

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 146036 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 3496/77

(51) Int.Cl.³: C 07 D 207/273

(22) Indleveringsdag: 04 aug 1977

A 01 N 43/36

(24) Løbedag: 26 mar 1976

A 01 N 47/02

(41) Alm. tilgængelig: 04 aug 1977

A 01 N 47/30

(44) Fremlagt: 06 jun 1983

(86) International ansøgning nr.: -

(62) Stamansøgning nr.: 1357/76

(30) Prioritet: 28 mar 1975 US 563279

28 mar 1975 US 563280

09 jan 1976 US 647962

09 jan 1976 US 647963

(71) Ansøger: *STAUFFER CHEMICAL COMPANY; Westport, US.

(72) Opfinder: Eugene Gordon *Teach; US.

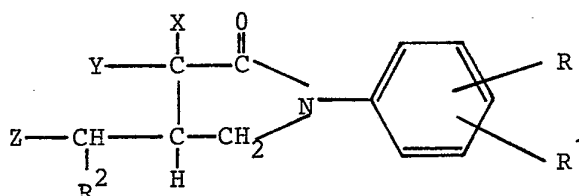
(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **N-substituerede halogen-2-pyrrolidinoner til
anvendelse i herbicider samt fremgangsmåde til
deres fremstilling**

Den foreliggende opfindelse angår nogle hidtil ukendte N-substituerede halogen-2-pyrrolidinoner (også kaldet azacyklopentan-3-oner), der fremstilles ved en hidtil ukendt fremgangsmåde, og som er nyttige som herbicider. Nærmere betegnet angår opfindelsen nogle acykliske, alicykliske og monocykliske aromatiske eller fenyl-2-eller N-substituerede halogen-2-pyrrolidinoner til anvendelse i herbicider samt en fremgangsmåde til deres fremstilling.

DK 146036 B

Forbindelserne ifølge opfindelsen er ejendommelige ved, at de har den almene formel



hvor X er hydrogen, klor eller metyl, Y er hydrogen, klor eller brom, Z er klor eller brom, R^2 er alkyl med 1-6 kulstofatomer eller hydrogen, R er hydrogen, alkyl med 1-6 kulstofatomer, acetyl, klor, brom, fluor, jod, trifluormetyl, nitro, cyano, alkoksy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl med 1-4 kulstofatomer i alkyldele, trifluormetylsulfonyl, pentafluorpropionamido eller 3-metyluoreido, og R^1 er hydrogen, alkyl med 1-6 kulstofatomer, klor eller trifluormetyl.

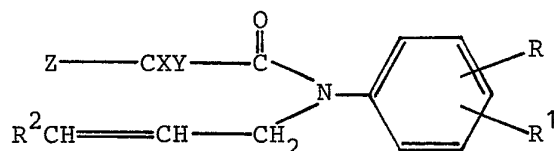
Fra beskrivelserne til dansk patent Nr. 104443 og dansk patentansøgning Nr. 3948/65 kendes beslægtede N-phenylpyrrolidonforbindelser, der har herbicid virkning. Disse kendte forbindelser adskiller sig fra forbindelserne ifølge opfindelsen ved at have en anden substituent eller ingen substituent på kulstofatom nr. 4, og det har vist sig, at forbindelserne ifølge opfindelsen er de kendte forbindelser overlegne, især overfor enkimbladet ukrudt, idet mange af dem giver 100% dræbning af ukrudtet.

Som en følge af tilstedeværelsen af usymmetrisk substituerede kulstofcentre i visse af forbindelserne ifølge opfindelsen er der mulighed for eksistens af cis-trans eller geometrisk isomeri. Disse cis-trans-isomere er stereoisomere, hvis strukturer kun er forskellige med hensyn til arrangementet af visse "stift" stillede atomer eller grupper i forhold til et givet referenceplan. Referenceplanet her er pyrrolidinonringen. Ved angivelse af cis-trans-konfigurationer i en monocyklisk forbindelse betragtes hvilke som helst af ringstillingerne, der har ikke-identiske grupper, for at fastsætte relative konfigurationer. Ved anvendelse af den billedlige betydning til fremstilling af disse relative stillinger i strukturformler betragtes pyrrolidinonringssystemet som fladt. Atomerne eller grupperne, der betragtes, beskrives som

cis, når de er på samme side af planet, og trans, når de er på modsatte sider af planet (se Gilman's Organic Chemistry, bind I, side 477).

