

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143831 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

- (21) Ansøgning nr. 1183/75 (51) Int.Cl.³ A 01 N 33/18 //
(22) Indleveringsdag 20. mar. 1975 C 07 C 87/62
(24) Løbedag 20. mar. 1975
(41) Alm. tilgængelig 24. sep. 1975
(44) Fremlagt 19. okt. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 23. mar. 1974, 13028/74, GB

(71) Ansøger LILLY INDUSTRIES LIMITED, London W1R OPA, GB.

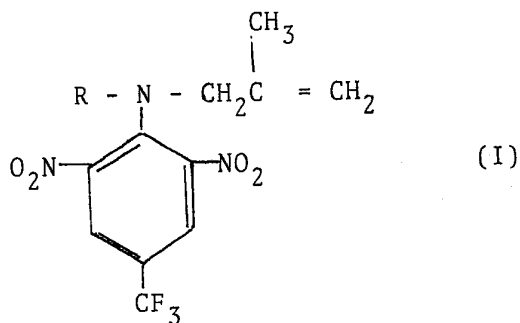
(72) Opfinder Herschel Donovan Porter, US.

(74) Fuldmægtig Th. Ostenfeld Patentbureau A/S.

(54) Fremgangsmåde til selektiv bekæmpelse af ukrudt i afgrøder og middel til udøvelse af fremgangsmåden.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til selektiv bekæmpelse af ukrudt i afgrøder, samt et middel til udøvelse af fremgangsmåden.

Fremgangsmåden er ifølge opfindelsen ejendommelig ved, at der tilføres afgrødeområdet en herbicid effektiv mængde af et 2,6-dinitroanilinderivat med den almene formel I



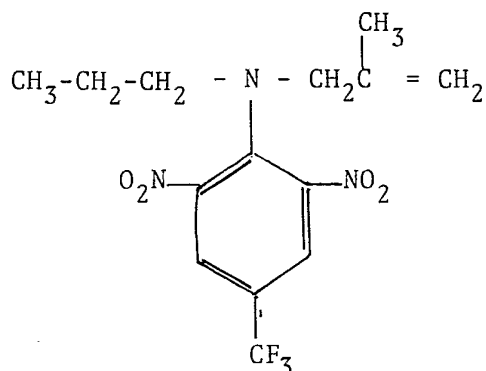
LN 143831 B

hvori R betegner en ethyl-, propyl- eller allylgruppe, under de forudsætninger, at 2,6-dinitroanilinderivatet, når R betegner ethylgruppen, tilføres i en anden form end som et flydende præparat omfattende et N-aryl-N'-alkoxyurinstofherbicid, eller som en blanding indeholdende en herbicid aktiv 3-methylthio-4-amino-6-substitueret-1,2,4-triazin-5-on.

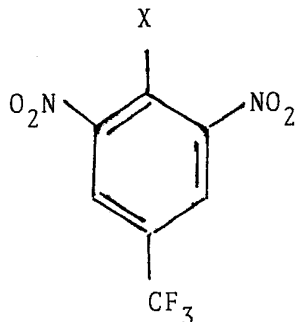
Der kendes mange 2,6-dinitroanilinderivater med herbicid aktivitet og især kendes der fra beskrivelsen til britisk patent nr. 1,348,428 herbicid aktive forbindelser af denne type, der ligesom de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte forbindelser indeholder en trifluormethylgruppe i 4-stillingen. Det har uventet vist sig, at de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte 2,6-dinitroanilinderivater, som indeholder en 2-methylallylgruppe, har et bredt aktivitetsspektrum over for mange ukrudtstyper, herunder ukrudtstyper, som ikke vides at kunne bekæmpes med de fra britisk patentskrift nr. 1,348,428 kendte forbindelser. Det har også vist sig, at de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte forbindelser kan anvendes som eneste herbicid aktive forbindelse, hvorimod man for andre 2,6-dinitroanilinderivaters vedkommende, herunder de i britisk patentskrift nr. 1,348,428 omhandlede, kræver samtidig tilstedeværelse af andre herbicid aktive forbindelser.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen foretrækkes det at anvende forbindelsen med den almene formel I, hvori R betyder ethylgruppen. Herved har det vist sig, at man kan bekæmpe ukrudtstyper af slægten Solanum, fx. Solanum nigrum, over for hvilken de mest aktive forbindelser ifølge britisk patentskrift nr. 1,348,428 ikke udviser nogen væsentlig aktivitet.

