              | 4 | 3 | 0 | 0 | 4 | 5 |
|    |    | 0.25                                                             | 2 | 1 | 0 | 0 | 2 | 2 |
| 35 | 18 | 0.5                                                              | 5 | 4 | 0 | 0 | 6 | 7 |
|    |    | 0.25                                                             | 3 | 2 | 0 | 0 | 3 | 4 |
|    | 19 | 0.5                                                              | 7 | 7 | 0 | 0 | 5 | 6 |
|    |    | 0.25                                                             | 3 | 4 | 0 | 0 | 2 | 3 |

7904242

TABEL B (Test 1-2)

| Nummer van de<br>verbinding | Dosering<br>actieve<br>stof<br>(Kg/ha) | Wh. | Ba. | So. | Ra. | B.G. | Cr.G. |
|-----------------------------|----------------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|-------|
| 13                          | 0.5                                    | 5   | 3   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                             | 0.25                                   | 2   | 1   | 0   | 0   | 10   | 10    |
| 14                          | 0.5                                    | 2   | 2   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                             | 0.25                                   | 1   | 1   | 0   | 0   | 10   | 10    |
| 15                          | 0.5                                    | 2   | 2   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                             | 0.25                                   | 1   | 1   | 0   | 0   | 10   | 10    |
| 16                          | 0.5                                    | 2   | 2   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                             | 0.25                                   | 1   | 1   | 0   | 0   | 10   | 10    |

TABEL C (Test 1-3)

| Nummer van de<br>verbinding | Dosering<br>actieve<br>stof<br>(Kg/ha) | Wh. | Ba. | So. | Ra. | B.G. | Cr.G. |
|-----------------------------|----------------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|-------|
| 17                          | 0.5                                    | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                             | 0.25                                   | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |

TABEL D (Test 1-4)

| Nummer van de<br>verbinding | Dosering<br>actieve<br>stof<br>(Kg/ha) | Wh. | Ba. | So. | Ra. | B.G. | Cr.G. |
|-----------------------------|----------------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|-------|
| 18                          | 0.5                                    | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                             | 0.25                                   | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
| 19                          | 0.5                                    | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                             | 0.25                                   | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |

7904242

Ter vergelijking:

| 5 | verbinding<br>aangegeven<br>op het for-<br>muleblad<br>met formu-<br>le | Dosering<br>actieve<br>stof<br>(Kg/ha) | Wh. | Ba. | So. | Ra. | B.G. | Cr.G. |
|---|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|-------|
|   | 20                                                                      | 0.5                                    | 2   | 3   | 0   | 0   | 3    | 4     |
|   |                                                                         | 0.25                                   | 1   | 1   | 0   | 0   | 1    | 2     |

10

TABEL E ( Test 1-5)

| 15 | Nummer van de<br>verbinding | Dosering<br>actieve<br>stof<br>(Kg/ha) | Wh. | Ba. | So. | Ra. | B.G. | Cr.G. |
|----|-----------------------------|----------------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|-------|
|    | 22                          | 0.5                                    | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|    |                             | 0.25                                   | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |

Opmerking:

Wh: Tarwe

Ba.: gerst

20

So: Sojabonen

Ra.: radijs

B.G.: panicum crus-galli linnaeus

Cr.G.: Hoog Crab gras

(digitaria sanguinalis scopoli).

EXPERIMENT II

25

Deze testen werden uitgevoerd ten opzichte van de te oogsten planten en onkruidsoorten die op het land voorkomen in een stadium voor de ontkieming door het behandelen van de grond. Hiertoe werd een pot vervaardigd uit polyethyleen met een oppervlak van 2000 cm<sup>2</sup> gevuld met grond en hierin werden zaden aangebracht van rijst, maïs, tarwe, sojabonen, katoen, radijs, panicum crus-galli linnaeus, digitaria sanguinalis scopoli, alopecurus aequalis sobolewki var amurensis ohwi, sorghum halepense en chenopodium album linnaeus var centrorubrum makino, waarbij van elke plant 25 zaden werden geplant op een diepte van 0,5 cm.