Forbindelserne ifølge opfindelsen har vist sig at være aktive herbicider af en almen type. Det vil sige, at repræsentanter for denne klasse har vist sig at være herbicidalt effektive overfor et bredt interval af plantearter. En fremgangsmåde til bekæmpelse af uønsket vegetation består i at påføre en herbicidalt effektiv mængde af ovenstående forbindelser på det område eller det plantevoksested, hvor bekæmpelse ønskes. Et herbicid betyder i den foreliggende beskrivelse en forbindelse, som bekæmper eller modificerer væksten af planter. Ved en "vækstregulerende mængde" menes en mængde af en forbindelse, som forårsager en modificerende virkning på væksten af planter. Disse modificerende virkninger indbefatter alle afvigelser fra naturlig udvikling, f. eks. dræbning, retardering, afløvning, udtørring, regulering, dværgvækst, vanrisdannelse, stimulering, forkrøblet vækstdannelse og lignende. Ved "planter" menes spirende frø, fremspirende frøplanter og etableret vegetation, herunder rødder og overjordiske dele.

Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af de N-substituerede halogen-2-pyrrolidoner, hvilken fremgangsmåde består i omlejring af et N-alkenylhalogenacylamid med formelen



hvor X, Y, Z, R, R¹ og R² har den i krav 1 nævnte betydning, i nærværelse af en katalytisk mængde ferroion, idet kilden til ferroion-katalysator er valgt blandt ferroklorid, ferrobromid, metallisk jern, ferrocen og ferroacetonylacetonat, og reaktionen udføres ved en temperatur mellem ca. 50°C og ca. 190°C, og udvinding af det fremkomne produkt. Anvendelse af et opløsningsmiddel er ønskelig for at lette reaktionenes forløb og for at lette omrøringen ved at give tilstrækkeligt rumfang og ved at opløseliggøre reaktionsdeltagerne. De foretrukne opløsningsmidler indbefatter dem, der er højt kogende, og som ikke generer reaktionen, f. eks. diætylenglykoldimetylater, dimetyl-

formamid, dimetylacetamid, dimetylsulfoxid, mesitylen og lignende.

Forbindelserne ifølge opfindelsen og udgangsprodukter hertil er nærmere illustreret i følgende eksempler, som beskriver deres fremstilling. Efter eksemplerne er en tabel over forbindelser fremstillet ved de beskrevne fremgangsmåder.

Eksempel A

Fremstilling af mellemproduktet N-allyl-m-trifluormetylanilin ud fra m-trifluormetylacetanilid.

Fremstilling af N-allyl-m-trifluormetylanilin. m-trifluormetylacetanilid blev fremstillet af anilinen ved reaktion med eddikesyreanhydrid. 192 g acetanilid blev opløst i 300 ml tetrahydrofuran (THF) og sat dråbevis under omrøring til en opslæmning af natriumhydrid, 24 g i 200 ml THF, under en nitrogenatmosfære ved omgivelsernes temperatur. Når hydrogenudviklingen standsede, blev 121 g allylbromid tilsat, og blandingen fik lov til at opvarme under tilbagesvaling i 1 time og omrørt natten over. Blandingen blev filtreret og destilleret i vakuum og remanensen fortyndet med metylenklorid, vasket med vand, tørret og destilleret i vakuum. Udbyttet var 205 g produkt, N-allyl-m-trifluormetylacetanilid, n_D^{30} 1,4532. Produktet havde tilstrækkelig renhed til at kunne anvendes i næste trin uden yderligere rensning.

Produktet blev sat til 200 ml koncentreret saltsyre med 250 ml vand. Det tofasede system blev opvarmet under tilbagesvaling og omrøring, indtil der på ca. 2 timer fremkom en klar opløsning. Blandingen blev afkølet, og produktet krystalliserede ud. Blandingen blev behandlet med 50% natriumhydroxid under afkøling for at frigøre N-allylanilidet, som blev ekstraheret med metylenklorid, tørret over magniumsulfat og destilleret til dannelsen af 170 g produkt. Da gas-væske-fordelingskromatografi (GLPC) kun viste 85% renhed, blev materialet opløst i æter og genudfældet som hydroklorid med 20% æterisk saltsyre. Udbyttet var 173 g, smeltepunkt 104-106°C.

Fremstilling af N-allyl-m-trifluormetyldikloracetanilid. 23,8 g N-allyl-m-trifluormetylanilinhydroklorid blev suspenderet i 200 ml metylenklorid, der blev tilsat 21 g triætylamin, og blandingen blev omrørt i et

vandbad ved stuetemperatur, medens der dråbevis blev tilsat 15 g dikloracetylchlorid. Efter omrøring i ca. 30 minutter efter endt tilsætning blev blandingen vasket med fortyndet ca. 1% natriumhydroxid, fortyndet ca. 1% saltsyre og vand, adskilt og tørret over magniumsulfat og opløsningsmidlet afdestilleret i vakuum. Produktet blev opløst i æter og behandlet med 10 g 20% æterisk saltsyre, og bundfaldet blev frafiltreret og æteren afdestilleret i vakuum til dannelse af 25 g produkt, n_D^{30} 1,4740.

