

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 159879 B



- (21) Patentansøgning nr.: 0993/82
(22) Indleveringsdag: 08 mar 1982
(41) Alm. tilgængelig: 10 sep 1982
(44) Fremlagt: 24 dec 1990
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: 09 mar 1981 DE 3108873

(51) Int.Cl.⁵ C 07 D 215/18
C 07 D 215/48
C 07 D 401/12
A 01 N 43/42
// (C 07 D 401/12,
C 07 D 213:00,
C 07 D 215:00)

- (71) Ansøger: *BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38; 6700 Ludwigshafen, DE
(72) Opfinder: Helmut *Hagen; DE, Juergen *Markert; DE, Bruno *Wuerzer; DE

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Dichlorquinolinderivater, herbicid, der indeholder disse derivater og fremgangsmåde til bekæmpelse af uønsket plantevækst

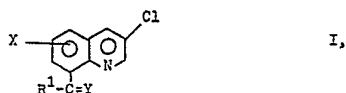
(56) Fremdragne publikationer

DE off. g. skrift nr. 2322143
DE pat. nr. 2437297
US pat. nr. 2661276
AT pat. nr. 359497

(57) Sammendrag:

993-82

Dichlorquinolinderivaterne har formel I



hvor

X er chlor,

Y er oxygen, svovl, hydroxyimino, to hydrogenatomer, to chloratomer eller gruppen =N-A-B, hvor A er en direkte binding eller en CH₂-gruppe og B er en eventuelt med chloratomer, nitro-, methyl- eller trifluormethyl- eller methoxygrupper substitueret phenyl- eller pyridingruppe, og

R¹ er hydrogen, halogen, cyano, gruppen -NR²R³ - hvor R² og R³ er hydrogen, alkyl, alkenyl, hydroxy-alkyl, formyl, cyclohexyl, phenyl, pyridinyl eller begge dan-

ner gruppen (CH₂)₄ eller (CH₂)₅, hvorved en CH₂-gruppe kan være erstattet med et oxygen- eller nitrogenatom eller en N-CH₂-gruppe-, en COOH-gruppe eller gruppen OM, hvor M er et metal fra den 1. eller 2. hovedgruppe af det periodiske system, hydrogen, alkyl, en eventuelt med halogen, nitro, alkyl eller trihalogenmethyl substitueret phenylgruppe eller gruppen H₂NR²R³, eller hvor Y og R¹ sammen med C-atomet betyder en nitril-gruppe.

Det har vist sig, at disse dichlorquinolinderivater har en god herbicid aktivitet.

DK 159879 B

Opfindelsen angår hidtil ukendte dichlorquinolinderivater, et herbicid, der indeholder disse derivater, og en fremgangsmåde til bekæmpelse af uønsket plantevækst ved behandling af planterne eller jordbunden med disse derivater.

Quinolinforbindelser, såsom for eksempel 7-chlorquinolin (DE-offentliggørelsesskrift nr. S 23 22 143) og 4-chlor-3-nitroquinolin (US-patentskrift nr. 2 661 276), er beskrevet som herbicider med selektive egenskaber samt også i forbindelse med total vegetationsbekæmpelse. Der sker en bemærkelsesværdig aftrapning af virkningen og et betydeligt aktivitetsstab ved indføring af en carboxylgruppe i 7-chlor-4-hydroxyquinolin til dannelse af 7-chlor-4-hydroxyquinolin-2-carboxylsyre. Det samme gælder for andre derivater af denne type. For disse quinolinforbindelser og for de forbindelser, der er kendt fra US patentskrift nr. 4036963, DE offentliggørelsesskrift nr. 2322143 og US patentskrift nr. 2661276, gælder det, at kombinationen af deres herbicide aktivitet over for uønsket plantevækst og deres indifferens over for ønskede kulturplanter ikke er optimal.

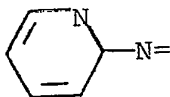
Det er således opfindelsens formål at tilvejebringe nye quinolinforbindelser, i forbindelse med hvilke kombinationen af herbicid aktivitet over for uønsket plantevækst og indifferens over for ønskede kulturplanter er mere optimale end for de kendte, herbicide quinolinforbindelser.

