

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 144843 B

- (21) Ansøgning nr. 3296/75 (51) Int.Cl.³ A 01 N 25/32
(22) Indleveringsdag 18. jul. 1975
(24) Løbedag 10. okt. 1973
(41) Alm. tilgængelig 18. jul. 1975
(44) Fremlagt 21. jun. 1982
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. 5491/73
(30) Prioritet 13. okt. 1972, 297561, US 2. maj 1973, 356547, US

(71) Ansøger STAUFFER CHEMICAL COMPANY, Westport, US.

(72) Opfinder Ferenc Marcus Pallos, US: Mervin Edward Brokke, US:
Duane Randall Arneklev, US.
(74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.

- (54) Fremgangsmåde til beskyttelse af
en afgrøde mod beskadigelse som
følge af et substitueret acetani-
lidherbicide.

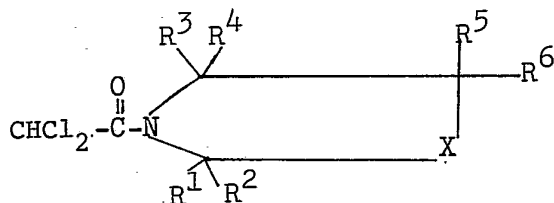
Opfindelsen angår en fremgangsmåde til beskyttelse af en afgrøde
mod beskadigelse som følge af et substitueret acetanilidherbicide.

Blandt de mange herbicide forbindelser, der er industrielt tilgænge-
lige, har substituerede acetanilider fået en betydelig kommerciel
succes. Disse herbicider er umiddelbart giftige for et stort antal
ukrudtsarter i forskellige koncentrationer varierende med ukrudts-
artens modstandsevne. Et eksempel på en sådan forbindelse er 2-chlor-
2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilid.

Det har vist sig, at planter kan beskyttes mod beskadigelse af her-
bicider af acetanilidtypen, og at planternes tolerance kan forøges

144843 B

væsentligt overfor disse aktive forbindelser ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, som er ejendommelig ved, at der på afgrødefrøet før såningen påføres en ikke-fytotoxisk mængde af en forbindelse af formlen



hvor X er oxygen eller svovl, og R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 og R^6 uafhængigt af hinanden betyder hydrogen, alkyl med 1-4 carbonatomer, alkoxyalkyl med 2-4 carbonatomer eller hydroxyalkyl med 1-4 carbonatomer, idet dog X ikke er oxygen, samtidig med at R^1 og R^2 er hydrogen eller methyl, og R^3 , R^4 , R^5 og R^6 alle er hydrogen.

I det ovenstående tænkes på følgende udførelsesformer for de forskellige substituerende grupper. Som eksempler på alkyldelen i den foretrukne udførelsesform kan nævnes følgende: Methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl og sekundær butyl.

Som en alternativ virkemåde kan modgiftforbindelserne gribe ind i den normale herbicide virkning af herbicider af acetanilidtypen og gøre dem selektive i deres virkning. Hvad end virkemåden er, er den tilsvarende gavnlige og ønskelige virkning den fortsatte herbicide virkning af de substituerede acetanilider med ledsagende nedsat herbicide virkning på ønskede afgrødearter. Denne fordel og anvendelighed fremgår nærmere af det følgende.

Udtrykkene herbicide modgift eller modgiftsmængde skal derfor forstås som beskrivende den virkning, der er tilbøjelig til at modvirke den normale skadelige herbicide reaktion, som herbicidet ellers kan frembringe. Om den skal kaldes en lægemiddelvirkning, indgribende virkning eller beskyttende virkning afhænger af den nøjagtige virkemåde. Virkemåden varierer, men den virkning, som er ønskelig, er resultatet af fremgangsmåden til behandling af jorden, hvori afgrøden sås eller plantes. Hidtil har der ikke været noget system, som har været tilfredsstillende til dette formål.

Modgiftforbindelserne repræsenteret ved ovenstående formel kan fremstilles på flere forskellige fremgangsmåder afhængende af udgangsmaterialerne.

