

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 156830 B



(21) Patentansøgning nr.: 3260/78

(22) Indleveringsdag: 21 jul 1978

(41) Alm. tilgængelig: 23 jan 1979

(44) Fremlagt: 09 okt 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 22 jul 1977 US 817943

(51) Int.Cl.⁴

C 07 D 213/64

C 07 D 213/70

A 01 N 43/40

(71) Ansøger: THE *DOW CHEMICAL COMPANY; 2030 Abbott Road; Midland; Michigan 48640, US

(72) Opfinder: Howard *Johnston; US, Lillian Heitz *Troxell; US

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

(54) **Trifluormethylpyridyl(oxy/thio)phenoxypropionsyreforbindelser til anvendelse i herbicider, herbicidtmiddel, samt fremgangsmåde til bekæmpelse af uønsket plantevækst**

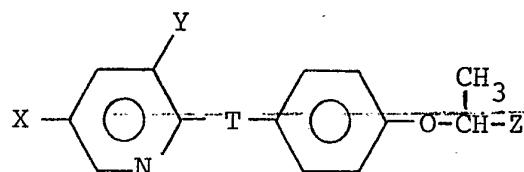
(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 1209/78 og 4547/75 (hhv. pat.nr. 154213 og 154074)

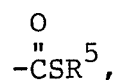
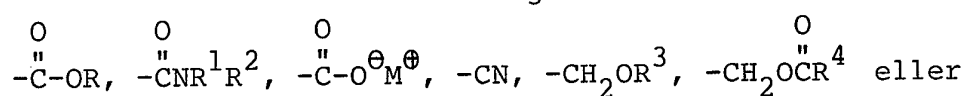
DK 156830 B

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte trifluormethylpyridyl(oxy/thio)phenoxypropansyrer, salte og estere deraf samt trifluormethylpyridyl(oxy/thio)phenoxypropanoler, estere og ethere deraf samt propionitriler til anvendelse i herbicider. Opfindelsen angår endvidere herbicide midler indeholdende sådanne forbindelser, samt en fremgangsmåde til bekæmpelse af uønsket plantevækst. De omhandlede forbindelser er særligt velegnede til bekæmpelse af græsukrudsarter.

Trifluormethylpyridyl(oxy/thio)phenoxypropionsyreforbindelserne ifølge opfindelsen er ejendommelige ved, at de har den almene formel



hvor T er oxygen eller svovl, X er Cl, Br eller CF_3 , Y er H, Cl, Br eller CF_3 , forudsat at i det mindste den ene af grupperne X og Y er CF_3 , Z er



M er $^\oplus\text{NHR}^1\text{R}^1\text{R}^1$, Na, K, Mg eller Ca, R er H, C_{1-8} -alkyl, benzyl, chlorbenzyl eller C_{3-6} -alkoxyalkyl, R^1 er H, C_{1-4} -alkyl eller C_{2-3} -hydroxyalkyl, R^2 er R^1 eller $-\text{OCH}_3$, R^3 er H eller C_{1-4} -alkyl, R^4 er C_{1-7} -alkyl, og R^5 er C_{1-4} -alkyl, idet dog R, når X er CF_3 , og Y er H, ikke kan være H, methyl, ethyl, allyl eller cyclohexyl, og når X er CF_3 , og Y er Cl, kan R ikke være methyl eller n-propyl.

Sidstnævnte forbindelser er omtalt med angivelse af fysiske data i DK patent ansøgning nr. 1209/78 (§2,2,3).

Forbindelserne med den ovenfor viste formel, som i det følgende for lethed skyld omtales som "aktive bestanddele", har vist sig at være særlig aktive som herbicider til bekæmpelse af uønsket vegetation, f.eks. græsuksplanter eller græsagtige ukrudsplanter. Ifølge den foreliggende opfindelse angives også midler indeholdende en eller flere aktive bestanddele samt forspiringsmetoder og efterspiringsmetoder til bekæmpelse af uønsket plantevækst, især i nærværelse af værdifulde afgrøder. Sådanne fremgangsmåder omfatter påføring af en herbicid effektiv mængde af én eller flere aktive bestanddele på voksestedet for de uønskede planter, dvs. frøene, løvet, jordstængler, stammer og rødder eller andre dele af de voksende planter eller på jorden, hvori planterne vokser eller kan findes.

Fra dansk patentansøgning nr. 4547/75, de franske offentliggørelsesskrifter nr. 2 329 632 og nr. 2 359 129 og Japan Kokai nr. 54-142537 (1976) kendes pyridinyloxyphenoxypropansyrer og -propanoler og derivater deraf, hvori 3- og/eller 5-stillingen i pyridinringen er substitueret med halogen.

Forbindelserne ifølge opfindelsen afviger fra de kendte forbindelser ved at indeholde trifluormethylgrupper. Det har overraskende vist sig, at forbindelserne ifølge opfindelsen har klart overlegne herbicide egenskaber i forhold til de fra de ovennævnte skrifter kendte forbindelser.

Forbindelserne ifølge opfindelsen er generelt olier eller krystallinske faste stoffer ved omgivelsernes temperatur, og de er opløselige i mange af de organiske opløsningsmidler, der sædvanligvis anvendes som bærere for herbicider. De aktive bestanddele med den ovenfor viste formel, hvori T er oxygen, X er CF_3 , Y er Cl

eller H, og Z er $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR} \end{array}$, hvori R er en alkylgruppe forskel-

lig fra methyl samt, når Y er H endvidere forskellig fra ethyl, og når Y er Cl endvidere forskellig fra n-propyl, udgør foretrukne forbindelser ifølge opfindelsen. De aktive bestanddele med den ovenfor viste formel, hvori T er oxygen, X er CF_3 , Y er Cl, Br, CF_3 eller hydrogen, og Z er $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CNR}^1\text{R}^2 \end{array}$, udgør andre foretrukne forbindelser.

Yderligere foretrukne forbindelser er forbindelser, hvori T er svovl, X er CF_3 , Y er Cl, og Z er $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR} \end{array}$, hvori

R er H eller C_1 - C_8 -alkyl.

Forbindelserne ifølge opfindelsen, hvori T er oxygen, kan let fremstilles ved omsætning af 2-(4-hydroxyphenoxy)-propansyre eller en ester deraf med en substitueret pyridin, der har den nødvendige substitution i ringens 3- og/eller 5-stillinger foruden 2-halogensubstitutionen. Den som udgangsmateriale benyttede pyridinforbindelse kan fremstilles ud fra en 2-halogenpyridinforbindelse, generelt den 2-chlorsubstituerede forbindelse, som har trichlormethylsubstitution i den ene eller begge 3- og 5-ringstillingerne, foruden en hvilken som helst ønsket chlor- eller bromsubstitution i 3- eller 5-stillingen, hvis disse ikke er optaget af en CCl_3 -gruppe, ved omsætning af pyridinforbindelsen med et fluorerende materiale, såsom antimontrifluorid, hvorefter trichlormethylgruppen eller -grupperne omdannes til trifluormethylgrupper.

Forbindelserne ifølge opfindelsen, hvori T er svovl, kan på lignende måde fremstilles ved omsætning af 2-(4-mercaptophenoxy)propansyre eller en ester deraf med en passende substitueret pyridin på hovedsagelig samme måde som ovenfor beskrevet.

Omsætningen mellem en sådan substitueret pyridin og den nævnte hydroxy- eller mercapto-phenoxypropansyre kan let udføres i et polært opløsningsmiddel, såsom dimethylsulfoxid, hvortil der er sat en ringe mængde vandigt eller pulverformigt natriumhydroxid. Omsætningen udføres sædvanligvis ved en temperatur i intervallet fra ca. 70 til ca. 125 °C i løbet af 1 til 3 timer under omgivelsernes atmosfæretryk. Man lader derpå reaktionsblandingen afkøle og udhælder den i en portion koldt vand, der er gjort sur med saltsyre, hvorefter produktet fælder ud og frasepareres og renses efter behov.

Propionatesterne ifølge opfindelsen kan fremstilles på i det væsentlige samme måde som anført ovenfor for propansyrerne under anvendelse af den pågældende ester af 2-(4-hydroxyphenoxy)propansyre eller 2-(4-mercaptophenoxy)-propansyre, der omsættes med den pågældende substituerede 2-halogenpyridin. Om ønsket kan den pågældende propansyre ifølge opfindelsen også esterificeres ved, at man først omdanner den til syrechloridet med thionylchlorid og derpå omsætter syrechloridet med den pågældende alkohol eller mercaptan, såsom ethylmercaptan, propylmercaptan eller butylmercaptan, i overensstemmelse med generelt accepterede procedurer. Man kan også følge den klassiske metode, ved hvilken en alkohol og en syre omsættes i nærværelse af en smule svovlsyre.

Propionsyreforbindelserne ifølge opfindelsen kan efter dannelse til syrechloridet også omsættes med (a) ammoniak til dannelse af det simple amid, (b) med en alkylamin til dannelse af et N-alkylamid eller et N,N-dialkylamid, eller (c) med en methoxyamin til dannelse af methoxyamidet.

Det simple amid tjener som det foretrukne udgangsmateriale til fremstilling af nitrilerne, der opnås ved omsætning

af amidet med phosphoroxychlorid.

Propionatmetalsaltene fremstilles ud fra propionsyreformen af forbindelsen ved simpel måde at omsætte carboxylsyren med den pågældende uorganiske base, såsom NaOH, KOH, Ca(OH)_2 eller Mg(OH)_2 . Aminsaltene fremstilles ved omsætning af propionsyreforbindelsen med den pågældende amin, f.eks. triethanolamin eller trimethylamin.