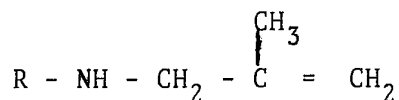
Blandt forbindelserne med formel I er det ikke tidligere kendt at anvende forbindelsen, hvori R betegner en propylgruppe, til herbicide formål og et middel til udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen er derfor ejendommeligt ved, at det indeholder et 2,6-dinitroanilinderivat med formlen



De omhandlede 2,6-dinitroanilinderivater kan fremstilles ved, at man omsætter et dinitrobenzenderivat med formlen



hvori X betegner halogen, fortrinsvis chlor, med en amin med formlen



hvori R har den ovenfor anførte betydning.

Syntesen foretages fortrinsvis i et organisk opløsningsmiddel eller et basisk vandigt medium, ved en temperatur fra 0°C til ca. 100°C eller højere. Reaktionstiderne varierer typisk fra ca. en time til ca. 24 timer afhængigt af temperaturen.

Alle de som udgangsmaterialer anvendte forbindelser til syntese af de omhandlede forbindelser er kommercielt tilgængelige eller kan fremstilles ved hjælp af metoder som kendes fra den kemiske litteratur.

Anvendelige organiske opløsningsmidler omfatter de aromatiske carbonhydrider såsom benzen og toluen, alkoholerne såsom ethanol og isopropanol, og andre for reaktionen inerte opløsningsmidler såsom tetrahydrofuran og dimethylsulfoxid. Et syrebindende middel såsom triethylamin bør sættes til det organiske opløsningsmiddel til absorption af hydrogen halogenidet (f.eks. HCl) som frigøres under reaktion. Reaktionen forløber også godt i basisk vandigt medium; den anvendte base er fortrinsvis natriumcarbonat, selvom andre baser såsom natriumhydroxid eller kaliumcarbonat også er anvendelige.

Reaktionstemperaturen kan variere fra 0°C til ca. 100°C eller endog højere, når højtryksapparatet anvendes. Som sædvanligt er det mest hensigtsmæssigt at lade reaktionen forløbe ved tilbagesvalingstemperaturen for reaktionsblandingen. Ingen bireaktioner eller termisk nedbrydning opstår ved at gennemføre reaktionerne ved

forhøjede temperaturer.

I almindelighed nærmer reaktionerne sig deres afslutning med en hastighed, der afhænger af temperaturen. Således kan reaktionshastigheden forøges ved anvendelse af et højt kogende opløsningsmiddel for reaktionen og ved at arbejde ved tilbagesvalingstemperatur. En time er tilstrækkeligt til at fremstille et væsentligt udbytte af en vilkårlig af forbindelserne. Selv ved lave temperaturer er 24 timer tilstrækkeligt for at man nærmer sig maksimalt udbytte for en vilkårlig af forbindelserne.

I overensstemmelse med den ovennævnte almene fremgangsmåde fremstilledes forbindelserne med formel I.

Eksempel 1

N-Allyl-N-methallyl-4- trifluormethyl-2,6-dinitroanilin, smeltepunkt 53-54°C.

Eksempel 2

N-Ethyl-N-methallyl-4- trifluormethyl-2,6-dinitroanilin, smeltepunkt 54-57°C.

Eksempel 3

N-Methallyl-N-propyl-4- trifluormethyl-2,6-dinitroanilin, smeltepunkt 41-43°C.

Følgende herbicide test-metode anvendtes til undersøgelsen af de omhandlede forbindelser.