30

Elk emulgeerbaar concentraat bereid volgens de werkwijze die aangegeven is voor samenstelling 2, werd verdund met water ter verkrijging van 0,25-0,125 en 0,0625 Kg/ha aan actieve stof en de verdunde oplossing werd gelijkmatig ver-

35

7904242

sproeid over het oppervlak van de grond in een hoeveelheid van 200 ml per pot.

Twintig dagen na de behandeling werd de herbicidale invloed en de fyto-toxiciteit gemeten van de te oogsten planten en de waardebepaling werd uitgevoerd zoals aangegeven bij experiment I.

5 De testen 2-1 tot 2-4 werden uitgevoerd en hiervan zijn de resultaten vermeld in de respectievelijke tabellen F, G, H en J.

De in de tabellen vermelde afkortingen hebben de volgende betekenis:

Ric: Rijst

10 Mai : Maïs

Wh. Tarwe

So. : Sojabonen

Cot.: Katoen

Ra.: Radijs

15 B.G.: panicum crus-galli linnaeus

Cr.G.: digitaria sanguinalis scopoli

D.F.: alopecurus aequalis sobolewski var amurensis ohwi

J.G.: sorghum halepense

G.F.: chenopodium album linnaeus var centrorubrum makino.

20

TABEL F (Test 2-1)

| actie-<br>ve<br>stof | Dose-<br>ring<br>(Kg/ha) | Ric. | Mai. | Wh. | So. | Cot. | Ra. | B.G. | Cr.G. | D.F. | J.G. | G.F. |
|----------------------|--------------------------|------|------|-----|-----|------|-----|------|-------|------|------|------|
| 25                   | 1 0.25                   | 3    | 2    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                      | 0.125                    | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 8    | 0    |
|                      | 2 0.25                   | 3    | 2    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                      | 0.125                    | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 8    | 0    |
|                      | 3 0.25                   | 3    | 2    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                      | 0.125                    | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 7    | 0    |
| 30                   | 4 0.25                   | 2    | 2    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                      | 0.125                    | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                      | 5 0.25                   | 2    | 2    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                      | 0.125                    | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                      | 6 0.25                   | 1    | 2    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                      | 0.125                    | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                      | 7 0.25                   | 2    | 2    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                      | 0.125                    | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 9    | 0    |
| 35                   | 8 0.25                   | 1    | 2    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                      | 0.125                    | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 7    | 0    |
|                      | 9 0.25                   | 2    | 2    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                      | 0.125                    | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 6    | 0    |
|                      | 11 0.25                  | 2    | 2    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                      | 0.125                    | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 9    | 0    |

790 42 42

Vervolg TABEL F (Test 2-1)

\*Ter vergelijking verbinding aangegeven op het formuleblad met formule:

| #  |       |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
|----|-------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 0.25  | 2 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 | 4 | 5 | 5 | 2 | 0 |
|    | 0.125 | 1 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 2 | 3 | 3 | 1 | 0 |
| 16 | 0.25  | 4 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 5 | 6 | 6 | 3 | 0 |
|    | 0.125 | 2 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 4 | 0 | 0 |
| 17 | 0.25  | 3 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 5 | 6 | 6 | 3 | 0 |
|    | 0.125 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 3 | 1 | 0 |
| 18 | 0.25  | 4 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 5 | 5 | 6 | 4 | 0 |
|    | 0.125 | 1 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 3 | 2 | 2 | 2 | 0 |
| 19 | 0.25  | 6 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 | 7 | 7 | 7 | 6 | 0 |
|    | 0.125 | 2 | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 | 2 | 3 | 4 | 4 | 0 |

TABEL G ( test 2-2)

| Nummer van de verbinding | Dosering actieve stof (Kg/ha) | Ric. | Mai. | Wh. | So. | Cot. | Ra. | B.G. | Cr.G. | D.F. | J.G. | G.F. |
|--------------------------|-------------------------------|------|------|-----|-----|------|-----|------|-------|------|------|------|
| 14                       | 0.25                          | 2    | 1    | 1   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                          | 0.125                         | 1    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 9    | 0    |
|                          | 0.0625                        | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 6    | 7     | 7    | 6    | 0    |
| 15                       | 0.25                          | 2    | 1    | 1   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                          | 0.125                         | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 9    | 9     | 9    | 8    | 0    |
|                          | 0.0625                        | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 4    | 5     | 6    | 4    | 0    |
| 16                       | 0.25                          | 2    | 1    | 1   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                          | 0.125                         | 1    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 9    | 9     | 10   | 8    | 0    |
|                          | 0.0625                        | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 6    | 7     | 7    | 6    | 0    |