Forbindelserne, der er substituerede propanoler, fremstilles fortrinsvis ud fra en af de ovenfor beskrevne estere af propionsyreformen for forbindelsen, såsom methylesteren, ved omsætning af esteren med natriumborhydrid i et polært opløsningsmiddel, såsom methanol. Omsætningen udføres til at begynde med ved en temperatur under ca. 30 °C i løbet af en begyndelsestid på 1 til 2 timer, hvorefter temperaturen bringes op på ca. 50 til 60 °C. Derpå afdampes opløsningsmidlet. Reaktionsproduktet blandes derefter med vand og ekstraheres med et med vand ublandbart organisk opløsningsmiddel. Fjernelse af opløsningsmidlet efterlader et olieagtigt produkt.

En sådan alkohol esterificeres i overensstemmelse med metoder, der er almindeligt kendte, og hvorved f.eks. et syrechlorid omsættes med alkoholen i et opløsningsmiddel i nærværelse af en hydrogenchloridacceptor, såsom triethylamin. Hydrochloridsaltet frafiltreres, og opløsningsmidlet afdampes under efterladelse af et olieagtigt produkt.

Ethere af alkoholerne ifølge opfindelsen fremstilles ved omsætning af alkoholen med f.eks. natriumhydrid i et polært opløsningsmiddel, såsom dimethylformamid, ved en temperatur på ca. 35 til 60 °C, hvorefter et alkylbromid sættes til reaktionsblandingen, og der opvarmes til 75 til 100 °C i 1 til 2 timer. Opløsningsmidlet

afdamper derefter under reduceret tryk, det rå produkt udhældes i koldt vand, og slutproduktet optages i et med vand ublandbart opløsningsmiddel, såsom heptan. Ved afdampning af opløsningsmidlet bliver et olieagtigt produkt tilbage.

I en alternativ fremgangsmåde til fremstilling af de omhandlede propionsyreforbindelser opløses et salt, f.eks. natriumsaltet, af 4-methoxyphenol eller af 4-mercapto-phenol, i et opløsningsmiddel, såsom dimethylsulfoxid, og den pågældende trifluormethylsubstituerede 2-chlorpyridin sættes til opløsningen af methoxyphenolen og omsættes i nærværelse af vandigt natriumhydroxid ved en temperatur i intervallet fra ca. 70 til 130 °C i løbet af et tidsrum fra 30 til 45 minutter. Reaktionsblandingen køles derpå og udhældes på is. Det faste produkt filtreres fra, vaskes med vand, optages i en opløsningsmiddelblanding og genudfældes derfra. Methoxygruppen bliver derpå, hvis den er til stede, fraspaltet fra phenylringen ved opvarmning af forbindelsen i 48 vægt-% HBr i ca. 1 time under tilbagesvaling. Efter rensning udfælder man produktet fra den sure opløsning, udvinder produktet, f.eks. ved filtrering, og tørrer det. 4-(Trifluormethyl-substitueret 2-pyridyloxy)phenolen eller 4-(trifluormethyl-substitueret 2-pyridylthio)phenolen opløses derefter i et opløsningsmiddel, såsom dimethylsulfoxid, vandfrit pulverformigt natriumhydroxid sættes dertil, og der omsættes i nogle få minutter ved ca. 75 til 85 °C. Derpå sættes en ester, såsom ethylesteren af 2-brompropionsyre, til reaktionsblandingen, og der omrøres i en tid, såsom ca. 1/2 time, ved ca. 100 °C, eller i indtil ca. 2 timer, når der er tale om thioforbindelsen. Man lader derpå reaktionsblandingen afkøle og udhælder den over is eller i koldt vand, hvorefter et olieagtigt lag skiller sig ud og kan udvindes ved optagelse i et med vand ublandbart opløsningsmiddel.

Ved efterfølgende afdampning af opløsningsmidlet efter lades et olieagtigt produkt. Det således opnåede produkt vil være alkylesteren af propionsyreforbindelsen. Ved udførelse af de forskellige reaktioner blandes reaktanterne sædvanligvis med et bæremedium, såsom methylethylketon, methylibutylketon eller et aprotisk, polært opløsningsmiddel, såsom dimethylformamid, dimethylacetamid, dimethylsulfoxid, N-methylpyrrolidon, hexamethylphosphoramid eller sulfolan. Det første kondensationstrin udføres generelt ved en temperatur på mindst 50 °C, fortrinsvis fra ca. 70 til ca. 150 °C, og i løbet af en reaktionstid fra ca. 1 til ca. 20 timer, fortrinsvis fra ca. 1 til ca. 10 timer. Den anden kondensationsreaktion udføres under lignende reaktionsbetingelser med undtagelse af, at reaktionen sædvanligvis udføres i et kortere tidsrum, såsom fra ca. 0,5 til ca. 10 timer, typisk under anvendelse af et af de aprotiske opløsningsmidler, såsom dimethylsulfoxid, som reaktionsmedium. Hvis dealkyleringstrinnet benyttes, udføres det under anvendelse af et passende dealkyleringsmiddel. En hydrogenhalogenidsyre, såsom hydrogenbromidsyre eller hydrogeniodidsyre, anvendes som en koncentreret vandig opløsning med en koncentration fra ca. 40 til ca. 60 vægt-%. Reaktionen udføres ved tilbagesvalingstemperaturen, der sædvanligvis ligger i intervallet fra ca. 75 til ca. 150 °C, men fortrinsvis fra ca. 100 °C til ca. 140 °C. Dealkyleringsreaktionen er generelt afsluttet i løbet af fra ca. 1 til ca. 10 timer.

De aktive bestanddele med den ovennævnte formel, hvori Z er $-\text{CH}_2\text{OOCR}$, fremstilles let ud fra den pågældende propan-syreforbindelse, der er fremstillet som ovenfor anført, efterfulgt af en esterificering med en primær alkohol, såsom methanol, og i nærværelse af en ringe mængde svovlsyre, hvorefter esteren reduceres til alkoholen ved omsætning med natriumborhydrid i vandigt medium ved

stuetemperatur. Efter fjernelse af overskydende primær alkohol, ekstraheres produktet fra reaktionsblandingen med et med vand ublandbart opløsningsmiddel eller med en opløsningsmiddelblanding, såsom methylenchlorid-heptan. Til slut afdampes og fjernes opløsningsmidlet under reduceret tryk under efterladelse af produktet, der sædvanligvis er en olie.

Den således fremstillede substituerede propanol esterificeres om ønsket ved omsætning af propanolen med syrechloridet af den esterificerende syre i et opløsningsmiddel, såsom toluen, der indeholder en HCl-acceptor, såsom triethylamin. Reaktionen forløber jævnt i løbet af ca. 1 til 1 1/2 time ved en temperatur i intervallet fra ca. 100 til ca. 135 °C. Det udfældede trialkylaminhydrochlorid filtreres fra, og opløsningsmidlet afdampes. Derefter vaskes resten, fortrinsvis med vand, og optages i varm heptan. Blandingen tørres, og heptanen destilleres af under efterladelse af et olieagtigt produkt.

De substituerede propionitriler ifølge opfindelsen fremstilles under anvendelse af propionsyreforbindelsen som udgangsmateriale. Carboxylsyren omsættes med thionylchlorid til dannelse af syrechloridet, der derefter omsættes med NH_4OH til opnåelse af amidet. Dette omsættes med POCl_3 til dannelse af nitrilet.

Opfindelsen illustreres nærmere ved de følgende eksempler.

Fremstilling af mellemprodukt.

2-chlor-5-(trichlormethyl)pyridin (23,0 g, 0,1 mol) blev blandet med antimontrifluorid (22,3 g, 0,125 mol), hvorefter chlorgas (9,0 g, 0,126 mol) blev ført ind i den omrørte blanding i løbet af 8 minutter, hvorunder temperaturen steg fra omgivelsernes temperatur til 100 °C.

Reaktionsblandingen blev omrørt i yderligere 20 minutter før tilsætning af 25 ml koncentreret HCl plus 27 ml vand fandt sted, og ethvert uomsat udgangsmateriale samt flygtige chlorider og fluorider blev destilleret af ved vanddampdestillation. Derefter blev pentan sat til reaktionsbeholderen til optagelse af det faste produkt, som derpå blev udvundet ved afdestillation af opløsningsmidlet.

Det opnåede krystallinske produkt havde et smeltepunkt på 30-31 °C, og ved analyse viste det sig at indeholde 39,56% carbon, 1,78% hydrogen, 7,72% nitrogen og 19,42% chlor. Den teoretiske sammensætning af 2-chlor-5-(trifluormethyl)pyridin er 39,69% carbon, 1,66% hydrogen, 7,72% nitrogen og 19,53% chlor.

De efterfølgende substituerede pyridiner fremstilles på lignende måde:

Ringsubstituenten på pyridin

<u>2</u>	<u>3</u>	<u>5</u>	<u>Fysisk egenskab</u>
Cl	CF ₃	CF ₃	Kogepunkt 94-96°C ved 109 mm Hg
Cl	Cl	CF ₃	kogepunkt 50-51°C ved 21 mm Hg
Cl	CF ₃	Cl	$n_D^{25} = 1,4825$.