Oxazolidin- og thiazolidin-mellemprodukterne blev fremstillet ved kondensation af aminoalkoholen eller mercaptanen med et egnet aldehyd eller keton i kogende benzol under kontinuerlig fraskillelse af vand. Denne fremgangsmåde er beskrevet af Bergmann med flere, JACS 75 358 (1953). I reglen var oxazolidin- og thiazolidinmellemprodukterne rene nok til at kunne anvendes direkte uden yderligere rensning. Disse opløsninger blev så anvendt til fremstilling af modgiftforbindelserne.

Det ønskede mellemprodukt blev bragt til at reagere med dichloracetylchlorid i nærværelse af en hydrogenchloridacceptor, såsom triethylamin, for at fremstille den ønskede forbindelse. Oparbejdning og rensning indebar standardmetoder til ekstraktion, destillation eller krystallisation.

Modgiftforbindelserne og deres fremstilling er nærmere illustreret i følgende eksempler. Efter eksemplerne på fremstillingen findes en tabel over forbindelser fremstillet på den beskrevne måde. Forbindelserne er betegnet med numre, der anvendes til identifikation i resten af den foreliggende beskrivelse.

Eksempel I.

Fremstilling af 2,2,5-trimethyl-3-dichloracetyloxazolidin.

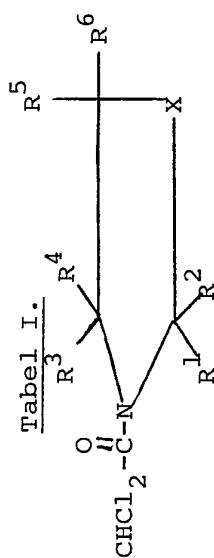
18 ml af en benzolopløsning indeholdende 4,6 g 2,2,5-trimethyloxazolidin blev sat til 25 ml benzol og 4,5 g triethylamin. 5,9 g dichloracetylchlorid blev tilsat dråbevis under omrøring og afkøling i et isbad. Efter endt reaktion blev blandingen hældt i vand og benzollaget fraskilt, tørret over vandfri magniumsulfat og benzolen derpå fjernet under vakuum. Udbyttet var 7,7 g af en olie, $n_D^{30} = 1,4950$.

Eksempel II.

Fremstilling af 2,2-dimethyl-3-dichloracetylthiazolidin.

4,7 g 2,2-dimethylthiazolidin og 4,5 g triethylamin blev opløst i 50 ml methylenchlorid, og 5,9 g dichloracetylchlorid blev tilsat dråbevis under omrøring. Blandingen blev afkølet i vandbad ved stuetemperatur.

Efter endt reaktion blev blandingen hældt i vand og opløsningsmiddel-laget fraskilt, tørret over vandfrit magnesiumsulfat og opløsningsmidlet fjernet under vakuum. Udbytte var 3,6 g af et voksagtigt fast stof. Omkrystallisation af en prøve af diethylether gav et hvidt fast stof, smp. 109-111°C.

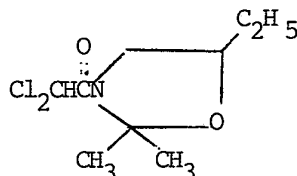


Forbindelse nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	X	Smp. °C eller n _D ³⁰
6	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	O	1,4950
8	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4950
14	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	O	1,4982
23	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	120-123
29	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	S	1,5458
30	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	S	109-111
36	CH ₃	t-C ₄ H ₉	H	H	H	H	O	1,4949
38	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	1,5033
39	CH ₃ OCH ₂	H	H	H	H	H	O	1,5132
40	C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	O	1,4988
41	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	O	1,5126
49	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	O	1,4955
57	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,5030
75	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	O	1,4983
85	H	H	H	H	H	H	S	75-77
86	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H	H	O	1,4960
87	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OH	H	H	O	1,4960
91	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4947
100	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4960
145	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	S	1,5443

Med 2-chlor-2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilid i en mængde af 2,24 kg/ha som frøbehandling, gav 0,5% af forbindelse nr. 145 100% beskyttelse for sorghum (Milo).

Med samme herbicid i en mængde på 2,25 kg/ha gav forbindelse nr. 6 i en mængde på 0,58 kg/ha beskyttelse af Milo, idet forholdet mellem den procentiske skade på afgrøden ved anvendelse af herbicid og modgift og den procentiske skade på afgrøden ved anvendelse af herbicid alene var 10/60.