Eksempel 1

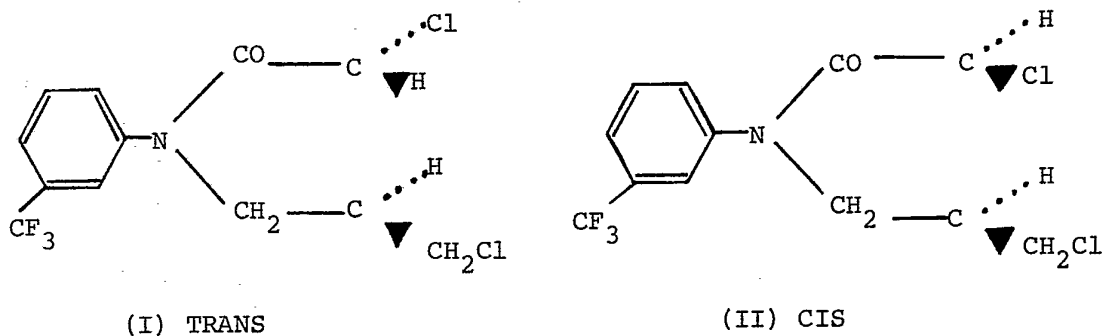
Fremstilling af N-m-trifluormetylphenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon.

30 ml ætylenglykoldimetylæter (diglym) blev sat til 2 g ferroklorid ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) og opvarmet til kogepunktet under et nitrogentæppe, og 10 g af en blanding af vand og diglym blev fjernet. Hertil blev sat 12,5 g N-allyl-m-trifluormetyldikloracetanilid, og opvarmningen blev fortsat i 15 minutter under tilbagesvaling, og omdannelse til produktet blev bestemt ved GLPC. Når omdannelsen var fuldendt (ca. 30 minutters tilbagesvaling), blev blandingen afkølet, fortyndet med metylenklorid, vasket med 5% saltsyre, adskilt, tørret med magniumsulfat, behandlet med aktivt kul og Florisil, filtreret og opløsningsmidlet fjernet under vakuum. Udbyttet var 10 g olie, n_D^{30} 1,5032.

Som ovenfor nævnt er stereoisomere mulige, hvor det drejer sig om forbindelser, der har kulstofatomer i pyrrolidinonringen, der har ikke-identiske grupper bundet til sig. Forbindelsen i dette eksempel er en sådan forbindelse og anvendes som et eksempel på adskillelse, identifikation og senere herbicid virkning af cis- og trans-konfigurationerne.

Forbindelse fra ovenfor nævnte fremgangsmåde, en olie, n_D^{30} 1,5032, fik lov at henstå natten over, og en del krystalliserede. Dette materiale blev tritureret med svovlkulstof, og der fremkom en opslæmning af krystaller. Krystallerne blev fjernet ved filtrering af opslæmningen. De blev identificeret ved NMR til at være trans-konfiguration (I), smeltepunkt $54-55^\circ\text{C}$.

Ved afkøling af svovlkulstoffiltratet fremkom et yderligere udbytte af krystaller. Efter adskillelse og tørring blev disse krystaller identificeret med NMR som havende cis-konfiguration (II), smeltepunkt 79-80°C.



Eksempel 2

Fremstilling af N-m-klorfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon.

2 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ blev suspenderet i 30 ml diglym og opvarmet under tilbagesvaling og nitrogenatmosfære, medens der blev afdestilleret 10 g blanding af vand og diglym. 11,1 g N-allyl-m-klordikloracetanilid blev tilsat, og opvarmningen blev fortsat i 20 minutter, og reaktionens omfang blev bestemt ved GLPC. Når omdannelsen var fuldstændt (20 minutter), blev blandingen afkølet, fortyndet med metylenklorid og vasket med 5% saltsyre, adskilt, tørret over magniumsulfat, behandlet med Florisil og aktivt kulstof, filtreret og opløsningsmidlet afdestilleret i vakuum. Produktet, en tyk mørk olie, krystalliserede ved henstand og blev rensat ved omkrystallisation af tetraklorkulstof. Udbyttet var 2,9 g produkt, smeltepunkt 93-94°C

Eksempel 3

Fremstilling af N-fenyl-3,3-diklor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon.

1 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ blev suspenderet i 25 ml diglym, og 20 g N-allyl-trikloracetanilid blev tilsat og blandingen opvarmet under tilbagesvaling og under nitrogen. Efter 15 minutter var omdannelsen til produktet fuldstændig, og blandingen blev fortyndet med benzol og

vasket med vand. Produktet krystalliserede af benzolopløsning og blev frafiltreret. En prøve blev omkrystalliseret af ætanol og havde et smeltepunkt på 133-134°C.

Eksempel 4

Fremstilling af N-m-trifluormetylfenyl-3-brom-4-brommetyl-2-pyrrolidinon.

1 g vandfri ferrobromid (FeBr_2) blev suspenderet i 15 ml diglym, 9,6 g N-allyl-m-trifluorometyldibromacetanilid blev tilsat, og blandingen blev opvarmet under tilbagesvaling og under en nitrogenatmosfære i 15 minutter. Blandingen blev afkølet, fortyndet med metylenklorid, ekstraheret med vand og 5% saltsyreopløsning, tørret, behandlet med Florisil, filtreret og opløsningsmidlet afdestilleret under vakuum. Udbyttet var 7,6 g af en mørk væske.