Eksempel 1

2-(4-hydroxyphenoxy)propansyre (2,35 g, 0,0129 mol) blev opløst i dimethylsulfoxid (16 ml), og derpå tilsattes en opløsning af natriumhydroxid (1,06 g, 0,026 mol) i 3,5 ml vand. Denne blanding blev omrørt og opvarmet til ca. 60°C i løbet af 20 en minutters periode med henblik på sikring af dannelse af dinatriumsaltet. Derpå tilsattes en opløsning af 2-chlor-3,5-bis(trifluor-

methyl)pyridin (2,73 g, 0,0129 mol) i 8 ml dimethylsulfoxid i løbet af en 3 minutters periode, og blandingen blev derpå opvarmet til 110 °C i løbet af 35 minutter. Blandingen blev derpå opvarmet til 105-110°C i løbet af yderligere 45 minutter, henstillet til køling i 30 minutter og derpå udhældt i koldt vand. Det resulterende rå, gummiagtige produkt blev optaget i varm toluen, behandlet med aktiveret trækul og filtreret fra. Toluenen blev derpå fjernet ved flash-destillation, og produktet blev ekstraheret med kold pentan, hvilket resulterede i fraskillelse af et krystallinsk produkt med et smeltepunkt på 80,5-83°C. Produktet viste sig ved analyse at indeholde 48,87% carbon, 3,14% hydrogen og 3,59% nitrogen. Den teoretiske sammensætning af 2-[4-(3,5-bis(trifluormethyl)-2-pyridyloxy)-phenoxy]-propansyre er 48,62% carbon, 2,80% hydrogen og 3,54% nitrogen.

På en måde svarende til den ovennævnte procedure og under anvendelse af de passende substituerede udgangsmaterialer blev de følgende forbindelser ifølge opfindelsen fremstillet:

Ringsubstituenten på pyridin	X	Smeltetemperatur, °C	Grundstofanalyse, Vægt%*			
			C	H	N	Cl
Cl	CF ₃	105,5-107	49,73 (49,81)	3,25 (3,06)	3,78 (3,87)	9,66 (9,80)
CF ₃	Cl	115 -118	49,79 (49,81)	3,21 (3,06)	3,99 (3,87)	9,77 (9,80)

* Den teoretiske sammensætning er vist i parenteser.

Eksempel 2

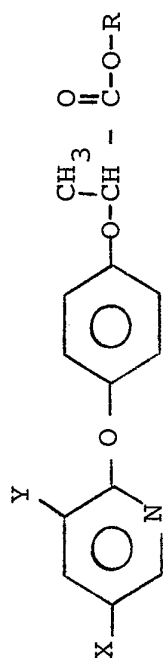
2-[4-(3,5-bis(trifluormethyl)-2-pyridyloxy)phenoxy]propansyre (16,0 g, 0,0405 mol) blev opvarmet under tilbagesvaling sammen med 110 ml thionylchlorid i 26 minutter, hvorefter det uomsatte thionylchlorid blev destilleret fra. Det resulterende syrechlorid blev optaget i 40 ml methanol. Triethylamin (5,2 g, 0,0514 mol) blev optaget i 75 ml methanol. Syrechloridopløsningen blev derpå tilsat, og reaktionsblandingen blev opvarmet under tilbagesvaling i 30 minutter. Methanolen blev fjernet ved hjælp af destillation, og det rå produkt blev vasket med vand og optaget i heptan. Heptanen blev fjernet, og der opnåedes 15 g gul olie, der havde et brydningsindeks på 1,4832 ved 25°C.

Produktet havde følgende grundstofanalyse:

	C	H	N
Beregnet	49,88	3,20	3,42
Fundet	49,97	3,20	3,52.

Disse resultater bekræfter opnåelsen af methyl-2-[4-(3,5-bis(trifluormethyl)-2-pyridyloxy)phenoxy]propanoat.

Nedenstående forbindelser ifølge opfindelsen blev på lignende måde fremstillet ved anvendelse af procedurer, der er analoge med de i ovennævnte eksempel anførte.



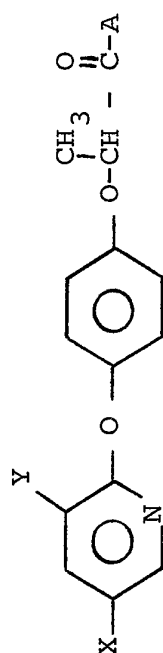
X	Y	R	Brydningsindeks @ 25°C	Grundstofanalyse, vægt%*			
				C	H	N	Cl
CF ₃	CF ₃	-(CH ₂) ₇ CH ₃	1,4743	55,65 (56,80)	5,02 (5,36)	2,96 (2,76)	--
Cl	CF ₃	-(CH ₂) ₃ CH ₃	1,5076	54,49 (54,62)	4,69 (4,58)	3,41 (3,35)	8,60 (8,49)
CF ₃	Cl	-(CH ₂) ₃ CH ₃	1,5080	54,61 (54,62)	4,65 (4,58)	3,34 (3,35)	8,47 (8,49)
CF ₃	H		1,5432	49,94 (51,07)	2,76 (2,68)	7,25 (7,44)	
CF ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ OC ₄ H ₉ -n	1,5061				
CF ₃	H	-octyl	1,4925				
CF ₃	Cl	-C ₂ H ₅	<u>Smp.</u> 105-106 °C	49,68 (49,80)	2,97 (3,08)	3,88 (3,87)	9,50 (9,80)
CF ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅	58-60 °C				

* Teoretisk sammensætning er vist i parenteser.

Eksempel 3

Til 5,0 g (0,0138 mol) 2-[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy]propansyre sættes 30 ml SOCl_2 , og blandingen blev opvarmet under tilbagesvaling i ca. 20 minutter, hvorefter uomsat SOCl_2 blev fjernet på et destillationsapparat under vandudsugningsvakuum. Den resulterende sirup blev sat til en omrørt opløsning af 30 ml (0,028 mol) koncentreret vandig NH_4OH i 40 ml acetonitril. Blandingen blev omrørt ved en temperatur på 25°C i 15 minutter og filtreret, hvorved der opnåedes krystaller af det således dannede faste produkt. De udvundne krystaller havde et smeltepunkt på $140-142^\circ\text{C}$. Ved grundstofanalyse viste krystallerne sig at indeholde 49,50% carbon, 3,44% hydrogen, 10,01% chlor og 7,76% nitrogen. Den teoretiske sammensætning af 2-[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy]propionamid er 49,94% carbon, 3,35% hydrogen, 9,83% chlor og 7,76% nitrogen.

Andre propionamider ifølge opfindelsen, der fremstilles under anvendelse af procedurer svarende til de ovenfor anførte, er som følger:



X	Y	A	Smeltetemperatur °C	Grundstofanalyse, vægt%*			
				C	H	N	Cl
Cl	CF ₃	-NH ₂	151 - 152	48,56 (49,94)	3,37 (3,35)	7,57 (7,77)	9,57 (9,83)
CF ₃	Cl	-NHCH ₃	146 - 147	51,14 (51,78)	3,73 (3,76)	7,37 (7,47)	9,63 (9,46)
CF ₃	CF ₃	-N(n-C ₄ H ₉) ₂	(n _D ²⁵ = 1,4844)	56,30 (56,91)	5,48 (5,57)	5,06 (5,33)	--
CF ₃	--	-N(CH ₃) ₂	(n _D ²⁵ = 1,5247)	57,99 (57,6)	5,04 (4,84)	7,74 (7,9)	--
CF ₃	--	-NH ₂	69 - 70	55,3 (55,22)	4,09 (4,02)	8,62 (8,58)	--
CF ₃	CF ₃	-NH ₂	150,5-152	48,78 (48,75)	3,17 (3,05)	6,96 (7,1)	--
CF ₃	Cl	-NHCH ₃	146 - 147	51,19 (51,28)	3,73 (3,76)	7,37 (7,47)	9,63 (9,46)
CF ₃	Cl	-NH(OCH ₃)	135 - 136	--	--	--	--
CF ₃	Cl	-NHCH ₂ CH ₂ OH	(n _D ²⁵ = 1,5434)	50,71 (50,44)	3,81 (3,98)	6,41 (6,92)	8,96 (8,76)

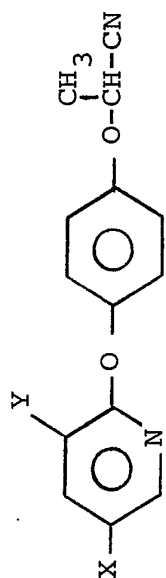
* Teoretisk sammensætning vist i parentes.

Eksempel 4

2-[4-(5-chlor-3-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy]propionamid (4,5 g, 0,01248 mol) blev opvarmet under tilbagesvaling sammen med 20 ml phosphoroxychlorid i 1,75 timer. Phosphoroxychloridet blev destilleret af, og den tilbageværende reaktionsblanding blev udhældt over is og ekstraheret med heptan. Ved afkøling opnåedes et krystallinsk produkt med smelteintervallet 61,5-62,5°C. Det forventede produkt var 2-[4-(5-chlor-3-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy]propionitril. Der opnåedes følgende grundstofanalyse:

	C	H	N	Cl
Beregnet	52,57%	2,94%	8,18%	10,35%
Fundet	52,48%	3,01%	8,17%	10,14%.