Andre forsøg med frøbehandling gav følgende resultater:

Forbindelse	Substitueret acetanilid*	% Frøbehandling	Afgrøde	Resultat
nr. 30	Lasso	1/2 %	Milo	10/70
nr. 75	Lasso	1/2 %	Milo	10/70
			Hvede	30/80
				10/40
	Antor (3,38 kg/ha)	1/8 %	Hvede	10/40
		1/2 %	Milo	40/95
	Dual (3,38 kg/ha)	1/2 %	Milo	0/98
	Lasso (3,38 kg/ha)	1/4 %	Milo	0/98

* Lasso er 2-chlor-2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilid
 Antor er 2-chlor-N-carbethoxymethyl-2',6'-diethylacetanilid
 Dual er 2-chlor-2'-methyl-6'-ethyl-N-(methoxypropyl-(2))acetanilid.

Modgiftsforbindelserne kan anvendes i enhver bekvem form. Således kan modgiftsforbindelserne forarbejdes til emulgerbare væsker, emulgerbare koncenterter, væsker, befugtelige pulvere, pulvere, kornede præparater og enhver anden bekvem form. I en foretrukken form blandes en ikke-fytotoxisk mængde af en herbicid modgiftsforbindelse med et udvalgt herbicid og påføres på afgrødefrøet, eller afgrødefrøet behandles med en ikke-fytotoxisk mængde af forbindelsen og såes i jorden, som er blevet behandlet med herbicid. Tilsætningen af modgiftsforbindelsen påvirker ikke den herbicide virkning af herbiciderne.

Den tilstedeværende mængde modgiftsforbindelse kan ligge mellem ca. 0,0001 til ca. 30 vægtdele modgiftsforbindelse for hver vægt del herbicid. Den nøjagtige mængde modgiftsforbindelse bestemmes i reglen

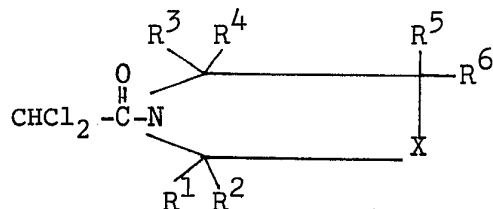
af økonomiske forhold for den mest effektive brugbare mængde. Det vil forstås, at en ikke-fytotoxisk mængde modgiftsforbindelse vil blive anvendt.

Det er klart, at de herbicide substituerede acetanilider udmærker sig som effektive herbicider. Graden af denne herbicide virkning varierer mellem de forskellige forbindelser og mellem kombinationer af forskellige forbindelser. På lignende måde varierer graden af aktivitet i nogen grad mellem arten af planterne, som den herbicide forbindelse eller kombination anvendes til. Valg af særlig herbicid forbindelse eller kombination til bekæmpelse af uønskede plantearter kan således foretages.

Et herbicid i den her anvendte betydning er en forbindelse, som regulerer eller modificerer væksten af vegetation eller planter. Denne regulerende eller modificerende virkning indbefatter alle afvigelser fra naturlig udvikling, f.eks. dræbning, forhaling af vækst, afløvning, udtørring, regulering, forkrøbling, vandrisdannelse, stimulering og dværgvækst. Ved ordet "planter" forstås spirende frø, frøplanter og etableret vegetation, herunder rødder og overjordiske dele.

P a t e n t k r a v .

Fremgangsmåde til beskyttelse af en afgrødemod beskadigelse som følge af et substitueret acetanilidherbicid, k e n d e t e g n e t ved, at der på afgrødefrøet før såningen påføres en ikke fytotoxisk mængde af en forbindelse af den almene formel



hvor X er oxygen eller svovl, og R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 og R^6 uafhængigt af hinanden betyder hydrogen, alkyl med 1-4 carbonatomer, alkoxyalkyl med 2-4 carbonatomer eller hydroxyalkyl med

1-4 carbonatomer, idet dog X ikke er oxygen, samtidig med at R^1 og R^2 er hydrogen eller methyl, og R^3 , R^4 , R^5 og R^6 alle er hydrogen.

Fremdragne publikationer:

DK patentansøgning nr. 1773/72 (patent nr. 143583).