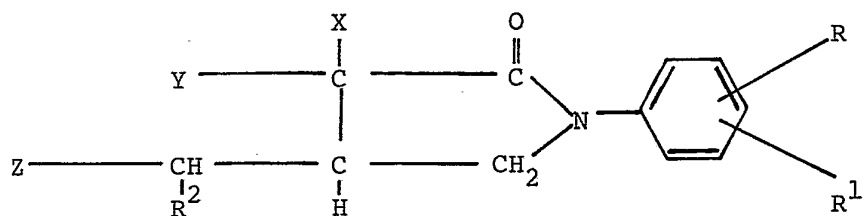
Eksempel 5

Fremstilling af N-m-nitrofenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon.

En blanding af 10,1 g N-allyl-m-nitrodikloracetanilid, 15 ml diglym og 1 g vandfri ferroklorid (FeCl_2) blev opvarmet under tilbagesvaling og under nitrogen i 1 time og afkølet. Blandingen blev fortyndet med benzol, vasket med 5% saltsyre og opløsningen behandlet med magnesiumsulfat og aktive kul, filtreret gennem en pude af Florisil, og opløsningsmidlet blev afdestilleret i vakuum. Produktet, 6 g af en tyk olie, størknede ved henstand. Triturering med æter gav 3 g krystallinsk fast stof, smeltepunkt 102-104°C.

Det følgende er en tabel over forbindelser fremstillet ved ovennævnte fremgangsmåder. De numre, forbindelserne har fået, anvendes til identifikation gennem resten af den foreliggende beskrivelse.

Tabel 1



Forbin- delse nr.	X	Y	Z	R ²	R	R ¹	Smeltepunkt °C eller n _D ³⁰
1	H	Cl	Cl	H	H	H	85-90
2	Cl	Cl	Cl	H	H	H	133-134
3	H	Cl	Cl	H	2-CH ₃	6-CH ₃	halvfast ^x
4	H	Cl	Cl	H	3-Cl	H	93-94
5	H	Cl	Cl	H	4-Cl	H	100-102
6	H	Cl	Cl	H	3-CF ₃	H	1,5032
7	CH ₃	Cl	Cl	H	H	H	79-88
8	Cl	Cl	Cl	H	3-Cl	4-Cl	119-121
9	Cl	Cl	Cl	H	3-CF ₃	H	100-102
10	CH ₃	Cl	Cl	H	3-CF ₃	H	76-78
11	H	Cl	Cl	H	4-CH ₃	H	100-104
12	H	Cl	Cl	H	3-F	H	60-63
13	H	Br	Br	H	3-CF ₃	H	mørk væske ^x
14	H	Cl	Cl	H	3-Cl	4-Cl	119-121
15	H	Cl	Cl	H	3-NO ₂	H	102-104
16	H	Cl	Cl	H	3-Cl	5-Cl	80-90
17	H	Cl	Cl	CH ₃	3-CF ₃	H	1,5020
18	H	Cl	Cl	H	3-CN	H	1,5550
19	Cl	Cl	Cl	H	3-Cl	5-Cl	1,5795

Tabel 1 (fortsat)

Forbin- delse nr.	X	Y	Z	R ²	R	R ¹	Smeltepunkt ^o C eller n _D ³⁰
20	Cl	Cl	Cl	CH ₃	3-CF ₃	H	1,5122
21	Cl	Cl	Cl	H	3-CN	H	mørkerød væske ^x
22	H	Cl	Cl	H	3-CF ₃	4-Cl	1,5263
23	Cl	Cl	Cl	H	3-CF ₃	4-Cl	109-112
24	H	Cl	Cl	H	3-CF ₃ S	H	1,5328
25	H	Cl	Cl	H	3-CH ₃ S	H	1,5974
26	H	Cl	Cl	H	3-CF ₃ SO	H	1,5248
27	H	Cl	Cl	H	3-CH ₃ SO	H	1,5763
28	H	Cl	Cl	H	2-CH ₃ SO ₂	H	glas ^x
29	H	Cl	Cl	H	3-CF ₃ SO ₂	H	1,5228
30	H	Cl	Cl	H	3-CF ₃	5-CF ₃	1,4690
31	H	Cl	Cl	H	3-CH ₃ O	H	95-99
32	H	Cl	Cl	H	3-CH ₃ CO	H	117-121
33	H	Cl	Cl	H	3-CH ₃	H	89-91
34	H	H	Cl	H	3-CF ₃	H	1,4993
35	H	Cl	Cl	H	3-Br	H	103-105
36	H	Cl	Cl	H	2-Cl	H	1,5530
37	H	Cl	Cl	H	3-I	H	107-109
38	H	Cl	Cl	H	4-CH ₃ O	H	123-125
39	H	Cl	Cl	H	2-CF ₃	H	1,4910
40	H	Cl	Cl	H	3-C ₂ F ₅ CONH	H	130-132
41	H	Cl	Cl	H	3-CH ₃ NHCONH	H	170-172
42 (cis)	H	Cl	Cl	H	3-CF ₃	H	79-80
43 (trans)	H	Cl	Cl	H	3-CF ₃		54-55