TABEL H (Test 2-3)

| Nummer van de verbinding | Dosering Actieve stof Kg/ha | Ric. | Mai. | Wh. | So. | Cot. | Ra. | B.G. | Cr.G. | D.F. | J.G. | G.F. |
|--------------------------|-----------------------------|------|------|-----|-----|------|-----|------|-------|------|------|------|
| 17                       | 0.25                        | 2    | 1    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                          | 0.125                       | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                          | 0.0625                      | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |

TABEL J ( Test 2-4)

| Nummer<br>van de<br>verbin-<br>ding | Dosering<br>Actieve<br>stof<br>( Kg/ha ) | Ric. | Mai. | Wh. | So. | Cot. | Ra. | B.G. | Cr.G. | D.F. | J.G. | G.F. |
|-------------------------------------|------------------------------------------|------|------|-----|-----|------|-----|------|-------|------|------|------|
| 5 18                                | 0.25                                     | 4    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                                     | 0.125                                    | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
| 19                                  | 0.25                                     | 4    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                                     | 0.125                                    | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
| 20 *                                |                                          | 2    | 3    | 1   | 0   | 0    | 0   | 2    | 4     | 3    | 2    | 0    |
|                                     | 5                                        | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 0    | 2     | 1    | 1    | 0    |

\* Ter vergelijking verbinding aangegeven op het formuleblad met formule.

### EXPERIMENT III.

De testen bij dit experiment werden uitgevoerd ten opzichte van de te oogsten planten en onkruidsoorten die op het land voorkomen in een stadium na de ontkieming door het uitvoeren van een bladbehandeling.

Elke pot van 600 cm<sup>2</sup> werd gevuld met grond en hierin werden zaden gebracht van graan, gerst, sojabonen, radijs, panicum crus-galli linnaeus en digitaria sanguinalis scopoli.

Het emulgeerbaar concentraat bereid volgens de werkwijze die vermeld is voor samenstelling II werd verdund met water ter verkrijging van de specifieke concentratie van de verbinding en de verdunde oplossing werd gelijkmatig versproeid in een hoeveelheid van 1 kl/ha, wanneer het grasachtig onkruid gegroeid was tot een 3-bladstadium en de tweezaadlobbige onkruidsoorten aangegroeid waren tot het eerste divergentiestadium.

Vijftien dagen na de behandeling werd de herbicidale invloed en de fytotoxiciteit bepaald van de te oogsten planten en de waardering hiervan werd bepaald zoals vermeld is bij experiment 1.

De resultaten van de testen 3-1 tot 3-5 zijn respectievelijk vermeld in de tabellen K, L, M, N en P, terwijl de in de tabellen vermelde afkortingen de volgende betekenis hebben:

Wh: Tarwe

Ba.: Gerst

So.: Sojabonen

Ra.:Radijs

B.G.: panicum crus-galli linnaeus

Cr.G.: digitaria sanguinalis scopoli

790 42 42

TABEL K (test 3-1).

| Nummer van de verbin-<br>ding | Concentra-<br>tie<br>(dpm) | Wh. | Ba. | So. | Ra. | B.G. | Cr.G. |
|-------------------------------|----------------------------|-----|-----|-----|-----|------|-------|
| 1                             | 500                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                               | 250                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
| 2                             | 500                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                               | 250                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
| 3                             | 500                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                               | 250                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
| 4                             | 500                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                               | 250                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
| 5                             | 500                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                               | 250                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
| 6                             | 500                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                               | 250                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
| 7                             | 500                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                               | 250                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
| 8                             | 500                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                               | 250                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
| 9                             | 500                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                               | 250                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
| 11                            | 500                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                               | 250                        | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |

\* Ter vergelijking verbinding aangegeven op het formuleblad met formule

|      |     |   |   |   |   |   |   |
|------|-----|---|---|---|---|---|---|
| 15 * | 500 | 2 | 3 | 0 | 0 | 6 | 7 |
|      | 250 | 1 | 1 | 0 | 0 | 2 | 4 |
| 16 * | 500 | 3 | 4 | 0 | 0 | 6 | 6 |
|      | 250 | 2 | 1 | 0 | 0 | 3 | 2 |
| 17 * | 500 | 2 | 3 | 0 | 0 | 4 | 4 |
|      | 250 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 2 |
| 18 * | 500 | 3 | 4 | 0 | 0 | 5 | 6 |
|      | 250 | 2 | 2 | 0 | 0 | 6 | 4 |
| 19 * | 500 | 4 | 4 | 0 | 0 | 6 | 6 |
|      | 250 | 3 | 3 | 0 | 0 | 3 | 4 |

TABEL L (Test 3-2)

| Nummer van de verbin-<br>ding | Concentra-<br>tie<br>(dpm) | Wh. | Ba. | So. | Ra. | B.G. | Cr.G. |
|-------------------------------|----------------------------|-----|-----|-----|-----|------|-------|
| 14                            | 500                        | 10  | 10  | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                               | 250                        | 10  | 10  | 0   | 0   | 10   | 10    |
| 15                            | 500                        | 10  | 10  | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                               | 250                        | 10  | 10  | 0   | 0   | 10   | 10    |
| 16                            | 500                        | 10  | 10  | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                               | 250                        | 10  | 10  | 0   | 0   | 10   | 10    |

7904242

TABEL M ( Test 3-3)

| Nummer van de verbin-<br>ding | Concentra-<br>tie (dpm) | Wh. | Ba. | So. | Ra. | B.G. | Cr.G. |
|-------------------------------|-------------------------|-----|-----|-----|-----|------|-------|
| 17                            | 500                     | 3   | 2   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                               | 250                     | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |

TABEL N (Test 3-4).

| Nummer van de verbin-<br>ding | Concentra-<br>tie (dpm) | Wh. | Ba. | So. | Ra. | B.G. | Cr.G. |
|-------------------------------|-------------------------|-----|-----|-----|-----|------|-------|
| 18                            | 500                     | 2   | 2   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                               | 250                     | 0   | 1   | 0   | 0   | 10   | 10    |
| 19                            | 500                     | 10  | 9   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                               | 250                     | 6   | 8   | 0   | 0   | 10   | 10    |

\* Ter vergelijking verbinding aangegeven op het formuleblad met formule:

|      |     |   |   |   |   |    |    |
|------|-----|---|---|---|---|----|----|
| 20 * | 500 | 4 | 4 | 6 | 7 | 10 | 10 |
|      | 250 | 2 | 2 | 3 | 3 | 10 | 10 |

TABEL P ( Test 3-5).

| Nummer van de verbin-<br>ding | Concentra-<br>tie (dpm) | Wh. | Ba. | So. | Ra. | B.G. | Cr.G. |
|-------------------------------|-------------------------|-----|-----|-----|-----|------|-------|
| 22                            | 500                     | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |
|                               | 250                     | 0   | 0   | 0   | 0   | 10   | 10    |

## EXPERIMENT IV.

Dit experiment werd uitgevoerd met planten die geoogst moeten worden en onkruidsoorten die op het land voorkomen na de ontkieming door het uitvoeren van een blad-behandeling.

Een pot vervaardigd uit polyethyleen met een oppervlak van 2000 cm<sup>2</sup> werd gevuld met grond en hierin werden zaden aangebracht van rijst, maïs, tarwe, sojabonen, katoen, radijs, panicum crus-galli linnaeus, digitaria sanguinalis scopoli, alopecurus aequalis sobolewski var amurensis ohwi, sorghum halepense, chenopodium album linnaeus var centrорubrum makino, waarbij van elke plant 25

zaden werden gebruikt.

Een emulgeerbaar concentraat werd bereid volgens de werkwijze die aangegeven is voor samenstelling nummer 2 en verdund met water ter verkrijging van een concentratie van 125-62,5 en 31,25 dpm en de verdunde oplossing werd gelijkmatig versproeid in een hoeveelheid van 20,0 ml per pot op het moment, dat de planten waren gegroeid tot een zodanig stadium dat ze 2-4 bladeren hadden.