Dichlorquinolinderivaterne ifølge opfindelsen er ejendommelige ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne. Det har overraskende vist sig, at disse quinolinderivater opfylder opfindelsens formål.

I formel I i krav 1 betyder X fortrinsvis et chloratom i 7-stilling, R_1 et hydrogenatom eller en OH-, ONa-,

$\oplus$
 $\text{ONH}_2(\text{CH}_3)_2$ -gruppe og Y et oxygenatom, to chlor- eller to hydrogenatomer eller gruppen

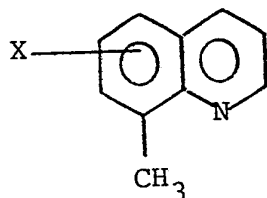
5



10

De nye forbindelser med formelen I kan fremstilles ved, at man chlorerer en forbindelse med formelen

15

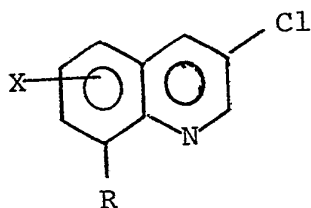


II,

20

hvor X har den i krav 1 angivne betydning, med chlor i nærvær af en radikalstarter under udelukkelse af lys ved $140-190^\circ\text{C}$, og at man eventuelt overfører de således fremkomne forbindelser med formel III

25



III,

30

hvor X har samme betydning som ovenfor anført, og R betyder chlormethyl, dichlormethyl eller trichlormethyl, til forbindelserne med formel I, hvor gruppen $\text{R}^1-\text{C}=\text{Y}$ i formel I i krav 1 har en anden betydning end R.

35

De ved fremgangsmåden til fremstilling af dichlorquinolinderivaterne ifølge opfindelsen anvendte 8-methylquinoliner med formelen II er kendte forbindelser. Frem-

stillingen er for eksempel beskrevet af Bradford i J. Chem. Soc. 1947, s. 437 eller af Irving i J. Amer. Chem. Soc. 72 (1950), s. 4059.

5 Chloreringen af N-holdige heterocykler foretages på kendt måde i eddikesyre eller svovlsyre (jf. Houben/Weyl, bd. V/3, s. 725 f, George Thieme Verlag 1962) og ved sidekædechlorering under samtidig anvendelse af UV-lys, Houben-Weyl, bd. V/3, s. 747, Georg Thieme Verlag 1962.

10 Ved chloreringen af 8-methylquinolinerne med formelen II med chlor som chloreringsmiddel og med et velegnet valg af de øvrige reaktionsparametre kan man samtidigt gennemføre en specifik kernechlorering i 3-stilling af quino-
15 linerne og en sidekædechlorering. Ved indstilling af mængden eller varigheden af chlortilførselen er det ved de valgte reaktionsparametre muligt at gennemføre den tilsigtede fremstilling af 8-chlormethyl-, 8-dichlormethyl- eller 8-trichlormethylforbindelserne med den an-
20 givne formel III.

Chloreringen gennemføres med chlor som chloreringsmiddel i et indifferent opløsningsmiddel, såsom dichlorbenzen eller trichlorbenzen, i nærværelse af en radikalstarter, 25 såsom for eksempel azoisobutyronitril eller benzoylperoxid, under udelukkelse af lys, i et temperaturområde mellem 140 og 190⁰C, fortrinsvis ved 150-160⁰. Ved temperaturer over 190⁰C opnår man ikke mere nogen kernechlorering.

30 De forbindelser med formel I, hvori Y er et oxygenatom, og R¹ er hydrogen, opnår man ved behandling af de tilsvarende 8-dichlormethylforbindelser med formelen III ved stærke syrer, såsom koncentreret svovlsyre eller kon-
35 centreret saltsyre ved temperaturer mellem 50 og 150 °C.