Den jord, hvori test-planterne voksede, var en blanding af lige store volumendele sand og en middel-svær topjord. Planterne dyrkedes i flade, galvaniserede stålskåle af en længde på 35 cm, en bredde på 25 cm og en dybde på 8 cm. Skålenes bunde var riflede og perforerede til dræning.

Test-forbindelsen formuleredes ved opløsning af 120 mg deraf i 2.5 ml af en opløsning indeholdende 10 g emulgeringsmidler i en blanding af 1 liter acetone og 1 liter ethanol. De 2,5 ml opløsning dispergeredes dernæst i 22,5 ml vand indeholdende 0.045% af emulgeringsmidlerne. Den vandige dispersion fortyndedes passende til fremstilling af præparater, der ville tilføre de rette mængder af test-forbindelse, når 12,5 ml dispersion påførtes hver flade.

3,785 l af jordblandingen anbragtes i hver skål og udglattedes. Frø af test-planterne plantedes i jorden i rækker vinkelret på skålens længdeakse og dækkedes med jord. Ca. en halv liter flydende gødningsmiddel indeholdende 2,5 g opløselig 18-25-18 gødning sattes til hver skål efter plantning.

Test-forbindelsen påførtes skålen samme dag frøene plantedes ved at sprøjte dispersionen af forbindelsen jævnt over jorden med en forstøversprøjte.

Efter behandling anbragtes skålene i et drivhus, der holdtes ved en temperatur og fugtighed, som var passende for planternes vækst. Planterne iagttoges 12 dage efter behandling, og hvert tilfælde tildeltes karakterer efter en skala fra 1 - 5. En karakter på 1 viser, at planterne spirede og voksene normalt, og en karakter på 5 viser, at planterne ikke spirede eller døde hurtigt efter spiring. Karakterer på 2, 3 eller 4 viser henholdsvis ringe, moderat eller kraftig skade. De ved afprøvning af forbindelserne ifølge opfindelsen opnåede resultater ved tilførselsmængder på ca. 1,135 og ca. 4,540 kg/hektar var følgende, idet forbindelserne er identificeret ved hjælp af nummeret på det tilsvarende eksempel ovenfor.

Forbindel- se nr.	Tilført mængde ca kg/hektar	AFGRØDER							UKRUDTSTYPER										
		Bomuld	Soyabønne	Hvede	Lucerne	Sukkerroer	Ris	Agurk	Tomat	Echinochloa crusgalli	Chenopodium album	Digitaria sanguinalis	Brassica sp.	Amaranthus retroflexus	Setaria sp.	Avena sp.	Abutilon theophrasti	Ipomea sp.	Zinnia sp.
1	1,135	1	1	3	2	2	3	1	2	4	3	5	2	3	4	3	2	1	2
	4,540	4	1	3	3	2	4	1	2	4	4	5	2	4	4	3	2	1	1
2	1,135	-	1	2	1	3	4	1	1	5	4	1	1	4	5	4	1	1	1
	4,540	-	3	5	4	4	5	3	3	5	5	3	2	5	5	3	2	2	2
3	1,135	4	3	2	2	3	4	3	2	4	4	5	2	4	4	3	2	2	2
	4,540	4	1	3	3	3	5	4	3	4	5	3	3	4	4	4	3	2	2

Som det fremgår af foranstående data er fremgangsmåden ifølge opfindelsen sikker at anvende på mange økonomisk vigtige afgrøder, blandt hvilke bomuld, soyabønner og sukkerroer er særligt foretrukne. Andre afgrøder, hvorpå fremgangsmåden med fordel kan anvendes, omfatter kartoffel, tomat, tobak, løg, melon og agurk.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan anvendes på mange ukrudtstyper, der angriber og skader ovennævnte og andre afgrøder, således som ovenstående data belyser. Andre ukrudtstyper, der formodes at kunne bekæmpes, omfatter *Solanum nigrum*, *Chenopodium album*, *Polygonum convolvulus*, *Datura stramonium*, *Portulaca oleracea*, *Convolvulus arvensis*, *Fumaria officinalis*, *Echinochloa crus-galli*, *Setaria sp.*, *Poa annua* og *Phalaris minor*.