Twintig dagen na de behandeling werd de herbicidale invloed en de fytotoxiciteit van de te oogsten planten bepaald en de waardering hiervoor is vermeld in de tabellen en bepaald zoals aangegeven is bij experiment I.

De testen 4-1 tot 4-5 zijn respectievelijk vermeld in Tabel Q, R, S, T en U en de afkortingen vermeld in deze tabellen hebben de volgende betekenis:

Ric.: Rijst

Mai: Maïs

Wh.: Tarwe

So.: Sojabonen

Cot.: Katoen

Ra.: Radijs

B.G.: panicum crus-galli linnaeus

Cr.G.: digitaria sanguinalis scopoli

D.F.: alopecurus aequalis sobolewski var amurensis ohwi

J.G.: sorghum halepense

G.F.: chenopodium album linnaeus var centrorubrum makino.

TABEL Q (Test 4-1).

| Nummer van de verbinding | Concentratie | Wh. | So. | Cot. | Ra. | B.G. | Cr.G. | D.F. | J.G. | G.F. |
|--------------------------|--------------|-----|-----|------|-----|------|-------|------|------|------|
| 1                        | 125          | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                          | 62.5         | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 9    | 0    |
| 2                        | 125          | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                          | 62.5         | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 9    | 0    |
| 3                        | 125          | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 9    | 0    |
|                          | 62.5         | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 8    | 0    |
| 4                        | 125          | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                          | 62.5         | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
| 5                        | 125          | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                          | 62.5         | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
| 6                        | 125          | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                          | 62.5         | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
| 7                        | 125          | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                          | 62.5         | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 9    | 0    |

7904242

Vervolg TABEL Q (Test 4-1)

| nummer van de verbin-<br>ding | Concentra-<br>tie (dpm) | Wh. | So. | Cot. | Ra. | G.B. | Dr.G. | D.F. | J.G. | G.F. |
|-------------------------------|-------------------------|-----|-----|------|-----|------|-------|------|------|------|
| 8                             | 125                     | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                               | 62.5                    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
| 9                             | 125                     | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                               | 62.5                    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 8    | 0    |
| 11                            | 125                     | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                               | 62.5                    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 7    | 0    |

\* Ter vergelijking verbinding aangegeven op het formuleblad met formule

|      |      |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
|------|------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15 * | 125  | 2 | 0 | 0 | 0 | 3 | 4 | 4 | 4 | 0 |
|      | 62.5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 | 2 | 1 | 0 |
| 16 * | 125  | 3 | 0 | 0 | 0 | 5 | 6 | 6 | 5 | 0 |
|      | 62.5 | 2 | 0 | 0 | 0 | 3 | 4 | 3 | 2 | 0 |
| 17 * | 125  | 2 | 0 | 0 | 0 | 4 | 5 | 6 | 4 | 0 |
|      | 62.5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 3 | 2 | 0 |
| 18 * | 125  | 2 | 0 | 0 | 0 | 5 | 5 | 5 | 4 | 0 |
|      | 62.5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 3 | 2 | 3 | 1 | 0 |
| 19 * | 125  | 3 | 0 | 0 | 0 | 6 | 7 | 7 | 6 | 0 |
|      | 62.5 | 2 | 0 | 0 | 0 | 4 | 4 | 3 | 4 | 0 |

TABEL R (test 4-2)

| Nummer van de verbin-<br>ding | Concentra-<br>tie (dpm) | Ric. | Mai. | Wh. | So. | Cot. | Ra. | B.G. | Cr.G. | D.F. | J.G. | G.F. |
|-------------------------------|-------------------------|------|------|-----|-----|------|-----|------|-------|------|------|------|
| 14                            | 125                     | 10   | 10   | 7   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                               | 62.5                    | 7    | 6    | 3   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                               | 31.25                   | 4    | 3    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
| 15                            | 125                     | 10   | 10   | 6   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                               | 62.5                    | 6    | 5    | 3   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                               | 31.25                   | 3    | 2    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
| 16                            | 125                     | 10   | 10   | 6   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                               | 62.5                    | 6    | 5    | 3   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                               | 31.25                   | 3    | 2    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |

TABEL S (test 4-3)

| Nummer van de verbin-<br>ding | Concentra-<br>tie (dpm) | Ric. | Mai. | Wh. | So. | Cot. | Ra. | B.G. | Cr.G. | D.F. | J.G. |
|-------------------------------|-------------------------|------|------|-----|-----|------|-----|------|-------|------|------|
| 17                            | 125                     | 1    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   |
|                               | 62.5                    | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   |
|                               | 31.25                   | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   |

7904242

TABEL T (Test 4-4)

| Nummer van de verbinding | Concentratie (dpm) | Ric. | Mai. | Wh. | So. | Cot. | Ra. | B.G. | Cr.G. | D.F. | J.G. | G.F. |
|--------------------------|--------------------|------|------|-----|-----|------|-----|------|-------|------|------|------|
| 5                        | 18                 | 125  | 4    | 5   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                          |                    | 62.5 | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                          | 19                 | 125  | 3    | 5   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                          |                    | 62.5 | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                          | 20                 | 125  | 3    | 5   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                          | 21                 | 125  | 4    | 6   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
| 20 *                     |                    | 125  | 3    | 2   | 4   | 0    | 0   | 4    | 4     | 5    | 3    | 0    |
|                          |                    | 62.5 | 1    | 0   | 2   | 0    | 0   | 2    | 3     | 4    | 1    | 0    |

\* Ter vergelijking verbinding aangegeven op het formuleblad met formule

TABEL U (Test 4-5).

| Nummer van der verbinding | Concentratie (dpm) | Ric. | Mai. | Wh. | So. | Cot. | Ra. | B.G. | Cr.G. | D.F. | J.G. | G.F. |
|---------------------------|--------------------|------|------|-----|-----|------|-----|------|-------|------|------|------|
| 22                        | 125                | 1    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                           | 62.5               | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |
|                           | 31.25              | 0    | 0    | 0   | 0   | 0    | 0   | 10   | 10    | 10   | 10   | 0    |

-CONCLUSIES-

7904242

## CONCLUSIES:

1. Werkwijze voor het bereiden van een pyridyloxyfenoxy onverzadigd derivaat, met het kenmerk, dat het derivaat met formule 1, aangegeven op het formulblad, waarbij Z is  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{COOR}$  of  $-\text{COSR}'$  en R een waterstofatoom een organisch or anorganisch zout, een alkyl-, haloalkyl-, alkenyl-,alkynylfenyl-, halo-fenyl-, alkylfenyl-, benzyl-, alkoxyalkyleenoxyalkyl-, pyridylmethyl of alkoxyalkyl-groep voorstelt en R' een alkylgroep is,

wordt bereid door een onverzadigd halide met formule 2, waarbij Z' dezelfde betekenis heeft als Z of een groep is die omgezet kan worden tot Z en Hal een halogeenatoom voorstelt, in reaktie te brengen met een pyridyloxy-2-fenol met formule 3, in aanwezigheid van een waterstofhalide onttrekkend middel zoals een base bij een temperatuur van  $100-150^\circ\text{C}$  en desgewenst Z' wordt omgezet tot Z door een verestering, een hydrogenering, een neutralisatie of een amidering.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat een pyridyloxyfenoxy-onverzadigd zuur met formule 4 of het zuur halide hiervan met formule 9, wordt bereid door een reaktie van het onverzadigd halide met formule  $\text{Hal-CHCH=CHCOOH}$  en het pyridyloxy-2-fenol met formule 3, aangegeven op het formuleblad, en indien nodig een halogeneringsmiddel, reageert met het verkregen pyridyloxyfenoxy-onverzadigd zuur met formule 4 en vervolgens de verbinding met formule 4 of formule 9 om te zetten tot de gewenste verbinding.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de verbinding met formule 4 of 9, aangegeven op het formuleblad, in reaktie wordt gebracht met een verbinding met formule  $\text{ROH}$  of  $\text{R'SH}$ , waarbij R en R' dezelfde betekenis hebben als boven is aangegeven, al of niet in aanwezigheid van een inert oplosmiddel, bij een temperatuur van  $0-150^\circ\text{C}$ .

4. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de verbinding met formule 4 of 9 gehydrogeneerd wordt ter verkrijging van een pyridyloxyfenoxy onverzadigde alcohol met formule 8, aangegeven op het formuleblad en indien noodzakelijk de onverzadigde alcohol met formule 8 in reaktie wordt gebracht met  $\text{R'''H}$  of  $\text{R'''Hal}$ .

790 42 42

5. Pyridyloxyfenoxy onverzadigd derivaat, met het kenmerk, dat dit over-  
eenkomt met formule 1, aangegeven op het formuleblad, waarbij Z de betekenis  
heeft van  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{COOR}$  of  $-\text{COSR}'$  en R een waterstofatoom of een zout voorstelt  
afgeleid van een organisch of anorganisch zuur, een alkyl-, haloalkyl-, alkenyl-,  
5 alkynyl-, fenyl-, halofenyl-, alkylfenyl-, benzyl-, alkoxyalkyleenoxyalkyl-,  
pyridylmethyl- of alkoxyalkylgroep en R' een alkylgroep voorstelt.

6. Pyridyloxyfenoxy onverzadigd derivaat volgens conclusie 5, met het  
kenmerk, dat het een pyridyloxyfenoxy onverzadigd derivaat is met formule 11,  
10 aangegeven op het formuleblad, waarbij R dezelfde betekenis heeft als boven is  
aangegeven.

7. Pyridyloxyfenoxy onverzadigd derivaat volgens conclusie 5, met het  
kenmerk, dat dit een pyridyloxyfenoxy onverzadigd derivaat is met formule 12,  
15 aangegeven op het formuleblad, waarbij R' dezelfde betekenis heeft als boven  
is aangegeven.

8. Pyridyloxyfenoxy onverzadigd derivaat volgens conclusie 5, met het ken-  
merk, dat dit een pyridyloxyfenoxy onverzadigd derivaat is met formule 13,  
20 aangegeven op het formuleblad.

9. Werkwijze ter bereiding van een herbicidale samenstelling, op basis van  
een actief herbicide en de gewenste hulpstoffen, met het kenmerk, dat als actief  
herbicide een verbinding gebruikt wordt met formule 1, aangegeven op het formule-  
25 blad, waarbij de betekenis van Z, R en R' dezelfde is als aangegeven is voor  
conclusie 1.

10. Herbicidale samenstelling volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat  
als actieve component een pyridyloxyfenoxy onverzadigd derivaat gebruikt wordt  
30 met formule 11, aangegeven op het formuleblad.

11. Herbicidale samenstelling volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat  
als actieve verbinding een pyridyloxyfenoxy onverzadigd derivaat gebruikt wordt  
met formule 13, aangegeven op het formuleblad.