De forbindelser med formel I, i hvilke Y er gruppen =
N-A-B, hvori A og B har de i krav 1 angivne betydninger
og R^1 er hydrogen, opnår man ud fra de tilsvarende
8-quinolincarbaldhyder og forbindelserne med formlen
5 H_2N-A-B , hvori A og B har de i krav 1 angivne betyd-
ninger, ved opvarmning til 50-150 °C i opløsningsmidler,
såsom alkoholer og alifatiske ethere, der også kan være
cycliske.

- 10 Ammoniumforbindelserne med formel I, hvor Y er O og
 R^1 er OM, hvor M er $H_2N^+R^2R^3$, hvor R^2 og R^3 har de i krav
1 angivne betydninger, opnår man ved omsætning af de til-
svarende 8-quinolincarboxylsyrer med aminer, fx i alko-
hol, dimethylformamid eller dimethylsulfoxid ved 50-100
15 °C. De tilsvarende 8-quinolincarboxylsyrer kan f.eks.
fremstilles som angivet i det næste afsnit.

De forbindelser med formel I, hvori R^1 er en OH-gruppe og
Y er O, opnår man for eksempel ved forsæbing af de til-
20 svarende 8-cyanoquinoliner med koncentreret svovlsyre.

De forbindelser med formel I, hvori R^1 er OH, opnår man
ved omsætning af de tilsvarende chlorforbindelser med
natrium- eller kaliumhydroxid.

25 Forbindelserne med formel I ifølge opfindelsen har, ved
anvendelse før og efter spiringen, herbicid virkning mod
uønskede planter og samtidigt er de forligelige med visse
kulturplanter, såsom raps, sukkerroer, havre, byg,
30 sorghum, ris, hvede, majs og solsikker, så de kan
anvendes som selektive midler.

For kulturplanter, der er følsomme over for de aktive
forbindelser med formel I ifølge opfindelsen, kan man
35 anvende udbringningsteknikker, ved hvilke de herbicide
midler ifølge opfindelsen ved hjælp af sprøjteapparater
ledes sådan, at bladene af følsomme kulturplanter så vidt

muligt ikke rammes, mens de rammer bladene af derunder voksende, uønskede planter eller den udækkede jordoverflade (post-directed, lay-by). I betragtning af den gode forligelighed og mangesidigheden af applikationsmetoderne kan man anvende herbiciderne ifølge opfindelsen til et stort antal kulturplanter til fjernelse af uønsket plantevækst. De anvendte mængder af forbindelserne med formel I eller af herbicider indeholdende disse forbindelser kan derved variere mellem 0,05 og 10 kg aktiv forbindelse/ha og derover.

Med henblik på en forøgelse af virkningsspektret kan man udbringe forbindelserne med formel I blandet med talrige repræsentanter for andre grupper af aktive forbindelser med herbicid eller vækstregulerende virkning. For eksempel kommer som blandingspartnere diazin, 4 H-3,1-benzoxazinderivater, benzothiadiazinoner, 2,6-dinitroaniliner, N-phenylcarbamat, thiocarbamat, halogen-carboxylsyrer, triaziner, amider, urinstoffer, diphenylethere, triazinoner, uraciler, benzofuranderivater og cyclohexan-1,3-dionderivater i betragtning.

Man kan også udbringe forbindelserne med formel I i kombination med andre plantebeskyttelsesmidler, fx med midler til bekæmpelse af skadelige organismer eller phytopatogene svampe eller bakterier. Af interesse er desuden blandbarheden med mineralsaltopløsninger, der anvendes til ophævelse af ernærings- eller sporelementmangler. Man kan også tilsætte ikke-phytopatogene olier og oliekoncentrater.

ANVENDELSESEKSEMPEL 1

Den herbicide virkning af dichlorquinolinderivaterne ifølge opfindelsen kan dokumenteres ved drivhusforøg.

Til fremdrivning af forsøgsplanter tjente blomsterurtepotter af plast med et indhold af 300 cm³ og med lerholdig sandjord med ca. 3% humus som substrat. Frøene af forsøgsplanterne blev fladsået, separeret efter arter.