Blandt de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte 2,6-dinitroanilinderivater med den almene formel I er den mest foretrukne forbindelse som nævnt den, hvori R betegner ethylgruppen, dvs. N-ethyl-N-2-methylallyl-4-trifluormethyl-2,6-dinitroanilin. Denne forbindelse sammenlignedes med forbindelser ifølge britisk patentskrift nr. 1,348,428, nemlig N,N-dipropyl-4-trifluormethyl-2,6-dinitroanilin og N-butyl-N-ethyl-4-trifluormethyl-2,6-dinitroanilin over for *Solanum nigrum*.

De aktive bestanddele inkorporeredes i jorden før plantning af afgrøder af hhv. jordnødder og bomuld. I jordnødder gav forbindelsen N-ethyl-N-2-methylallyl-4-trifluormethyl-2,6-dinitroanilin ifølge opfindelsen en bekæmpelse af *Solanum nigrum* på 100% ved en tilført mængde på 1,25 kg/ha, mens den kendte forbindelse N-butyl-N-ethyl-4-trifluormethyl-2,6-dinitroanilin gav en bekæmpelse af *Solanum nigrum* på 79% ved en tilført mængde på 1,15 kg/ha. I bomuld gav den før nævnte forbindelse ifølge opfindelsen en bekæmpelse af *Solanum nigrum* på 87% ved en tilført mængde på 1,0 kg/ha, mens den kendte forbindelse N,N-dipropyl-4-trifluormethyl-2,6-dinitroanilin gav en bekæmpelse af *Solanum nigrum* på 55% ved en tilført mængde på 1,0 kg/ha.

I almindelighed er det bedst at tilføre forbindelserne inden afgrødefrøene plantes, men efter at afgrødeområdet er blevet gjort klart til plantning. Det er sædvanligvis mest effektivt at inkorporere forbindelsen i jordens top lag ved at blande jorden med et redskab såsom en roterende hakke, rullende kultivator eller pladeharve efter at forbindelsen er tilført markjorden. Inkorporeringsredskabet bør blande forbindelsen i et jordlag af fra ca. 5 cm til ca. 15 cm dybde.

I det mindste en herbicidt effektiv mængde af forbindelsen skal tilføres afgrødeområdet. I almindelighed ligger effektive herbicide mængder i intervallet mellem ca. 0,28 og ca. 11,35 kg/ha. Det foretrukne interval for den tilførte mængde er på ca. 0,57 til ca. 4,54 kg/ha. Det vil være indlysende for formanden at mængder, der enten ligger under eller over det anførte interval, til tider kan være nødvendige for at opnå de bedste resultater i praksis.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen bekæmper væksten af ukrudts-spirer og spiringen af ukrudt i et omfang, der afhænger af ukrudts-arten og identiteten og mængderne af de tilførte forbindelser. I nogle tilfælde udryddes, som det fremgår af ovenstående herbicide test-data, hele mængden af ukrudt. I andre tilfælde beskadiges det spirende ukrudt kun, eller en del af ukrudtet dræbes, og en del beskadiges. Beskadigelsen af en ukrudtsspire, som vokser i et opdyrket område, er meget gunstig for afgrøden, fordi de normalt voksende afgrødeplanter skygger og får det langsomt voksende ukrudt til at visne. Skyggeeffekten af afgrøden er særlig vigtig ved en buskagtig afgrøde såsom bomuld eller en vilkårlig af bønnefamilien.

Selvom forbindelserne kan tilføres det opdyrkede område i ren form, er det mest hensigtsmæssigt at tilføre dem i form af herbicide præparater. De herbicide præparater indeholder en eller flere af de omhandlede forbindelser kombineret med mindst én inert bærer. De inerte bærere kan enten være flydende eller faste.