^xStruktur bekræftet ved infrarød analyse

Forbindelserne i det foregående kan betegnes:

1. 1-fenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
2. 1-fenyl-3,3-diklor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
3. 1-(2',6'-dimetylfenyl)-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
4. 1-m-klorfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
5. 1-p-klorfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
6. 1-m-trifluormetylfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
7. 1-fenyl-3-klor-3-metyl-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
8. 1-(3',4'-diklorfenyl)-3,3-diklor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
9. 1-m-trifluormetylphenyl-3,3-diklor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
10. N-m-trifluormetylfenyl-3-klor-3-metyl-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
11. 1-p-tolyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
12. 1-m-fluorfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
13. N-m-trifluormetyl-3-brom-4-brommetyl-2-pyrrolidinon
14. N-3',4'-diklorfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
15. N-m-nitrofenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
16. N-3',5'-diklorfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
17. N-m-trifluormetylfenyl-3-klor-4-(1-klorætyl)-2-pyrrolidinon
18. N-m-cyanofenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
19. N-3,5-diklorfenyl-3,3-diklor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
20. N-m-trifluormetylfenyl-3,3-diklor-4-(1-klorætyl)-2-pyrrolidinon
21. N-m-cyanofenyl-3,3-diklor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
22. N-3'-trifluormetyl-4'-klorfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
23. N-3'-trifluormetyl-4'-klorfenyl-3,3-diklor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
24. N-(m-trifluormetyltiofenyl)-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
25. N-(m-metyltiofenyl)-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
26. N-(m-trifluormetylsulfinylfenyl)-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
27. N-(m-metylsulfinylfenyl)-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
28. N-(m-metylsulfonylfenyl)-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon

29. N-(m-trifluormetylsulfonylfenyl)-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
30. N-(3',5'-bis-trifluormetylfenyl)-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
31. N-m-metoxifyenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
32. N-m-acetylfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
33. N-m-tolyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
34. N-m-trifluormetylfenyl-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
35. N-m-bromfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
36. N-o-klorfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
37. N-m-jodfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
38. N-p-metoxifyenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
39. N-o-trifluormetyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
40. N-(m-pentafluorpropionamidofenyl)-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
41. N-(m-mety lureidofenyl)-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
42. cis-1-m-trifluormetylfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon
43. trans-1-m-trifluormetylfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidinon

Herbicide bedømmelsesprøver.

Som nævnt i det foregående er de beskrevne forbindelser fremstillet på den ovenfor beskrevne måde fytotoksiske forbindelser, der er nyttige og værdifulde til bekæmpelse af forskellige plantearter. Forbindelserne ifølge opfindelsen afprøves som herbicider på følgende måde-

Herbicid bedømmelsesprøve før planternes fremkomst af jorden.

Under anvendelse af en analysevægt afvejes 20 mg af forbindelsen, der skal afprøves, på et stykke vejepapir af pergamyn. Papiret og forbindelsen anbringes i en 30 ml bredmundet flaske, og der tilsættes 3 ml acetone indeholdende 1% Tween 20[®] (polyoxyætylensorbitanmonolaurat) for at opløse forbindelsen. Hvis materialet ikke er opløseligt i acetone, anvendes i stedet et andet opløsningsmiddel, såsom vand, alkohol

eller dimetylformamid (DMF). Når der anvendes DMF, benyttes kun 0,5 ml eller mindre til at opløse forbindelsen, og så benyttes et andet opløsningsmiddel til at bringe rumfanget op på 3 ml. De 3 ml opløsning sprøjtes ensartet på jorden indeholdt i en lille flad bakke 1 dag efter såning af ukrudtsfrø i jorden i bakken. En forstøver anvendes til at påføre sprøjtevæsken under anvendelse af komprimeret luft med et tryk på $0,35 \text{ kg/cm}^2$. Den tilførte mængde er 9 kg/ha, og sprøjterumfanget er 1359 l/ha.

Dagen før behandlingen fyldes den flade bakke, der er $17,5 \times 12,5 \text{ cm}$ og har en dybde på 6,9 cm, til en højde på 5 cm med sandet lerjord. Frø af 7 forskellige ukrudtsarter såes i individuelle rækker, idet der anvendes én art pr. række tværs af bakkens bredde. Frøene dækkes med jord, således at de såes i en dybde på 1,2 cm. Der såes rigelig frø til at give ca. 20-50 frøplanter pr. række efter fremkomsten af jorden, afhængende af planternes størrelse.