Andre aktive nitrilforbindelser fremstillet på lignende måde indbefatter følgende:



X	Y	Smeltetemperatur °C	Grundstofanalyse, vægt%*			
			C	H	N	Cl
CF ₃	Cl	49-52	52,71 (52,57)	3,07 (2,94)	10,47 (10,35)	7,47 (8,17)
CF ₃	H	38-40	58,16 (58,44)	3,79 (3,57)	8,81 (9,08)	--
CF ₃	CF ₃	54-55	49,94 (51,07)	2,76 (2,68)	7,25 (7,44)	

* Teoretisk sammensætning vist i parentes.

Eksempel 5

Til hvert af en række metalsaltpræparater blev 60 mg af en af propansyrerne ifølge opfindelsen omrørt i flere milliliter vand, og en vandig baseopløsning blev sat dertil i den til neutralisation nødvendige mængde plus et ringe overskud, der blev bedømt til at være 10% overskud efter opnåelse af et farveskift til gul-grøn i en universalindikator. Propansyrerne, de benyttede molære mængder, de benyttede baser og de beregnede mængder af sådanne baser (neutralisationsækvivalenterne) er anført i nedenstående tabel, idet propansyren identificeres ved ringsubstitution på pyridylringen:

Ringsubstituenten		Propansyre, mol	Base	mg Base (beregnet)
X	Y			
CF ₃	-	0,183	NaOH	7,34
CF ₃	Cl	0,165	KOH	9,25
CF ₃	CF ₃	0,152	*NH ₄ OH	5,32

*NH₄OH blev benyttet i form af koncentreret ammoniumhydroxid.

De således opnåede vandige opløsninger benyttes hensigtsmæssigt direkte til herbicide anvendelser med eller uden yderligere fortynding. Saltene kan udvindes ved afdampning af vandet fra opløsningerne og om ønsket renses ved omhyggelig rekrySTALLISATION. Saltene udviser ikke et egentligt smeltepunkt, men dekomponerer ved opvarmning, hvorfor de er karakteriserede ved deres neutralisationsækvivalenter.

Magnesium- og calciumsalte kan fremstilles på hovedsagelig samme måde som ovenfor beskrevet.

Eksempel 6

Til hvert af en række aminsaltpræparater blev 60 mg af en af propansyrerne ifølge opfindelsen omrørt i flere milliliter vand, og en opløsning af alkylamin eller alkanolamin blev sat dertil i den til neutralisation krævede mængde plus et beregnet 10% overskud af base, der antages at blive nået efter titrering til universalindikatorens gul-grønne farve. Propansyrerne, der identificeres ved ringsubstituenten, den molære mængde propansyre, den benyttede base og de beregnede mængder af hver base er som følger:

Ringsubstituentter		Propansyre,	Base	mg base (beregnet)
X	Y	mol		
CF ₃	-	0,183	NH ₂ C ₂ H ₅ OH	11,19
CF ₃	Cl	0,165	(C ₂ H ₅) ₃ N	16,68
Cl	CF ₃	0,165	C ₂ H ₅ NH ₂	7,43

De således opnåede vandige opløsninger benytttes hensigtsmæssigt direkte til herbicide anvendelser med eller uden yderligere fortynding. Saltene kan udvindes ved afdampning af vand fra opløsningerne, og om ønsket renses ved hjælp af rekrySTALLISATION. De er karakteriserede ved deres neutralisationsækvivalenter.

Andre aminsalte, såsom triethanolamin, diethanolamin, tripropylamin eller butylaminsaltet kan fremstilles på hovedsagelig samme måde, som ovenfor beskrevet.

Eksempel 7

Natriumborhydrid (6,35 g, 0,1716 mol) blev opløst i 25 ml vand, og i løbet af 10 minutter sat til en opløsning af methyl-2-[4-(3,5-bis(trifluormethyl)-2-pyridyloxy)phenoxy]propionat (11,7 g, 0,02859 mol) opløst i 155 ml varm methanol. Under tilsætningen blev temperaturen holdt mellem 25 og 30°C. Blandingen blev omrørt ved stuetemperatur i 40 minutter og derpå opvarmet til 42°C i løbet af 25 minutter. Methanolen blev derpå fjernet ved destillation, og koldt vand blev sat til det rå produkt, som derpå blev ekstraheret med en methylenchlorid-heptanblanding. Opløsningsmidlerne blev destilleret af under efterladelse af en orange farvet olie med et brydningsindeks på 1,5028 ved 25°C. Det forventede produkt var 2-[4-(3,5-bis(trifluormethyl)-2-pyridyloxy)phenoxy]propanol. Produktet havde følgende grundstofanalyse:

	C	H	N
Beregnet	50,40%	3,44%	3,67%
Fundet	51,01	3,64	3,86

2-[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy]propanol, $n_D^{25} = 1,5377$, blev fremstillet ved hjælp af en lignende procedure. Grundstofanalyse:

	C	H	N	Cl
Beregnet	51,81	3,77	4,03	10,2
Fundet	51,75	3,91	4,04	10,32

Eksempel 8

2-[4-(3,5-bis(trifluormethyl)-2-pyridyloxy)phenoxy]propanol (5,45 g, 0,0171 mol) blev opløst i 75 ml toluen og anbragt i en rundbundet kolbe, og 1,8 g triethylamin blev tilsat. Derpå blev octylchlorid (3,05 g, 0,01875 mol) i form af en opløsning i 18 ml toluen sat til propanolen i løbet af 3 minutter ved en temperatur fra 25-30°C. Blandingen blev omrørt i ca. 1 time ved stuetemperatur og derpå opvarmet under tilbagesvaling i ca. 1 time. Ved afslutningen af reaktionstiden blev det udskilte hydrochloridsalt filtreret fra, og toluenen blev af-dampet. Resten blev udhældt i isvand og ekstraheret med heptan. Heptanekstrakterne blev tørret, og heptanen blev fjernet ved destillation under efterladelse af en olie med et brydningsindeks på 1,4740 ved 25°C. Det forventede produkt var 2-[4-(3,5-bis(trifluormethyl)-2-pyridyloxy)phenoxy]propyloctanoat. Produktet havde følgende grundstof-analyse:

	C	H	N
Beregnet	56,80	5,36	2,76
Fundet	58,0	5,88	2,79

2-[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy]propylacetat, $n_D^{25} = 1,5230$, blev fremstillet ved hjælp af en lignende procedure. Grundstofanalyse:

	C	H	N	Cl
Beregnet	52,38	3,88	3,59	9,10
Fundet	52,26	3,99	3,69	9,38

Eksempel 9

4-mercaptophenol (7,6 g, 0,06 mol) blev opløst i 70 ml dimethylsulfoxid, og en opløsning af natriumhydroxid (2,4 g, 0,6 mol) i 3,0 ml vand blev tilsat. Blandingen blev varmet til 50°C og omrørt under nitrogen i 10 minutter til dannelsen af natriumthiophenatsaltet. En opløsning af 2-chlor-5-(trifluormethyl)pyridin (10,9 g, 0,06 mol) i 60 ml dimethylsulfoxid blev derpå tilsat på én gang. Blandingen blev op-

varmet til 100°C og holdt dér i 1 1/2 time. Ved afslutningen af dette tidsrum blev blandingen udhældt i 500 ml koldt vand. Der dannedes en emulsion, og derfor blev 60 ml af et mættet ammoniumchloridopløsning tilsat. Produktet fældede ud som et klæbrigt, fast stof. Det vanlige lag blev dekanteret fra, det faste stof blev vasket med mere vand og derpå optaget i varm heptan, tørret med fast natriumsulfat og affarvet med trækul. I filtratet udfældedes et hvidt, fast stof, som blev fraskilt og viste sig at have et smeltepunkt på 89-93°C.

Den således fremstillede 4-[5-(trifluormethyl)-2-pyridylthio]phenol (10 g, 0,037 mol) blev opløst i 80 ml dimethylsulfoxid, og tørt, pulverformet natriumhydroxid (6,7 g, 0,37 mol) blev tilsat. Blandingen blev opvarmet til ca. 40°C og omrørt, indtil basen var helt opløst, hvilket viser, at det ønskede natriumphenat var dannet. Ethylbrompropionat (6,7 g, 0,37 mol) blev derpå tilsat på én gang. Reaktionen blev udført ved 100-105°C i 2,0 timer, hvorpå der blev afkølet og udhældt i 450 ml koldt vand. Esteren blev ekstraheret i methylenchlorid, ekstrakten blev tørret, og opløsningsmidlet blev fjernet under efterladelse af produktet som en olie med vægten 13,5 g.

Olien blev uden yderligere rensning benyttet til det næste trin, som bestod af hydrolyse af esterens til dannelselse af metalsaltet i vandig alkalisk medium.

Ethyl-2-[4-(5-trifluormethyl-2-pyridylthio)phenoxy]propionatet (13,5 g, 0,37 mol) blev opløst i 50 ml 95% ethanol, og en opløsning af natriumhydroxid (3,0 g, 0,075 mol) i 25 ml vand blev tilsat. Blandingen blev under tilbagesvaling opvarmet til 80°C i ca. 6 minutter, derpå afkølet, udhældt i 400 ml koldt vand og ekstraheret med 250 ml methylenchlorid til fjernelse af alle baseopløselige urenheder. Den vanlige opløsning indeholdende natriumsaltet af syren blev syret til pH 1 med koncentreret saltsyre. Produktet, der fældede ud som et gummiagtigt, fast stof, blev vasket med vand (efter dekantering) og optaget i varm methylcyklohexan. Ved afkøling fældede produktet ud som hvide krystaller med en smeltetemperatur på 118-120°C og en sammensætning på 52,38 vægt% carbon, 3,66 vægt% hydrogen, 4,00 vægt% nitrogen og 9,07 vægt% svovl. Den teoretiske sammensætning af 2-[4-(5-trifluormethyl-2-pyridylthio)phenoxy]propansyre er 52,5% carbon, 3,5% hydrogen, 4,08% nitrogen og 9,34% svovl.