Inerte bærere som indgår i præparaterne og fremgangsmåder til fremstilling af præparaterne er sådanne, der er konventionelle inden for den landbrugstekniske kemi. En vis forklaring på formuleringen af de omhandlede herbicide præparater vil alligevel blive givet for at sikre at de bedste udførelsesformer fremgår klart.

Meget ofte formuleres forbindelserne som koncentrerede præparater for tilførsel til jorden i form af vandige dispersioner eller emulsioner, der indeholder fra ca. 0,1% til ca. 1% af forbindelsen. Vanddispergerbare eller emulgerbare præparater er enten findelte faste stoffer sædvanlig kendt som befugtelige pulvere, eller væsker sædvanligvis kendt som emulgerbare koncentrat.

Herbicide befugtelige pulvere omfatter en intim blanding af den aktive forbindelse, en inert bærer og overfladeaktive midler. Koncentrationen af den aktive forbindelse er sædvanligvis fra ca. 10% til ca. 90%. Den inerte bærer er sædvanligvis udvalgt blandt attapulgit-lertyperne, montmorillonit-lertyperne, diatomé-jordty-

perne eller de rensede silicater. Effektive overfladeaktive midler, der udgør fra ca. 0,5% til ca. 10% af det befugtelige pulver, findes blandt de sulfonerede ligniner, de kondenserede naphthalin-sulfonater, naphthalinsulfonaterne, alkylbenzensulfonaterne, alkylsulfaterne og ikke-ioniske overfladeaktive midler såsom ethylenoxid-additionsforbindelser med phenol.

Typiske herbicide emulgerbare koncentratere af forbindelserne omfatter en bekvem koncentration af den aktive forbindelse, såsom fra ca. 50 til ca. 600 g/l væske, opløst i en inert bærer såsom en blanding af vand-ublandbart organisk opløsningsmiddel og emulgeringsmidler. Det organiske opløsningsmiddel udvælges med hensyn til dets opløsningsevne og dets pris.

Anvendelige organiske opløsningsmidler omfatter aromaterne, specielt xylenerne, og af jordoliefraktionerne, specielt de højt-kogende naphthaleniske og olefiniske dele af jordolie såsom tung aromatisk naphtha. Andre organiske opløsningsmidler kan også anvendes såsom de terpeniske opløsningsmidler, herunder kolofonium-derivater. Emulgeringsmidler, der udgør ca. 0,5 til ca. 10% af de emulgerbare koncentratere, udvælges blandt de samme typer overfladeaktive midler, som anvendes til befugtelige pulvere.

Granulære præparater er også hensigtsmæssige formler for tilførsel af forbindelserne ved simpel fordeling af præparatet jævnt over det opdyrkede område. Herbicide granulatere omfatter typisk en forbindelse dispergeret på en granulær inert bærer, for hvilken groft malet ler er typisk. Partikelstørrelsen af sådanne granulatere varierer sædvanligvis fra ca. 0,1 til ca. 3 mm. Den sædvanlige formuleringsproces omfatter opløsning af forbindelsen i et opløsningsmiddel såsom petroleum eller svær aromatisk naphtha, og tilførselen af opløsningen til bæreren i en passende blander. Mindre økonomisk kan forbindelsen dispergeres i en dej sammensat af fugtigt ler eller en anden bærer, hvilken dej dernæst tørres og formales groft til fremstilling af det ønskede granulære produkt.

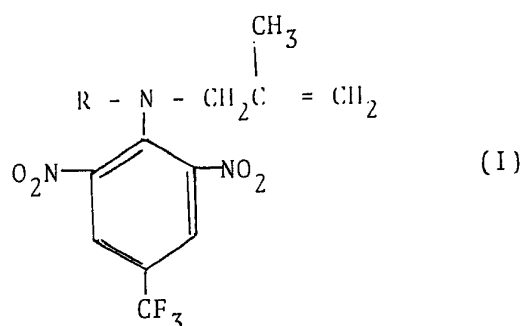
De herbicide præparater kan tilføres det opdyrkede område ved anvendelsen af konventionelt apparatur. For eksempel kan vand-dispergerede præparater påføres ved hjælp af sprøjtemidler, der kan være håndbårne, traktormonterede, selvdrivende eller trukne. Granulære præparater kan påføres ved hjælp af en vilkårlig blandt mange

påføringsmidler, der nu er i almindelig brug. Operatøren af tilførselsapparatet behøver blot at drage omsorg for at tilføre en mængde af præparatet pr. hektar, som tilfører den ønskede mængde af forbindelsen, og at tilføre den jævnt over hele det opdyrkede område.