De anvendte frø er rævehale (*Setaria* spp.) - FT; vandgræs (*Echinochloa crusgalli*) -WG; rød havre (*Avena sativa*) - RO; rødrodet amarant (*Amaranthus retroflexus*) - PW; sennep (*Brassica juncea*) -MD; kruset skrappe (*Rumex crispus*) - CD; og blodhirse (*Digiratia sanguinalis*)- CG.

Efter behandlingen blev bakkerne anbragt i væksthushuset ved en temperatur på $21-29^{\circ}\text{C}$ og vandet ved sprinkling. 2 uger efter behandlingen blev graden af skade eller bekæmpelse bestemt ved sammenligning med ubehandlede kontrolplanter af samme alder. Skaden bedømt efter en skala fra 0 til 100% optegnes for hver art som procent bekæmpelse, hvor 0% repræsenterer ingen skade, og 100% repræsenterer fuldstændig dræbning.

Herbicid bedømmelsesprøve efter planternes fremkomst af jorden.

Frø af 6 plantearter, herunder håret fingeraks (CG), vandgræs (WG), rød havre (RO), sennep (MD), kruset skrappe (CD) og pintobønne (*Phaseolus vulgaris*) (BN) såes i bakkerne, som beskrevet ovenfor for prøven af virkningen før planternes fremkomst af jorden. Bakkerne anbringes i væksthushuset ved $21-29^{\circ}\text{C}$ og vandes dagligt med en sprinkler. Ca. 10-14 dage efter såningen, når de primære blade af bønneplanterne er næsten fuldt udfoldet, og de første trekoblede blade netop begynder at danne sig,

sprøjtes planterne. Sprøjtevæsken fremstilles ved at afveje 20 mg af forsøgsforbindelsen, opløse den i 5 ml acetone indeholdende 1% Tween 20[®] (polyoxyetylensorbitanmonolaurat) og derefter tilsætte 5 ml vand. Opløsningen sprøjtes på løvet under anvendelse af en forstøver med et lufttryk på 0,35 kg/cm². Sprøjtekoncentrationen er 0,2%, og mængden er 9 kg/ha. Sprøjterumfanget er 4523 l/ha.

Resultaterne af disse forsøg er vist i tabel II.

Tabel II

Herbicide virkning - bedømmelsesresultater

% bekæmpelse med 9 kg/ha

Forbin- delse nr.	Før planternes fremkomst						Efter planternes fremkomst						
	<u>CG</u>	<u>FT</u>	<u>WG</u>	<u>RO</u>	<u>MD</u>	<u>CD</u>	<u>PW</u>	<u>CG</u>	<u>WG</u>	<u>RO</u>	<u>MD</u>	<u>CD</u>	<u>BN</u>
1	90	80	20	10	100	50	80	100	10	10	80	80	40
2	100	100	40	0	100	50	80	100	0	0	80	20	0
3	80	80	80	20	20	10	30	70	60	0	0	0	0
4	100	100	100	50	100	100	100	100	95	50	100	100	100
5 ^{xxx}	70	30	0	0	0	0	0	95	0	0	90	40	0
6	100	100	100	100	100	100	100	100	100	80	100	100	95
7	90	10	10	0	10	0	0	80	20	0	90	80	60
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	80	0	0
9	100	100	100	30	100	100	98	90	80	10	100	100	100
10	100	100	100	0	100	100	100	99	99	10	100	98	100
11 ^{xx}	90	70	0	0	0	0	0	60	0	0	30	50	0
12	100	100	100	70	100	100	100	100	100	50	100	100	95
13	90	95	80	10	90	40	90	80	80	20	50	40	100
14	30	30	0	0	40	40	0	30	20	0	50	0	10
15	70	98	10	0	30	0	90	70	60	20	100	20	0
16	90	90	10	0	30	30	90	95	50	10	100	80	80

Tabel II (fortsat)

Forbin- delse nr.	Før planternes fremkomst						Efter planternes fremkomst						
	<u>GC</u>	<u>FT</u>	<u>WG</u>	<u>RO</u>	<u>MD</u>	<u>CD</u>	<u>PW</u>	<u>CG</u>	<u>WG</u>	<u>RO</u>	<u>MD</u>	<u>CD</u>	<u>BN</u>
17	100	98	60	0	20	0	10	100	50	10	100	70	80
18	100	100	100	98	100	100	98	100	100	100	100	100	80
19	10	20	50	10	20	0	0	60	10	10	50	10	0
20	95	10	60	0	10	0	10	90	20	0	95	50	10
21	98	98	80	10	80	80	98	100	100	0	100	95	100
22	100	100	80	30	95	40	95	100	70	90	100	100	100
23	100	95	40	0	80	30	70	98	60	0	70	80	70
24	100	100	100	95	98	98	95	100	90	95	100	80	100
25	100	100	98	10	80	40	70	100	70	10	100	95	80
26	100	100	100	30	98	98	95	100	70	60	100	100	100
27	100	95	70	10	80	0	10	100	70	10	100	90	70
28	100	100	98	10	95	50	10	100	70	20	100	95	80
29	100	100	70	10	90	60	95	95	50	10	80	80	100
30	100	100	80	10	80	60	60	100	80	40	80	80	10
31	100	100	80	0	50	30	95	100	100	10	100	100	100
32 ^x	90	90	0	0	95	40	100	0	0	0	90	10	0
33	100	100	80	0	60	0	0	100	100	0	100	95	0