5

Umiddelbart derefter påførte man ved behandling før spiringen de som herbicider foreliggende aktive forbindelser med formel I på jordoverfladen. De blev herved suspenderet eller emulgeret med vand samt fordelingsmiddel og udsprøjtet ved hjælp af fint fordelende dyser. Efter påføringen af midlerne lod man en let regn falde på jordoverfladen for at bringe spiring og vækst i gang. Derpå tildækkede man beholderne med transparente plasthætter, indtil planterne var vokset til. Denne tildækning fremmer regelmæssig spiring af forsøgsplanterne, hvis denne ikke hæmmes af de aktive forbindelser. De anvendte mængder af forbindelserne med formel I androg 0,5 kg/ha, 1,0 kg/ha og 2,0 kg/ha.

10

15

20

25

30

Med henblik på behandling efter spiringen fremdrev man først forsøgsplanterne i afhængighed af deres vækstform indtil en væksthøjde af 3 til 15 cm, og først derpå blev de behandlet. Forsøgsplanterne blev til dette formål enten sået direkte og fremdrevet i de samme beholdere, eller de blev fremdrevet separat som kimplanter og omplantet i forsøgsbeholderne nogle dage før behandlingen. De mængder af forbindelserne med formel I, der anvendtes til behandlingen efter spiringen, androg 0,5 kg/ha, 1,0 kg/ha, 2,0 kg/ha og 4,0 kg/ha. Man anvendte ikke nogen tildækning ved behandlingen efter spiringen.

35

Forsøgsbeholderne blev opstillet i et drivhus, hvorved man for termophile arter foretrak varmere områder (20 til 35 °C) og for sådanne arter, der trivedes bedst under moderate klimaforhold, foretrak 10 til 25 °C. Forsøgsperioden strakte sig over 2 til 4 uger. I dette tidsrum plejede man planterne, og deres reaktion på de enkelte

behandlinger blev bedømt.

5 Man foretog bedømmelsen i henhold til en skala fra 0 til 100. Derved betyder 100 ingen vækst af planterne eller fuldstændig ødelæggelse, i det mindste af de overjordiske dele, og 0 betyder ingen beskadigelse eller normal vækst. De planter, der i de følgende tabeller er forsynet med en stjerne (*), er kulturplanter, mens de øvrige planter i tabellerne er uønskede planter.

10

15

20

25

30

35

Tabel 1

Herbicid virkning af forbindelserne nr. 5, 10, 11 og 21 ved påføring før og efter spiring af 0,5 kg aktiv forbindelse/ha i drivhus.

		Før		Efter			
		spiring		spiring			
		<u>Beskadigelse i %</u>					
10	Forsøgsplanter	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.
		5	21	5	10	11	21
15	Brassica napus *	0	0	-	5	0	10
	Beta vulgaris *	-	0	-	-	-	-
	Hordeum vulgare *	0	-	-	-	-	-
	Oryza sativa *	-	-	0	-	-	0
	Triticum aestivum *	-	0	-	-	-	-
20	Zea mays *	0	-	-	-	-	-
	Abutilon theophrasti	-	80	-	-	-	-
	Cassia tora	-	-	98	-	-	95
	Echinochloa c.-g.	-	85	95	-	-	95
25	Galium aparine	98	100	-	80	85	100
	Lamium amplexicaule	95	-	-	-	-	-
	Lesbania exaltata	-	-	90	-	-	90
	Solanum nigrum	-	95	-	-	-	-
	Veronica spp	100	100	-	-	-	-

30

35

Tabel 2

Herbicide virkning af forbindelserne nr. 4, 5, 20 og 21 ved påføring før og efter spiring af 1,0 kg aktiv forbindelse/ha i drivhus.