Eksempel 10

4-mercaptophenol (6,4 g, 0,051 mol) blev opløst i 70 ml dimethylsulfoxid, og en opløsning af natriumhydroxid (2,04 g, 0,051 mol) i 3,0 ml vand blev tilsat. Blandingen blev opvarmet til ca. 50°C og omrørt under nitrogen i 10 minutter til dannelse af natriumthio-phenatsaltet. En opløsning af 2,3-dichlor-5-(trifluormethyl)pyridin (11,0 g, 0,051 mol) i 60 ml dimethylsulfoxid blev derpå tilsat på én gang. Blandingen blev derpå opvarmet til 95-100°C i 2 1/2 time og derefter udhældt i 500 ml koldt vand samt henstillet i 45 minutter. Det faste stof blev derpå opsamlet på et filter, vasket og optaget i 1 liter kogende hexan. Produktet fældede ud ved køling som et hvidt, fast stof med smeltepunkt 94-96°C.

Den således fremstillede 4-[3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridylthio]-phenol (11,0 g, 0,036 mol) blev opløst i 80 ml dimethylsulfoxid, og tørt, pulverformet natriumhydroxid (1,44 g, 0,036 mol) blev tilsat. Blandingen blev opvarmet og omrørt, indtil basen var helt opløst, hvilket viser, at det ønskede natriumphenat var dannet. Ethylbrompropionat (6,5 g, 0,036 mol) blev derpå tilsat på én gang. Reaktionen blev gennemført ved 100°C i løbet af 2 timer, hvorefter der blev afkølet og udhældt i 500 ml vand. Det meste af produktet fældede ud som et hvidt, halvfast stof. Det vandige lag, som blev dekanteret fra, blev ekstraheret med 300 ml methylenchlorid. Ekstrakten blev fraskilt, opløsningsmidlet blev fjernet, og resten blev sat til hovedproduktet. Dette blev vasket grundigt med vand til fjernelse af tilbageværende dimethylsulfoxid og uden yderligere rensning anvendt til hydrolyse-trinnet.

Det således fremstillede ethyl-2-[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridylthio)phenoxy]propionat (14,6 g, 0,036 mol) blev opløst i 60 ml 95% ethanol, og en opløsning af natriumhydroxid (2,9 g, 0,072 mol) i 25 ml vand blev tilsat. Blandingen blev opvarmet under tilbagesvaling i ca. 4 minutter og derpå afkølet og udhældt i 400 ml vand. Opløsningen blev syret til pH 1 med koncentreret saltsyre, hvilket udfældede produktet som et klæbrigt fast stof. Dette blev optaget i en kogende blanding af hexan og methylcyklohexan. Efter tørring, filtrering og køling skilte det hvide, krystallinske produkt ud og blev opsamlet på et filter og udviste en smeltetemperatur på 132-134°C. Det viste sig at indeholde 47,64 vægt% carbon, 3,14 vægt% hydrogen, 3,51

vægt% nitrogen, 9,25 vægt% chlor og 8,44 vægt% svovl. Den teoretiske sammensætning af 2-[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridylthio)phenoxy]propansyre er 47,69% carbon, 2,93% hydrogen, 3,70% nitrogen, 9,38% chlor og 8,48% svovl.

Eksempel 11

En blanding af 90 ml thionylchlorid og 9,0 g 2-[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy]propansyre blev ved tilbagesvalingstemperaturen opvarmet i 34 minutter. Overskuddet af thionylchlorid blev fjernet på et destillationsapparat, og det resulterende syrechlorid blev opløst i 30 ml benzen. Dette blev sat til en reaktionsbeholder indeholdende 2,1 g methoxyaminhydrochlorid i 20 ml benzen plus en opløsning af 3,8 g kaliumcarbonat i 3,5 ml vand. Reaktionsblandingen blev derpå opvarmet under tilbagesvaling i 2 timer. Saltet blev filtreret fra, og de flygtige materialer blev fjernet. De rå, faste stoffer blev optaget i hexan og krystalliseret. Fra dette opnåedes 6,75 g hvidt, fast stof, der havde et smeltepunkt på 135-136°C og følgende grundstofanalyse: C = 48,98 vægt%, H = 3,69 vægt%, N = 7,16 vægt% og Cl = 8,90 vægt%. Den teoretiske sammensætning af 2-[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy]-N-methoxypropanamid er C = 49,18%, H = 3,61%, N = 7,17% og Cl = 9,07%.

Eksempel 12

En blanding af 60 ml thionylchlorid og 6,0 g 2-[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy]propansyre blev opvarmet under tilbagesvaling i 30 minutter. Overskuddet af thionylchloridet blev fjernet på et destillationsapparat under anvendelse af vandudsugningsvakuum. Det resulterende syrechlorid blev opløst i 25 ml toluen. Denne opløsning blev derpå sat til en reaktionsbeholder indeholdende 2,1 g 2-butoxyethanol, 1,85 g triethylamin og 27 ml toluen, og blandingen blev opvarmet under tilbagesvaling i ca. 2 timer. Saltet blev filtreret fra, og de flygtige materialer blev fjernet. Det rå produkt blev optaget i n-hexan, rensat med aktiveret carbon, og hexanen blev fjernet. Der opnåedes 7,05 g gul olie, der havde et brydningsindeks på 1,5061 ved 25°C og følgende grundstofanalyse: C = 54,27%, H = 4,97%, N = 3,21% og Cl = 7,77%. Beregnede værdier for 2-[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy]propansyre-2-butoxyethylester er: C = 54,61%, H = 5,02%, N = 3,03% og Cl = 7,68%.

Eksempel 13

En blanding af 80 ml thionylchlorid og 8,0 g 2-[4-(3-chlor-5-trifluoromethyl-2-pyridyloxy)phenoxy]propansyre blev opvarmet under tilbagesvaling i 38 minutter. Overskuddet af thionylchloridet blev derpå fjernet på et destillationsapparat under anvendelse af vandudsugningsvakuum. Det resulterende syrechlorid blev opløst i 30 ml toluen. Denne opløsning blev derpå sat til en reaktionsbeholder indeholdende 2,1 g butylmercaptan, 2,5 g triethylamin og 25 ml toluen. Blandingen blev langsomt opvarmet til 98°C i løbet af 1 time og derpå opvarmet under tilbagesvaling i ca. 45-50 minutter. Saltet blev filtreret fra, og de flygtige materialer blev fjernet. Det rå produkt blev optaget i n-hexan, rensat med aktiveret carbon, og hexanen blev fjernet. De resulterende 9,1 g gul olie havde et brydningsindeks på 1,5330 ved 25°C og følgende grundstofanalyse: C = 52,39%, H = 4,46%, N = 3,32%, Cl = 8,08% og S = 7,1%. Den teoretiske sammensætning af 2-[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy]thiopropansyre-S-butylester er: C = 52,59%, H 4,41%, N = 3,23%, Cl = 8,17% og S = 7,39%.

Forbindelserne ifølge opfindelsen har vist sig at frembyde fordele i forhold til de kendte forbindelser i henseende til bekæmpelsen af flerårige græsukrudtsplanter, idet de omhandlede forbindelser bekæmper et bredere spektrum af sådanne ukrudtsplanter end de modsvarende forbindelser, og udviser en højere aktivitetsgrad eller bekæmpelse ved lignende doseringsmængder. Endvidere kan de omhandlede forbindelser tåles tilstrækkeligt af de fleste bredbladede afgrøder til at kunne tage sigte på bekæmpelse af græsukrudtsplanter deri i stort set kommercielt anvendelige mængder, hvilket især er tilfældet for de foretrukne forbindelser.

Til sådanne anvendelser kan umodificerede aktive bestanddele ifølge opfindelsen anvendes. Den foreliggende opfindelse omfatter imidlertid anvendelsen af forbindelserne i præparatform sammen med et indifferent materiale, som inden for det foreliggende område kendes som et hjælpestof eller en bærer i fast eller flydende form. En aktiv bestanddel kan således f.eks. dispergeres på et findelt fast stof og anvendes deri som et pudder. De aktive bestanddele kan også i form af flydende koncenterter eller faste præparater omfattende en eller flere af de aktive bestanddele blive dispergeret i vand, typisk ved hjælp af et befugtningsmiddel, og den resulterende vandige dispersion kan an-

vendes som en sprøjtevæske. Ved andre procedurer kan de aktive bestanddele anvendes som en bestanddel af organiske, flydende præparater, olie-i-vand- og vand-i-olie-emulsioner eller -vanddispersioner, med eller uden tilsætning af befugtningsmidler, dispergeringsmidler eller emulgeringsmidler. Passende hjælpestoffer af den ovennævnte type er velkendte for fagmanden på området.

Koncentrationen af de aktive bestanddele i faste eller flydende præparater går generelt fra ca. 0,0003 til ca. 95 vægt% eller mere. Koncentrationer fra ca. 0,05 til ca. 50 vægt% benyttes ofte. I præparater til anvendelse som koncenterter kan den aktive bestanddel foreligge i en koncentration fra ca. 5 til ca. 98 vægt%. Præparaterne med den aktive bestanddel kan også indeholde andre dermed forligelige tilsætninger, f.eks. phytotoksiske midler, plantevækstregulatorer, pesticider og lignende og kan sammensættes med faste, partikelformede gødningsbærere, såsom ammoniumnitrat, urinstof og lignende.