Tabel II (fortsat)

Forbin- delse nr.	Før planternes fremkomst							Efter planternes fremkomst						
	CG	FT	WG	RO	MD	CD	PW	CG	WG	RO	MD	CD	BN	
34	100	100	98	0	90	95	98	100	100	10	100	100	100	
35	100	100	100	40	100	100	100	100	100	30	100	100	100	
36 ^x	100	100	98	0	98	98	100	100	80	10	100	80	40	
37	100	100	95	10	99	100	100	100	98	70	100	100	100	
38 ^x	30	20	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0	
39 ^x	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	30	0	0	
40	100	95	10	0	100	50	98	95	0	0	100	100	0	
41	100	90	70	0	95	95	70	100	20	0	100	100	100	

16

x Bedømmelsesresultater -% bekæmpelse med 22,5 kg/ha før og efter planternes fremkomst

xx Bedømmelsesresultater ved anvendelse før planternes fremkomst i en mængde af 22,5 kg/ha

xxx Bedømmelsesresultater efter planternes fremkomst af jorden med 22,5 kg/ha

146036

Forbindelserne 42 (cis) og 43 (trans) blev underkastet biologisk prøve ved herbicidbedømmelsen under anvendelse af overfladeteknikken før planternes fremkomst af jorden. De følgende resultater i tabel III fremkom med 0,28 kg/ha, 0,55 kg/ha og 1,1 kg/ha. En blanding af ca. 40% cis og 60% trans er medtaget til sammenligning og for at vise den foretrukne aktivitet af cis-konfigurationen.

Tabel III

Forbin- delse/ konfigu- ration	Mængde (kg/ha)	Gennem- snit								
		CG	FT	WG	WO	PB	AMG	COT	GR	BL
42-cis	0,28	100	100	80	10	20	40	20	73	27
	0,55	100	100	99	60	50	30	20	90	33
	1,1	100	100	100	80	80	70	50	95	67
43-trans	0,28	97	10	20	0	0	0	0	32	0
	0,55	98	70	40	0	0	0	0	52	0
	1,1	100	100	80	10	20	0	0	73	7
Blanding (40:60)	0,28	100	100	60	0	10	0	0	65	3
	0,55	100	100	90	30	40	20	10	80	23
	1,1	100	100	100	60	60	50	20	90	43

CG, FT, WG og WO = fingeraks, røvehale, vandgræs og vild havre

PB, AMG og COT = pintobønne, etårig snerle (*Ipomoea purpurea*)
og bomuld (*Ipomoea trichocarpa*)

Forbindelserne ifølge opfindelsen anvendes som herbicider før og efter planternes fremkomst af jorden og påføres på forskellige måder i forskellige koncentrationer. I praksis sammensættes forbindelserne med en indifferent bærer under anvendelse af velkendte metoder, således at de gøres egnede til påføring som støvepræparater, sprøjtemidler eller jordgennemvædningsmidler og lignende, på den måde og i den form, som er nødvendig. Blandingerne kan dispergeres i vand ved hjælp af et befugtningsmiddel, eller de kan anvendes i organiske flydende præparater, olie og vand, vand-i-olie-emulsioner, med eller uden tilsætning af befugtningsmidler, dispergeringsmidler eller emulgeringsmidler. En herbicid effektiv mængde afhænger af karakteren af frøene eller planterne, som skal bekæmpes, og den påførte mængde varierer fra 0,11 til ca. 55 kg/ha. Koncentrationen af en forbindelse ifølge opfindelsen, der udgør en effektiv mængde ved den bedste administrationsmåde, bestemmes let af en fagmand.