		Før spiring			Efter spiring		
		<u>Beskadigelse i %</u>					
10	Forsøgsplanter	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 5	Nr. 20	Nr. 21
15	Brassica napus *	0	-	0	0	0	0
	Oryza sativa *	2	-	0	6	0	0
	Sorghum bicolor *	10	-	-	-	-	-
	Triticum aestivum *	-	-	0	-	5	0
20	Cassia tora	93	100	-	85	-	-
	Cirsium arvense	-	-	-	-	80	85
	Datura stramonium	95	98	90	-	-	-
	Echinochloa c.-g.	-	98	-	95	90	-
	Euphorbia genicu-						
25	lata	90	-	-	-	-	-
	Galium aparine	73	100	-	95	98	90
	Ipomoea spp.	-	98	-	-	-	-
	Laium spp.	-	-	-	-	90	95
	Sesbania exaltata	-	99	100	100	-	100
30	Setaria faberii8	-	100	-	97	-	-
	Sida spinosa	98	-	98	-	-	-
	Solanum nigrum	-	98	-	-	-	-
	Veronica spp.	-	98	95	100	100	100

TABEL 3

Herbicid virkning af forbindelserne nr. 2, 7 og 16 ved
 påføring før og efter spiring af 2,0 kg aktiv forbindelse
 /ha og af forbindelse nr. 1 ved påføring efter spiring af
 4,0 kg aktivt stof/ha i drivhus

Forsøgsplanter	Før spiring			Efter spiring		
	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.	Nr.
	2	7	16	1	2	7

Avena sativa *	-	-	-	-	10	-
Brassica napus *	-	0	0	-	0	-
Helianthus annuus*	5	-	-	-	-	-
Oryza sativa*	0	-	-	10	1	0
Triticum aestivum*	10	0	0	-	7	-
Cassia tora	90	-	-	-	-	-
Chrysanthemum spp.	90	-	-	-	-	-
Datura stramonium	-	-	-	-	-	-
Euphorbia geniculata	-	-	-	-	-	-
Galium aparine	-	-	-	-	70	-
Lamium spp.	-	-	-	-	83	-
Sesbania exaltata	-	-	-	100	-	100
Setaria italica	-	-	-	-	-	-
Solanum nigrum	95	-	-	-	-	-
Veronica spp.	90	90	85	-	77	-

ANVENDELSESEKSEMPEL 2

Disse anvendelsesforsøg blev foretaget før spiringen og

efter spiringen i et drivhus.

De aktive herbicider, som blev undersøgt, var:

5 7-chlor-4-hydroxyquinolin-2-carboxylsyre (B; kendt fra
US patentskrift nr. 2 661 276, spalte 4, linie 27),

6-chlor-quinolin-8-carboxylsyre (C; kendt fra US patent-
skrift nr. 4 036 963, spalte 5, eksempel 18) og forbind-
10 elserne nr. 5, 10, 11 og 21 ifølge opfindelsen.

Forsøgsplanterne var:

Brassica napus (raps) *

15

Oryza sativa (ris)*

Cassia tora

20 Echinochloa crus/galli (hanespore)

Galium aparine

Setaria italica

25

Urtica urens (brændenælde)

Veronica persica

30 Datura stramonium (pigæble)

Ipomoea spp.

Sesbania exaltata (hamp sesbania)

35 Påføringsintensiteterne og forsøgsresultaterne er angivet
i de følgende tabeller.

Tabel 4

Beskadigelse (%) ved påføring efter
spiring af 1,0 kg aktiv forbindelse/ha

5

	Forsøgsplanter	Nr. 5	B

	Brassica napus *	0	10
10	Oryza sativa*	5	0
	Cassia tora	70	0
	Echinochloa crus-galli	90	0
	Galium aparine	95	25
	Setaria italica	97	5
15	Urtica urens	95	0
	Veronica persica	100	0

Tabel 5

20

Beskadigelse (%) ved påføring før
spiring af 1,0 kg aktiv forbindelse/ha

	Forsøgsplanter	Nr. 5	B
25	-----		
	Cassia tora	100	0
	Datura stramonium	90	20
	Echinochloa crus-galli	99	0
30	Galium aparine	100	25
	Ipomoea spp.	97	0
	Setaria italica	99	5
	Sesbania exaltata	100	0