De herbicide præparater kan som eneste aktive bestanddel indeholde en forbindelse med formel I. Alternativt kan de også indeholde andre herbicider såsom urinstof-herbicider, f.eks. 3-(3,4-dichlorphenyl)-1-methoxy-1-methylurinstof, 3-(4-chlorphenyl)-1-methoxy-1-methylurinstof; 3-(4-bromphenyl)-1-methoxy-1-methylurinstof; 3-(3,4-dichlorphenyl)-1,1-dimethylurinstof; N'-4-(4-chlorphenoxy)phenyl-N,N-dimethylurinstof, og N'-(3-chlor-4-methoxyphenyl)-N,N-dimethylurinstof; triazin-herbicider såsom 2-chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin; 2-chlor-4,6-bis(ethylamino)-1,3,5-triazin; 4-ethylamino-2-methylthio-6-t-butylamino-1,3,5-triazin; phenoxy-herbicider såsom 4-(2,4-dichlorphenoxy)-smørsyre; 4-(4-chlor-2-methylphenoxy)-smørsyre og 2-[(4-chlor-o-tolyl)oxyl]-propionsyre; carbamat-herbicider såsom isopropyl-N-(3-chlorphenyl)carbamate; amid-herbicider såsom N-(4-chlorphenyl)-2,2-dimethyl-valeramid og 2-(α -naphthoxy)-N,N-diethyl-propionamid; eller herbicider såsom 2-(1-methyl-n-propyl)-4,6-dinitrophenol; 3,5-dinitro-N,N-dipropylsulphanilamid; 5-amino-4-chlor-2-phenyl-3-pyridazon og 1-(5-t-butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1,3-dimethylurinstof og thiolcarbamate-herbicider såsom S-ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat.

PATENTKRAV

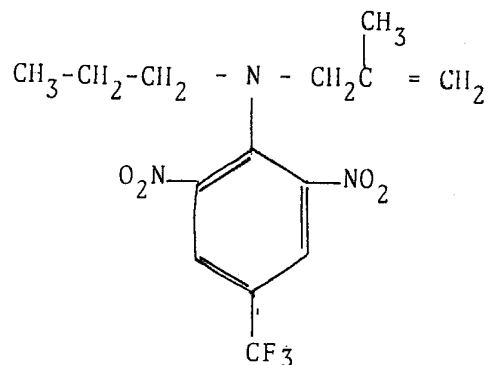
1. Fremgangsmåde til selektiv bekæmpelse af ukrudt i afgrøder, kendt ved, at der tilføres afgrødeområdet en herbicid effektive mængde af et 2,6-dinitroanilinderivat med den almene formel I



hvor R betegner en ethyl-,propyl- eller allylgruppe, under de forudsætninger, at 2,6-dinitroanilinderivatet, når R betegner ethylgruppen, tilføres i en anden form end som et flydende præparat omfattende et N-aryl-N'-alkoxyurinstofherbicid, eller som en blanding indeholdende en herbicid aktiv 3-methylthio-4-amino-6-substitueret-1,2,4-triazin-5-on.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendt ved, at R betegner ethylgruppen.

3. Middel til udøvelse af fremgangsmåden ifølge krav 1, kendt ved, at det indeholder et 2,6-dinitroanilinderivat med formlen

Fremdragne publikationer:

Dansk fremlæggelsesskrift nr. 117037 (patent nr. 117037)
 Dansk patentansøgning nr. 4250/74 (patent nr. 140741)
 Britisk patent nr. 1348428.