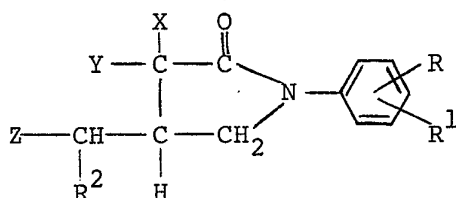
De fytotoksiske midler, hvori anvendes en herbicid effektiv mængde af forbindelsen, der er beskrevet i det foregående, påføres på planterne på sædvanlig måde. Opfindelsen indbefatter fremgangsmåder til selektiv dræbning eller bekæmpelse af uønskede planter bestående i at påføre på mindst én af (a) disse ukrudtsplanter og (b) deres voksested, d.v.s. det område der skal beskyttes, af en herbicid effektiv eller giftig mængde af den pågældende aktive forbindelse alene eller sammen med et bærestof eller tilsætningsstof. Støvepræparaterne og de væskeformede præparater kan således påføres på planten ved anvendelse af pulverstøvere, mekaniske og håndbetjente sprøjteapparater og støveapparater. Midlerne kan også tilføres fra flyvemaskiner som et pudder eller en sprøjtevæske, fordi de er effektive i meget lave doser. For at modificere eller bekæmpe væksten af spirende frø eller fremspirende frøplanter påføres som et typisk eksempel støvepræparater eller væskeformede præparater på jorden på sædvanlige måder og fordeles i jorden til en dybde på mindst 1,2 cm under jordoverfladen. Det er ikke nødvendigt, at de fytotoksiske midler blandes med jordpartiklerne, og disse midler kan blot påføres ved sprøjtning eller sprinkling på jordens overflade. De fytotoksiske midler ifølge opfindelsen kan også påføres ved tilsætning til overrislingsvand, som føres til den mark, der behandles. Denne påføringsmåde muliggør, at midlerne gennemtrænger jorden, når vandet absorberes deri. Støvepræparater,

kornede præparater eller flydende præparater, der påføres på jordens overflade, kan fordeles under jordens overflade på sædvanlige måder, såsom med tallerkenharve, agerslæber eller ved blandeoperationer.

De fytotoksiske midler kan også indeholde andre tilsætninger, f.eks. gødningsstoffer, pesticider og lignende, anvendt som tilsætninger eller i kombination med enhver af de ovenfor beskrevne tilsætninger. Andre fytotoksiske forbindelser, der er nyttige i kombination med de ovenfor beskrevne forbindelser, indbefatter f. eks. 2,4-diklorfenoxyeddikesyre, 2,4,5-triklorfenoxyeddikesyre, 2-metyl-4-klorfenoxyeddikesyre og deres salte, estere og amider deraf triazinderivater, såsom 2,4-bis-(3-metoxypropylamino)-6-metyltio-s-triazin, 2-klor-4-ætylamino-6-isopropylamino-s-triazin og 2-ætylamino-4-isopropylamino-6-metylmerkaptio-s-triazin, urinstofderivater, såsom 3-(3,4-diklorfenyl)-1,1-dimetylurinstof og acetamider, såsom N,N-diallyl- α -kloracetamid, N-(α -kloracetyl)-hexametylenimin og N,N-diætyl- α -bromacetamid og lignende, benzosyrer, såsom 3-amino-2,5-diklorbenzosyre og tiokarbamater, såsom S-propyldipropyltiokarbamat, S-ætyldipropyltiokarbamat, S-ætylhexahydro-1H-azepin-1-thiocarboxylat og lignende. Gødningsstoffer, der er nyttige i kombination med de aktive bestanddele er f.eks. ammoniumnitrat, urinstof og superfosfat. Andre nyttige tilsætninger indbefatter materialer, hvori planteorganismer danner rod og vokser, såsom kompost, staldgødning, humus, sand og lignende.

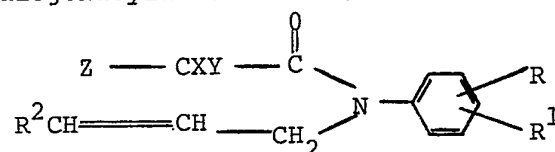
P a t e n t k r a v

1. N-substituerede halogen-2-pyrrolidoner til anvendelse i herbicider, k e n d e t e g n e t ved, at de har den almene formel



hvor X er hydrogen, klor eller metyl, Y er hydrogen, klor eller brom, Z er klor eller brom, R^2 er alkyl med 1-6 kulstofatomer eller hydrogen, R er hydrogen, alkyl med 1-6 kulstofatomer, acetyl, klor, brom, fluor, jod, trifluormetyl, nitro, cyano, alkoksy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl med 1-4 kulstofatomer i alkylidelene, trifluormetylsulfonyl, pentafluorpropionamido eller 3-metyllureido, og R^1 er hydrogen, alkyl med 1-6 kulstofatomer, klor eller trifluormetyl.

2. Fremgangsmåde til fremstilling af N-substituerede halogen-2-pyrrolidoner ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved omlejring af et N-alkenylhalogenacylamid med formlen



hvor X, Y, Z, R, R¹ og R² har den i krav 1 nævnte betydning, i nærværelse af en katalytisk mængde ferroion, idet kilden til ferroionkatalysator er valgt blandt ferroklorid, ferrobromid, metallisk jern, ferrocen og ferroacetylacetonat, og reaktionen udføres ved en temperatur mellem ca. 50°C og ca. 190°C, og udvinning af det fremkomne produkt.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at reaktionen udføres i nærværelse af et højt kogende opløsningsmiddel.

Fremdragne publikationer:

DK ansøgning nr. 3948/65

DK patent nr. 104443

US patent nr. 3136620.