35	0 = ingen beskadigelse		
	100 = planter ødelagt		

Tabel 6

Forsøgsplanter og beskadigelse (%)
ved påføring efter spiring

5	Aktiv forb. nr.	Påførings- intensitet (kg/ha)	Oryza* sativa	Cassia tora	Echinochloa crus-galli	Sesbania exalta

10	C	0,5	0	0	0	0
	5	0,5	0	98	95	90
	21	0,5	0	95	95	90

15

Tabel 7

Forsøgsplanter og beskadigelse (%)
ved påføring efter spiring

20	Aktiv forb. nr.	Påførings- intensitet (kg/ha)	Brassica napus*	Galium aparine

25	C	0,5	0	40
	21	0,5	10	100
	10	0,5	5	80
30	11	0,5	0	85

35

Tabel 8

Forsøgsplanter og beskadigelse (%) ved
påføring før spiring

5

Aktiv Påførings-
forb. inten-

 sitet Cassis Echinochloa Galium Ipomoea Sesbania
nr. (kg/ha) tora crus-galli aparine spp. exaltata

10

C	1,0	0	0	10	0	0
5	1,0	100	98	100	98	100
21	1,0	100	100	100	98	100

15

Ved undersøgelsen for selektiv herbicid virkning ved
anvendelse før spiringen i drivhus ved anvendte mængder
på 2,0 kg aktiv forbindelse/ha viser forbindelsen frem-
stillet i eksempel 2 en ret god herbicid virkning og en
god eller acceptabel forlidelighed med ris, solsikke og
hvede, jævnfør tabel 3. Ligeledes har denne forbindelse
ved den selektive ukrudtsbekæmpelse ved anvendelse efter
spiringen i drivhus ved anvendte mængder på 2,0 kg aktiv
forbindelse/ha en betydelig herbicid aktivitet med god
eller antagelig tolerance for kulturplanter, såsom havre,
ris, rasp og hvede, jævnfør tabel 3.

Ved prøvningen af den herbicide virkning ved behandling
før spiringen i drivhus ved en anvendt mængde på 1,0 kg
aktiv forbindelse/ha har forbindelsen fremstillet i ek-
sempel 4 en god herbicid virkning ved samtidig god og
brugbar forlidelighed med de som eksempler anførte kul-
turplanter raps, ris og kultur-sorghum, jævnfør tabel 2.

Desuden viste forbindelsen fremstillet i eksempel 5 ved anvendelse før spiringen i drivhus ved den i eksemplet anvendte mængde på 1,0 kg aktiv forbindelse/ha en udmærket god herbicid virkning mod græsagtige og bredbladede, uønskede planter, jvf. tabel 2.

Ved prøvningen af den herbicide virkning ved behandling efter spiringen i drivhus ved 1,0 kg/ha havde forbindelsen fremstillet i eksempel 5 ligeledes en udmærket herbicid aktivitet, idet der samtidigt kun forekom en ringe hæmning af væksten af kulturplanterne, fx ris, jvnfør tabel 2. Den samme aktive forbindelse egner sig afhængigt af de ukrudtsarter, der skal bekæmpes, og tilsvarende valgte doseringer, også som selektive midler i andre kulturplanter.

Forbindelsen fremstillet i eksempel 21 frembragte ved behandling før og efter spiringen med 0,5 kg/ha eller 1,0/ha en herbicid virkning mod vigtige, uønskede planter ved en samtidig god forligelighed med kulturplanter, jvnfør tabel 1 og 2.

Ligeledes viste forbindelsen fremstillet i eksempel 20 ved behandelig efter spiringen i drivhus ved en anvendt mængde på 1,0 kg aktiv forbindelse/ha en god og selektiv herbicid virkning, jvnfør tabel 2.

Ved de beskrevne drivhusforsøg viste forbindelsen fremstillet i eksempel 5 sig ved anvendelse før og efter spiringen i en anvendt mængde på 1,0 kg aktiv forbindelse/ha at være langt overlegen i forhold til sammenligningsforbindelserne B og C, hvad angår den herbicide aktivitet.