De omhandlede forbindelser, som er substituerede propanoler eller propylethere, er mere aktive ved førspiringsanvendelser end ved efterspiringspåføringer.

Den nøjagtige mængde, der skal påføres, afhænger ikke alene af den specifikke aktive bestanddel, der påføres, men også af en særlig ønsket virkning (f.eks. generel eller selektiv bekæmpelse), plantearterne, der skal modificeres, og væksttrinnet deraf, samt den del af planten, der skal bringes i kontakt med den toksiske aktive bestanddel. Alle de aktive bestanddele ifølge den foreliggende opfindelse og præparater indeholdende disse kan ikke være lige effektive i samme koncentrationer eller overfor de samme plantearter. Ved ikke-selektive førspiringsbehandlinger og løvbehandlinger påføres de aktive bestanddele ifølge opfindelsen sædvanligvis i en omtrentlig mængde fra ca. 0,56 kg/hektar til ca. 5,6 kg/hektar, men mindre eller større mængder kan være passende i visse tilfælde, såsom fra ca. 0,011 kg/hektar til ca. 22,4 kg/hektar. Ved førspiringsanvendelser til selektiv brug er en dosering fra ca. 0,056 til ca. 22,4 kg/hektar generelt anvendelig, idet en mængde på 0,224-4,48 kg/hektar foretrækkes og fra ca. 0,84 kg/hektar til ca. 1,12 kg/hektar er det mest foretrukne.

Ved selektive efterspiringspåføringer er en dosering fra ca. 0,011 til ca. 22,4 kg/hektar generelt anvendelig, selv om ikke alle for-

bindelser er lige effektive, og nogle ukrudtsarter er vanskeligere at bekæmpe end andre. En doseringsmængde i intervallet fra ca. 0,056 til ca. 0,84 kg/hektar foretrækkes således ved efterspiringsbekæmpelse af etårige græsukrudtsplanter, medens fra ca. 0,56 til ca. 5,6 kg/hektar er et foretrukket doseringsinterval ved efterspiringsbekæmpelse af flerårige græsukrudtsplanter.

De efterfølgende eksempler illustrerer virkningerne af forbindelserne ifølge opfindelsen. De benyttede plantearter til disse forsøg var som følger:

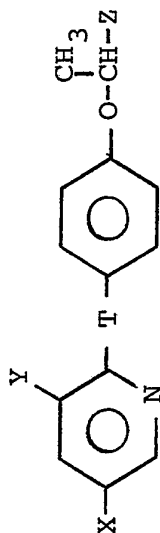
<u>Almindeligt navn</u>	<u>Videnskabeligt navn</u>
Hanespore	Echinochloa crusgalli
Bermudagræs	Cynodon dactylon
Rapgræs	Poa spp.
Hejregræs	Bromus tectorum
Majs	Zea mays
Bomuld	Gossypium spp.
Fingeraks	Digitaria spp.
Rævehale	Setaria spp.
Durragræs	Sorghum halepense
Konge for en dag	Ipomoea purpuria
Kvinoa	Amaranthus spp.
Ris	Zizania aquitica
Durra	Sorghum vulgare
Sojabønne	Glycine soja
Fløjlsblad	Abutilon theophrasti
Hvede	Triticum
Flyvehavre	Avena fatua

Eksempel 14

Ved repræsentative anvendelser opløses hver forbindelse til anvendelse i en række forsøg i acetone til halvdelen af slutvoluminet (det dobbelte af slutkoncentrationen), som skal benyttes, og acetoneopløsningen blandes i hvert tilfælde med samme volumen vand indeholdende 0,1 vægt% overfladeaktivt materiale. Midlerne, der generelt foreligger som en emulsion, blev benyttet til behandling af separate respektive frøbed i sandet lermuld med godt næringsstofindhold, hvori hvert frøbed indeholdt separate grupper af levedygtige frø, hvoraf hver grup-

pe bestod af en planteart. De forskellige bed blev anbragt side om side og udsat for hovedsagelig samme betingelser med hensyn til temperatur og lys. Hvert bed blev holdt således, at enhver vekselvirkning med forsøgsforbindelserne i forskellige frøbed blev hindret. Hvert frøbed blev behandlet med et af midlerne som en jordgennemblødningsvæske, der blev påført ensartet over hele bedets overflade. Midlerne blev påført således på frøbedene, at forskellige frøbed af en given planteart blev behandlet med én af hver af forsøgsforbindelserne. Et andet frøbed blev kun behandlet med vand med henblik på at tjene som kontrolbed. Efter behandlingen blev frøbedene holdt i 2 uger under drivhusbetingelser, som er fremmende for god plantevækst, og de blev vandet i nødvendigt omfang. Den specifikke planteart, forsøgsforbindelse og dosering samt den opnåede procent førspiringsbekæmpelse er anført i den efterfølgende tabel. Bekæmpelsen refererer til vækstreduktionen sammenlignet med de iagttagne resultater for samme art.

Førspiringsbekæmpelse af plantearter



Afprøvet forbindelse				Doseri i kg/hekt.	Plantearter							
X	Y	Z	T		Majs	Ris	Hvede	Flyve- havre	Rave- hale	Hane- spore	Finger- aks	Durra- græs
Cl	CF ₃	-CN	0	1,12	95	70	0	40	100	95	100	100
Cl	CF ₃	$\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$	0	1,12	100	90	100	100	100	100	100	100
CF ₃	Cl	$\text{O}=\text{C}-\text{NHCH}_3$	0	0,56	100	98	100	70	100	100	100	100
CF ₃	--	$\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$	0	0,56 0,14	100 95	100 60	100 90	100 60	100 98	100 100	100 100	100 95
CF ₃	CF ₃	-CN	0	11,2	--	--	--	40	95	100	100	--
CF ₃	--	$\text{O}=\text{C}-\text{OH}$	S	0,14	100	100	30	95	95	100	100	97
Cl	CF ₃	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$	0	1,12	100	98	40	90	100	100	100	90

Førspiringsbekæmpelse af plantearter (fortsat)

Afprøvet forbindelse				Doserings i kg/hekt.	Plantearter							
X	Y	Z	T		Majs	Ris	Hvede	Flyve- havre	Rave- hale	Hane- spore	Finger- aks	Durra- græs
CF ₃	CF ₃	$\text{-CH}_2\text{-O-C(CH}_3)_2\text{-O-CH}_3$	0	1,12	70	0	60	90	80	60	100	90
CF ₃	--	$\text{-CN(CH}_3)_2$	0	1,12	70	95	98	90	100	60	100	90
CF ₃	--	-CN	0	11,2	--	--	--	100	100	100	100	--
CF ₃	Cl	-CN	0	11,2	--	--	--	100	100	100	100	--
CF ₃	CF ₃	-COCH_3	0	11,2	--	--	--	100	100	100	100	--
CF ₃	CF ₃	-CH ₂ OH	0	11,2	--	--	--	90	98	98	95	--
CF ₃	Cl	-CH ₂ OH	0	11,2	--	--	--	100	100	100	100	--
CF ₃	Cl	$\text{-CH}_2\text{-O-C(CH}_3)_2\text{-O-CH}_3$	0	11,2	--	--	--	100	100	100	100	--
CF ₃	Cl	$\text{-COC}_4\text{H}_9$	0	11,2	--	--	--	100	100	100	100	--
CF ₃	CF ₃	$\text{-CO(CH}_2)_7\text{-CH}_3$	0	11,2	--	--	--	100	100	100	100	--
CF ₃	Cl	-CNH_2	0	11,2	--	--	--	100	100	100	100	--
Cl	CF ₃	-C(OH)-OH	0	11,2	--	--	--	100	100	100	100	--
CF ₃	CF ₃	-C(OH)-OH	0	11,2	--	--	--	100	100	100	100	--
CF ₃	Cl	-C(OH)-OH	0	11,2	--	--	--	100	100	100	100	--

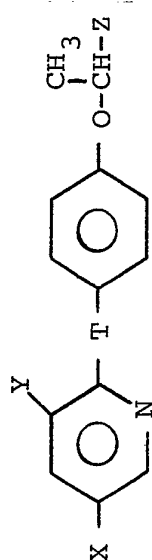
Eksempel 15

Til illustration af de phytotoksiske egenskaber af de forskellige aktive bestanddele ifølge opfindelsen ved efterspiringspåføring beskrives en gruppe styrede drivhusforsøg i det følgende.

Forskellige plantearter blev plantet i bede af god landbrugsjord i et drivhus. Efter at planterne var kommet op af jorden og vokset til en højde på ca. 5-15 cm, blev en del af planterne besprøjtet med en vandig blanding, som var fremstillet ved blanding af en udvalgt aktiv bestanddel samt et emulgeringsmiddel eller et dispergeringsmiddel med ca. 1:1 vand-acetone under anvendelse af tilstrækkelige mængder af behandlingsmidlet til opnåelse af påføringsmængder på 4000 parts per million (ppm) eller ca. 11,2 kg/hektar og i nogle tilfælde mindre mængder. Andre planter blev efterladt ubehandlet til at fungere som kontrolplanter.

Efter 2 uger blev virkningen af de respektive forsøgsplanter, der blev benyttet på forskellige plantegrupper, bedømt ved hjælp af en sammenligning med planternes kontrolgrupper. Resultaterne er anført i den efterfølgende tabel.