7904242

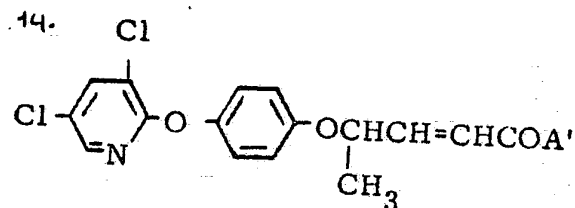
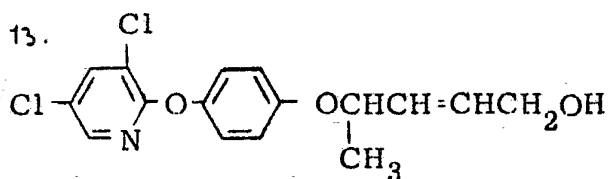
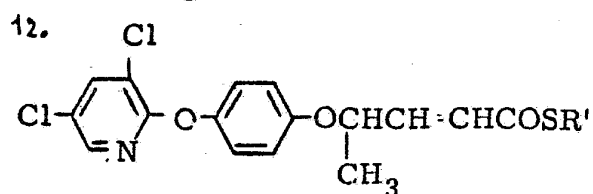
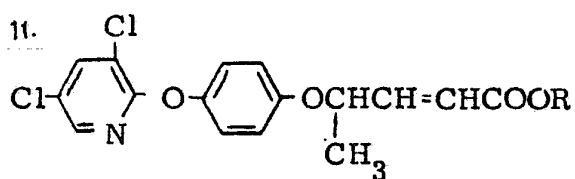
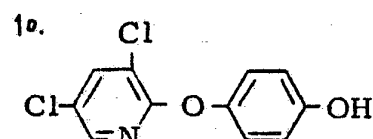
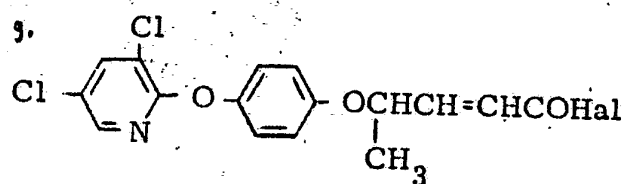
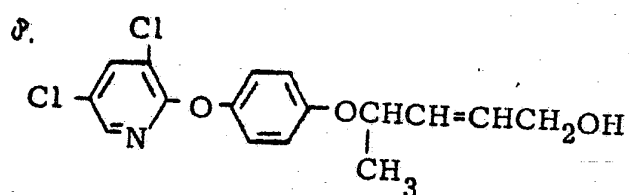
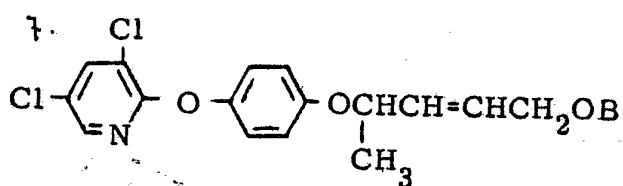
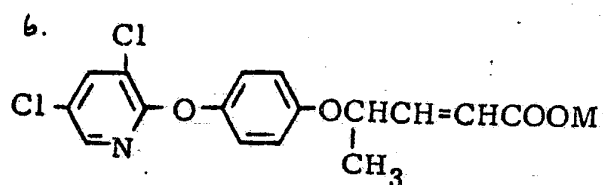
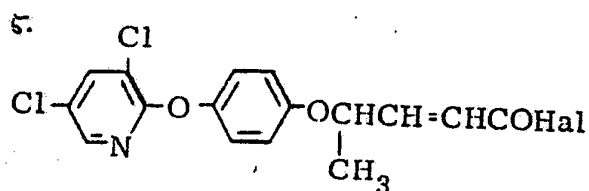
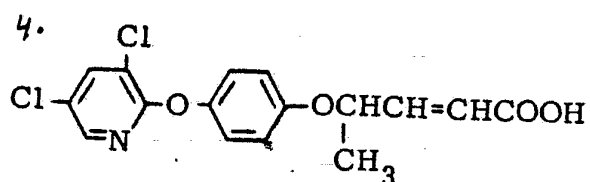
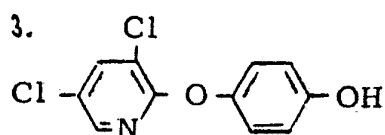
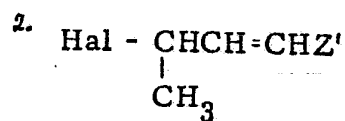
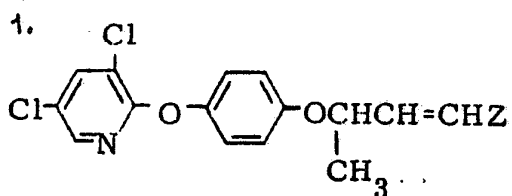
12. Werkwijze voor het bestrijden van onkruid, door het uitvoeren van een behandeling van de grond of een bladbehandeling met een herbicidale samenstelling, met het kenmerk, dat een herbicidale actieve component gebruikt wordt en de actieve stof aangebracht wordt in een hoeveelheid van 0,01 tot 10 kg/ha.

5

13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat de herbicidale effectieve hoeveelheid aan de actieve stof 10-10000 dpm is bij een bladbehandeling.

790 42 42

## -FORMULEBLAD-



-formuleblad vervolg-