Ved prøvningen af den herbicide virkning ved anvendelse efter spiringen i drivhus havde forbindelsen 7 med 2,0 kg/ha og forbindelsen 1 med 4,0 kg/ha en ret betydelig

selektiv herbicid virkning. Ligeledes viste forbindelserne 7 og 16 med 2,0 kg/ha en selektiv herbicid virkning ved anvendelse før spiringen i drivhus.

5 Den udmærkede herbicide aktivitet, der udvises af forbindelserne ifølge opfindelsen, og deres tolerance over for afgrødeplanter fremgår af de i det foregående viste tabeller. Forbindelserne ifølge opfindelsen er i høj grad overlegne som herbicider i sammenligning med de kendte
10 forbindelser.

De følgende eksempler illustrerer fremstillingen af forbindelserne ifølge opfindelsen.

15 I det følgende betyder "dele" overalt "vægtdele", medmindre andet er angivet.

EKSEMPEL 1

20 89 dele 7-chlor-8-methylquinolin og 0,5 dele azo-bisisobutyronitril indføres i 500 dele dichlorbenzen og opvarmes til 140 °C. Ved denne temperatur begynder man med indføringen af 80 dele chlor. Under indføringen af chlor forøger man temperaturen til 160 °C. Efter afslutningen
25 af tilsætningen af chlor gennembobles opløsningen med nitrogen, størstedelen af opløsningsmidlet afdestilleres, og det udfældede tørstof suges fra og vaskes med petrol-ether. Man opnår 113 dele 3,7-dichlor-8-chlormethylquinolin med smeltepunktet 129 °C. Udbyttet er 93% af det teoretiske.
30

EKSEMPEL 2

35 177 dele 7-chlor-8-methylquinolin og 1 del azo-bisisobutyronitril indføres i 1000 dele dichlorbenzen og opvarmes til 140 °C. Ved denne temperatur påbegynder man indføringen af 250 dele chlor. Temperaturen forøges til 175 °C.

Efter afsluttet reaktion gennembobles opløsningen med nitrogen, derpå afdestillerer man størstedelen af opløsningsmidlet, og det udfældede tørstof suges fra og vaskes med petrolether. Man opnår 255 dele 3,7-dichlor-8-dichlormethylquinolin med smeltepunkt 154 °C. Udbyttet er 80% af det teoretiske.

EKSEMPEL 3

35 dele 6-chlor-8-methylquinolin og 0,5 dele azo-bisisonitryl opvarmes i 200 dele dichlorbenzen til 140 °C. Ved denne temperatur påbegynder man indføringen af 70-90 dele chlor, mens temperaturen forøges til 180 °C. Efter afslutning af reaktionen gennembobles opløsningen med nitrogen, opløsningsmidlet afdestilleres, og remanensen omkrystalliseres af ligroin. Man opnår 52 dele 3,6-dichlor-8-trichlormethylquinolin med smeltepunkt 198 °C. Udbyttet svarer til 82% af det teoretiske.

EKSEMPEL 4

56 dele 3,7-dichlor-8-dichlormethylquinolin omrøres i 250 dele 90% svovlsyre i 6 timer ved 100 °C. Opløsningen bliver efter afkølingen hældt ud på is, det udfældede tørstof bliver suget fra, vasket neutralt med vand og tørret. Man opnår 195 dele 3,7-dichlor-8-quinolincarbaldehyd med smeltepunkt 208 °C. Udbyttet er 87% af det teoretiske.