Efterspiringsbekæmpelse af plantearter



Afprøvet forbindelse				Doserings i ppm	Plantearter									
X	Y	Z	T		Majs	Ris	Hvede	Flyve- havre	Rave- hale	Hane- spore	Finger- aks	Durra- græs		
Cl	CF ₃	$\text{O} \parallel \text{COC}_4\text{H}_9$	0	500 125	100 80	0 --	40 0	100 80	100 98	100 100	100 98	100 98		
CF ₃	Cl	$\text{O} \parallel \text{CNHCH}_3$	0	125 31,5	95 70	98 90	40 20	70 70	100 98	80 40	100 100	100 100		
CF ₃	Cl	$\text{O} \parallel \text{CNH}_2$	0	62,5 15,6	100 100	80 80	60 60	80 98	100 98	100 100	100 99	100 100		
CF ₃	Cl	$\text{O} \parallel \text{COH}$	0	62,5 15,6	100 100	90 30	95 60	100 --	100 95	100 100	100 98	100 100		
CF ₃	--	$\text{O} \parallel \text{CNH}_2$	0	62,5 15,6	95 95	-- --	60 40	100 20	100 60	90 90	100 90	100 98		
CF ₃	CF ₃	-CN	0	4000	--	--	--	100	90	100	100	--		
Cl	CF ₃	-CN	0	4000	--	--	--	--	80	60	100	--		
Cl	CF ₃	$\text{O} \parallel \text{CNH}_2$	0	4000	--	--	--	100	100	100	100	--		
CF ₃	--	-CN	0	4000	--	--	--	--	100	100	100	--		
CF ₃	Cl	-CN	0	4000	--	--	--	--	100	100	100	--		
CF ₃	CF ₃	$\text{O} \parallel \text{COCH}_3$	0	4000	--	--	--	100	100	100	100	--		

Efterspiringsbekæmpelse af plantearter (fortsat)

Afprøvet forbindelse			Plantearter									
X	Y	Z	T	Dosering i ppm	Majs	Ris	Hvede	Flyve- havre	Rave- hale	Hane- spore	Finger- aks	Durra- græs
CF ₃	CF ₃	-CH ₂ OH	0	4000	--	--	--	95	95	70	98	--
CF ₃	Cl	-CH ₂ OH	0	4000	--	--	--	100	100	100	100	--
CF ₃	Cl	$\text{O} \parallel \text{-CH}_2\text{OCCH}_3$	0	4000	--	--	--	100	100	100	100	--
CF ₃	Cl	$\text{O} \parallel \text{-CO(CH}_2)_3\text{-CH}_3$	0	4000	--	--	--	100	100	100	100	--
CF ₃	CF ₃	$\text{O} \parallel \text{-C-O-C}_8\text{H}_{17}$	0	4000	--	--	--	99	100	100	100	--
Cl	CF ₃	$\text{O} \parallel \text{-COH}$	0	4000	--	--	--	100	100	100	100	--
CF ₃	CF ₃	$\text{O} \parallel \text{-COH}$	0	4000	--	--	--	100	100	100	100	--
CF ₃	Cl	$\text{O} \parallel \text{-C-OH}$	S	28 14 7	100 30 0	20 0 --	*-- -- --	60 0 --	100 100 80	100 80 30	100 98 90	100 100 100

* Hvede blev ikke benyttet ved disse mindre doseringsmængder, da bekæmpelse ved 111 ppm kun var 20%, og bekæmpelse ved 55,5 ppm var nul.

Eksempel 16

Ved en række forsøg, der tydeligt viser de herbicide egenskaber af forbindelserne ifølge opfindelsen, når disse påføres ved en efterspiringspåføring, blev forskellige metal- og aminsalte af propan-syrer, der var fremstillet i vandig opløsning som ovenfor beskrevet og til at begynde med bragt til en fortynding på 4000 ppm, påført på voksende planter under drivhusbetingelser.

Forskellige plantearter blev plantet i potter indeholdende god landbrugsjord i et drivhus. Efter at planterne var kommet op af jorden og vokset til en højde på ca. 5-15 cm, blev nogle af de forskellige planter besprøjtet med en bestemt af de nævnte vandige opløsninger, som derpå blev fortyndet og sprøjtet på andre af de forskellige udvalgte planter i mindre mængder, idet hver planteart ikke blev benyttet til alle forsøgsmængder. Andre planter blev efterladt ubehandlet med henblik på at fungere som kontrolplanter. Andre planter, planter af bermudagræs, rapgræs, durragræs og hejregræs, fik lov til at vokse til 15-20 cm, hvorpå de fire gange blev skåret ned til 5 cm og fik lov til at vokse op igen, hvilket alt sammen foregik i løbet af en periode på 6 til 7 uger med henblik på opnåelse af etablerede planter.

Efter ca. 2 uger blev virkningen af de forskellige forsøgsbestanddele, der var anvendt til forskellige planter, bedømt ved sammenligning med planternes kontrolgruppe. Resultaterne viste, at kalium- og triethylaminsaltene af 2-[4-(5-trifluormethyl-3-chlor-2-pyridyl-oxy)phenoxy]propansyre, som var påført (a) i en mængde på 4000 ppm, frembragte fuldstændig bekæmpelse af bermudagræs, durra og hanespore, medens de frembragte ringe eller ingen bekæmpelse af bomuld, (b) i en mængde på 2000 ppm resulterede i hovedsagelig fuldstændig bekæmpelse af rapgræs og ris, men havde ingen virkning på sojabønne, (c) i en mængde på 1000 ppm medførte fuldstændig bekæmpelse af durragræs, fingeraks og gul rævehale, og (d) i en mængde på 500 ppm frembragte fuldstændig bekæmpelse af hejregræs, majs, hvede og flyvehavre.

Ethanolamin- og natriumsaltet af 2-[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy]propansyre påført (a) i en mængde på 4000 ppm resulterede endvidere i fuldstændig bekæmpelse af bermudagræs, durra og hanespore, men udviste ingen alvorlige virkninger på bomuld, (b) i en mængde på

2000 ppm frembragte de 70% bekæmpelse af rapgræs og fuldstændig bekæmpelse af ris, men havde ingen alvorlige virkninger på sojabønne, (c) i en mængde på 1000 ppm udviste de fuldstændig bekæmpelse af durragræs og fingeraks og god til fortrinlig bekæmpelse af gul rævehale, og (d) i en mængde på 500 ppm medførte de fuldstændig bekæmpelse af hejregræs, majs, hvede og flyvehavre.

Ethylaminsaltet af 2-[4-(5-chlor-3-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy]propansyre og ammoniumsaltet af 2-[4-(3,5-bis(trifluormethyl)-2-pyridyloxy)phenoxy]propansyre resulterede endvidere i næsten lige så god bekæmpelse af de samme planter i de ovenfor anførte mængder, som er beskrevet for saltene omtalt i de foregående afsnit.

De samme salte påført ved førspiringsanvendelser under anvendelse af de ovenfor beskrevne opløsninger og påført i mængder i intervallet fra ca. 11,2 til ca. 1,4 kg/hektar på en måde svarende til den i eksempel 16 beskrevne frembragte hovedsagelig fuldstændig til fuldstændig bekæmpelse af fingeraks, gul rævehale, hanespore, flyvehavre og hvede og ingen bekæmpelse af bomuld, fløjlsblad eller etårig konge for en dag i de større mængder og samme eller hovedsagelig samme fortrinlige bekæmpelse i de mindre mængder.

Eksempel 17

Ved førspiringspåføringer udført på samme måde som beskrevet i eksempel 14 og under anvendelse af 11,2 kg/hektar af den aktive bestanddel, N,N-di-n-butyl-2-[4-(3,5-bis(trifluormethyl)-2-pyridyloxy)phenoxy]propanamid, opnåedes 60% bekæmpelse af fingeraks, men ingen bekæmpelse af flyvehavre, rævehale, hanespore, bomuld, kvinoa, etårig konge for en dag eller fløjlsblad, medens N,N-dimethyl-2-[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy]propanamid udviste fuldstændig bekæmpelse af flyvehavre, rævehale, hanespore og fingeraks.

Ved efterspiringspåføringer udført på samme måde som beskrevet i eksempel 15 og under anvendelse af den aktive bestanddel i en mængde på 4000 ppm, frembragte det ovenfor beskrevne N,N-di-n-butylpropanamid 80% bekæmpelse af bomuld og 60% bekæmpelse af fløjlsblad, men ingen bekæmpelse af flyvehavre, rævehale, hanespore, fingeraks eller etårig konge for en dag, medens det ovenfor anførte N,N-dimethylpropanamid udviste fuldstændig bekæmpelse af flyvehavre, rævehale, hanespore og fingeraks.

Eksempel 18

Den overraskende høje efterspiringsaktivitet over for flerårige græsser blev påvist ved langtidsforsøg, hvor der som sammenligningsforbindelse anvendtes en kemisk nært beslægtet forbindelse ifølge DK ans. 4547/75.

På et ikke tilsået areal, hvor Durragræs (*Sorghum halepense*) havde fået lov til at vokse frit, påførtes de forbindelser, der skulle afprøves, på udvalgte områder den 9. og 10. maj 1979, da græsset var 10-23 cm højt. Ved den anden behandling, der foretoges 1. juni 1979, var græsset vokset til 61-91 cm, og 2% var begyndt at danne blomsterstande.