EKSEMPEL 5

200 dele 3,7-dichlor-8-cyanoquinolin omrøres i 2600 dele 65% svovlsyre i 20 timer ved 140 °C. Den afkølede opløsning hældes på is, det udfældede tørstof suges fra, tørres, optages i dimethylformamid, blandes med aktivt kul, filtreres, blandes med vand, frasuges, vaskes med vand og tørres. Man opnår 200 dele 3,7-dichlor-8-quinolin-carb-

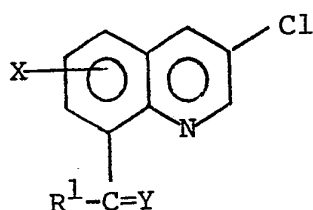
oxylsyre med smeltepunkt 272 °C. Udbyttet er 92% af det teoretiske. Udgangsmaterialet 3,7-dichlor-8-cyanoquinolin fremstilles på følgende måde. 28,1 dele 3,7-dichlor-8-chlormethylquinolin (eks.1), 6,95 dele hydroxylaminohydrochlorid og 13,6 dele natriumformiat omrøres i 200 ml myresyre og 60 ml vand i 12 timer ved 100 °C. Reaktionsopløsningen hældes på is, det udældede tørstof suges fra, vaskes neutralt med vand og tørres. Man opnår 19 dele 3,7-dichlor-8-cyanoquinolin med smp. 220 °C. Udbyttet er 78,5% af det teoretiske.

Analogt med eksemplerne 1 - 5 fremstilles:

	Eks.	X	Y	R1	Smeltepunkt (°C)
5					
	6	7-Cl	=N-(2-pyridyl)	H	104
	7	7-Cl	O	OC ₃ H ₇	112
	8	7-Cl	H, H	OCH ₃	78
10					
	9	7-Cl	H, H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	90
15					
	10	7-Cl	O	OCH ₃	102
	11	7-Cl	O	OC ₂ H ₅	109
	12	6-Cl	=N-(4-Cl-C ₆ H ₄)	H	180
	13	6-Cl	=N-(2,4-diCl-C ₆ H ₄)	H	176
	14	6-Cl	=N-(2,5-diCH ₃ -C ₆ H ₃)	H	140
20					
	15	6-Cl	=N-(2,4-diCH ₃ -C ₆ H ₃)	H	130
	16	7-Cl	=N-CH ₂ -(2,6-diCH ₃ -C ₆ H ₃)	H	154
	17	6-Cl	=N-(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄)	H	180
	18	6-Cl	Cl, Cl	H	134
25					
	19	6-Cl	O	OH	238
				OO	
	20	7-Cl	O	ONa	>300
				OO	
30					
	21	7-Cl	O	ONH ₂ (CH ₃) ₂	180
	22	6-Cl	O	Cl	75
	23	7-Cl	Cl, Cl	Cl	135
	24	7-Cl	O	Cl	91
				OO	
35					
	25	6-Cl	O	ONa	>300
	26	6-Cl	=N-(3-CF ₃ -C ₆ H ₄)	H	103

P a t e n t k r a v :

1. Dichlorquinolinderivater, k e n d e t e g n e t ved,
 at de har formel I



(I)

hvor

X er chlor i positionerne 6 eller 7;

Y er oxygen, to hydrogenatomer, to chloratomer eller gruppen =N-A-B, hvor A er en direkte binding eller en CH₂-gruppe, og B er en usubstitueret eller en til tre gange substitueret phenyl- eller pyridylgruppe, idet substitenterne er valgt blandt chlor, nitro, methyl, tri-fluormethyl eller methoxy;

R¹ er hydrogen, halogen eller gruppen -OM, hvor M er et metal fra den første eller anden hovedgruppe af det periodiske system, hydrogen, C₁₋₈-alkyl eller gruppen $\text{H}_2\text{NR}^2\text{R}^3$, hvor R² og R³ betyder hydrogen eller C₁₋₆-alkyl.

2. Herbicid, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder en forbindelse med formel I ifølge krav 1.

3. Herbicid ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at forbindelsen med formel I ifølge krav 1 er 3,7-dichlor-8-quinolin-carboxylsyre.

4. Herbicid ifølge krav 2 eller 3, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder en forbindelse med formel I ifølge krav 1 og et fast eller flydende bærestof.

5 5. Fremgangsmåde til bekæmpelse af uønsket plantevækst, k e n d e t e g n e t ved, at man behandler planterne eller jordbunden med en forbindelse med formel I ifølge krav 1.

10

15

20

25

30

35