De undersøgte forbindelser blev påført ved udsprøjtning i de i nedenstående tabel angivne mængder. De enkelte behandlede områder inspiceredes visuelt for % kontrol efter de angivne tidsrum. De undersøgte forbindelser var

- A. 2-(4-((3,5-dichlor-2-pyridinyl)-oxy)phenoxy)propansyre
(Forb. 3 ifølge ans. 4547/75)
- B. 2-(4-((5-trifluormethyl)-2-pyridinyl)-oxy)phenoxy)propansyre
- C. 2-(4-((3-chlor-5-trifluormethyl)-2-pyridinyl)oxy)phenoxy)propansyre
(ifølge opfindelsen)

Resultaterne fremgår af nedenstående tabel 1.

TABEL 1

Forbindelse	g/ha	1. behandling					2. behandling			
		Gennemsnitlig kontrol					Gennemsnitlig kontrol			
		2 uger	5 uger	18 uger	2 uger	4 uger	14 uger	2 uger	4 uger	14 uger
A	140	58	47	0	IA	IA	IA	IA	IA	IA
	280	70	55	0	75	47	0	75	47	0
	560	90	83	25	83	70	0	83	70	0
	1120	96	85	25	88	87	0	88	87	0
	2240	IA	IA	IA	85	93	0	85	93	0
B	140	94	66	15	73	50	10	73	50	10
	280	IA	IA	IA	78	87	25	78	87	25
	560	99	90	35	87	95	35	87	95	35
	1120	100	98	85	92	99	70	92	99	70
C	140	67	60	15	IA	IA	IA	IA	IA	IA
	280	91	83	35	78	96	15	78	96	15
	560	98	95	70	92	100	25	92	100	25
	1120	100	97	85	92	99	65	92	99	65
	2240	IA	IA	IA	94	100	90	94	100	90

IA = Ikke afprøvet

Det fremgår af tabellen, at selv om forbindelse A ifølge ans. 4547/75 udviste en god korttidskontrol (2-5 uger), så gav den praktisk talt ingen langtidskontrol (14-18 uger).

Forbindelserne B og C giver derimod en fremragende langtidskontrol, d.v.s. 70-90% kontrol efter 3 måneder.

I et yderligere forsøg sprøjtedes 12-15 år gammelt bermudagræs med emulsioner af de undersøgte forbindelser, så der påførtes de i tabellen angivne mængder. Behandlingen blev foretaget den 20. juli 1979, og de observerede resultater er anført i nedenstående tabel 2.

TABEL 2

<u>Forbindelse</u>	<u>kg/ha</u>	<u>30. juli 1979</u>	<u>28. juli 1980</u>
<u>A.</u>	1,12	50	11
	2,24	67	40
<u>B.</u>	1,12	63	77
	2,24	80	95
<u>C.</u>	1,12	73	73
	2,24	85	93

Ubehandlede arealer viste ingen kontrol.

Igen ses den overlegne langtidskontrol af forbindelserne B og C over for en anden flerårig græsart.

Eksempel 19

For at påvise betydningen af CF_3 -substitutionen i 5-stillingen samt den forbedrede virkning i forhold til nærstående forbindelser i henhold til ans. 4547/75 gennemførtes yderligere efterspiringsforsøg, hvor de undersøgte forbindelser i forskellige opløsninger udsprøjtedes over nytteplanter og ukrudtsarter, nemlig

Hvede	Triticum Alstivum
Byg	Hordeum sp.
Flyvehavre	Avena fatua
Agerrævehale	Alopecurus myosuroides
Enårigt rajgræs	Lolium sp.
Hejregræs	Bromus tectorum
Kvikgræs	Agropyron repens

De undersøgte forbindelser var følgende

Forb.	X	Y	W	R ⁸	
1	H	H	CF_3	H	(6-isomer sammenligningsforb.)
2	CF_3	H	H	H	
3	H	H	CF_3	octyl	(octylester af forb. 1)
4	CF_3	H	H	octyl	ifølge opfindelsen
5	CF_3	Cl	H	octyl	ifølge opfindelsen
6	Cl	Cl	H	octyl	ifølge DK ans. 4547/75

Resultaterne fremgår af nedenstående tabel, der angiver den procentvise kontrol (ødelæggelse) af de angivne planter efter påføring af de angivne doseringer.

Det fremgår af forsøgene, at de isomere 6-CF₃ forbindelser (Forbindelse 1 og 3) er i alt væsentligt herbicidt uvirk-
somme, og at den kendte Forbindelse 6 udviser en betyde-
ligt svagere virkning end forbindelserne ifølge opfindel-
sen.

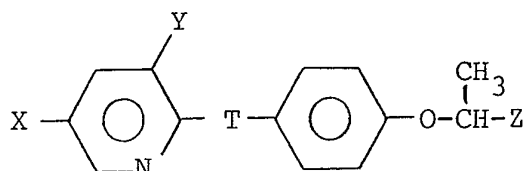
	% kontrol					
	Dosering (ppm)					
	4000	2000	1000	500	250	125
<u>Forb. 1</u>						
Triticum Alstivum	10	5	0	0	0	
Hordeum sp.	15	5	0	0	0	
Avena fatua	0	0	0	0	0	
Alopecurus myosuroides	10	0	0	0	0	
Lolium sp.	15	10	10	5	0	
Bromus tectorum	0	0	0	0	0	
Agropyron repens	0	0	0	0	0	
<u>Forb. 2</u>						
Triticum Alstivum	99	100	100	100	90	90
Hordeum sp.	100	100	100	100	90	80
Avena fatua	100	100	100	100	99	85
Alopecurus myosuroides	100	100	100	95	90	75
Lolium sp.	100	100	100	100	90	90
Bromus tectorum	100	100	100	100	90	70
Agropyron repens	100	100	100	100	99	80

<u>Forb. 3</u>	% kontrol					
	Doserings (ppm)					
	<u>4000</u>	<u>2000</u>	<u>1000</u>	<u>500</u>	<u>250</u>	<u>125</u>
Alle prøver viste 0. Forbindelsen er totalt inaktiv.						
<u>Forb. 4</u>						
Triticum Alstivum	99	100	95	90	80	80
Hordeum sp.	100	100	100	100	80	70
Avena fatua	100	100	100	100	95	90
Alopecurus myosuroides	100	100	100	99	98	90
Lolium sp.	100	100	100	100	99	80
Bromus tectorum	100	100	100	100	90	80
Agropyron repens	100	100	100	100	90	80

	% kontrol						
	Dosing (ppm)						
Forb. 5	4000	2000	1000	500	250	125	62,5
Triticum Alstivum	100	100	100	100	95	90	30
Hordeum sp.	100	100	100	100	100	90	10
Avena fatua	100	100	100	100	100	100	70
Alopecurus myosuroides	100	100	100	99	95	90	60
Lolium sp.	100	100	100	100	100	90	60
Bromus tectorum	100	100	100	100	95	95	15
Agropyron repens	100	100	100	100	100	100	30
<u>Forb. 6</u>							
Triticum Alstivum	65	55	35	10	0	0	0
Hordeum sp.	80	70	70	60	55	35	0
Avena fatua	100	100	100	100	100	100	65
Alopecurus myosuroides	100	100	100	95	90	90	60
Lolium sp.	100	100	100	100	100	90	60
Bromus tectorum	60	50	10	0	0	0	0
Agropyron repens	100	100	100	100	15	0	0

P A T E N T K R A V

1. Trifluormethylpyridyl(oxy/thio)phenoxypropionsyre-forbindelser til anvendelse i herbicider, k e n d e t e g n e t ved, at de har den almene formel



hvor T er oxygen eller svovl, X er Cl, Br eller CF₃, Y er H, Cl, Br eller CF₃, forudsat at mindst den ene af grupperne X og Y er CF₃, Z er

$\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-OR}$, $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-CNR}^1\text{R}^2$, $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-O}^\oplus\text{M}^\ominus$, -CN, -CH₂OR³, $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-CH}_2\text{OCR}^4$ eller

$\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-CSR}^5$,

M er $^\oplus\text{NHR}^1\text{R}^1\text{R}^1$, Na, K, Mg eller Ca, R er H, C₁₋₈-alkyl, benzyl, chlorbenzyl eller C₃₋₆-alkoxyalkyl, R¹ er H, C₁₋₄-alkyl eller C₂₋₃-hydroxyalkyl, R² er R¹ eller -OCH₃, R³ er H eller C₁₋₄-alkyl, R⁴ er C₁₋₇-alkyl, og R⁵ er C₁₋₄-alkyl, idet dog R, når X er CF₃, og Y er H, ikke kan være H, methyl, ethyl, allyl eller cyclohexyl, og når X er CF₃, og Y er Cl, kan R ikke være methyl eller n-propyl.

2. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den er 2-[4-(3,5-bis(trifluormethyl)-2-pyridyloxy)-phenoxy]propionsyre.

3. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den er 2-[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy]propionsyre.

4. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den er 2-[4-(5-chlor-3-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy]propionsyre.

5. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den er 2-[4-(3,5-bis(trifluormethyl)-2-pyridyloxy)-phenoxy]propanol.
6. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den er 2-[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy]propanol.
7. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den er 2-[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridylthio)-phenoxy]propionsyre.
8. Herbicidt middel, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder en forbindelse ifølge ethvert af kravene 1 til 7 i blanding med en bærer.
9. Fremgangsmåde til bekæmpelse af uønsket plantevækst, k e n d e t e g n e t ved, at man før eller efter planter-nes opvækst påfører en forbindelse ifølge krav 1-7 eller et middel ifølge krav 8.