

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 150613 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 4029/77

(22) Indleveringsdag: 09 sep 1977

(41) Alm. tilgængelig: 11 mar 1978

(44) Fremlagt: 21 apr 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 10 sep 1976 DE 2640730

(51) Int.Cl.⁴: C 07 D 235/26

C 07 D 263/58

C 07 D 277/68

A 01 N 43/52

A 01 N 43/74

A 01 N 47/12

(71) Ansøger: *HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Frankfurt/Main, DE.

(72) Opfinder: Reinhard *Handte; DE, Gerhard *Hoerlein; DE, Helmut *Koecher; DE, Peter *Langelueddeke;
DE.

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co

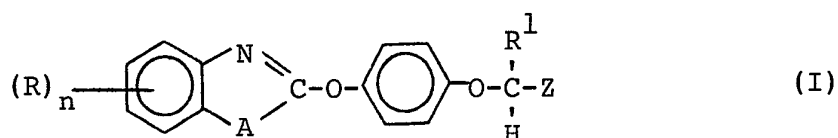
(54) Herbicid virksomme phenoxy-carboxyl-
syrederivater, herbicide midler og fremgangsmå-
de til bekæmpelse af uønskede græsser

DK 150613 B

0

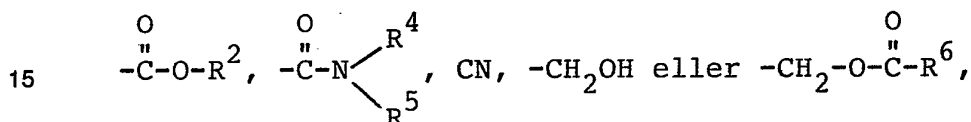
Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte, herbicidt virksomme phenoxycarboxylsyrederivater, der er ejendommelige ved, at de har den almene formel I

5



hvor

R betyder halogen, trifluormethyl, methyl eller methoxy,
 A betyder oxygen, svovl eller N-methyl,
 R^1 betyder hydrogen eller methyl,
 Z betyder en gruppe med formelen



n betyder 0, 1 eller 2,
 R^2 betyder hydrogen, $(\text{C}_1\text{---}\text{C}_8)$ -alkyl, der eventuelt er substitueret med 1-3 halogenatomer, fortrinsvis fluor, chlor eller brom, og/eller med OH, $(\text{C}_1\text{---}\text{C}_4)$ -alkoxy, $(\text{C}_1\text{---}\text{C}_4)$ -alkoxy-ethoxy, methoxy-ethoxy-ethoxy, di- $(\text{C}_1\text{---}\text{C}_4)$ -alkylamino, phenyl eller phenoxy, idet den sidstnævnte ligeledes kan være substitueret en til to gange med halogen eller methyl,
 $(\text{C}_5\text{---}\text{C}_6)$ -cycloalkyl, der eventuelt er substitueret med halogen eller methyl, $(\text{C}_3\text{---}\text{C}_4)$ -alkenyl, $(\text{C}_5\text{---}\text{C}_6)$ -cycloalkenyl, $(\text{C}_3\text{---}\text{C}_4)$ -alkynyl, der eventuelt er substitueret med methyl, ethyl eller phenyl; phenyl, der eventuelt er substitueret en til to gange med methyl, methoxy eller halogen, eller et kationækvivalent af en organisk eller uorganisk base,

R^4 og R^5 er ens eller forskellige og betyder hydrogen, $(\text{C}_1\text{---}\text{C}_4)$ -alkyl, hydroxyethyl eller phenyl, der eventuelt er substitueret 1-2 gange med methyl, halogen eller tri-

35

0

fluormethyl, under den forudsætning, at R^4 og R^5 ikke begge betyder phenyl, eller sammen danner en methylenkæde med 4 eller 5 led, og

R^6 betyder phenyl, amino eller (C_1-C_4) -alkylamino.

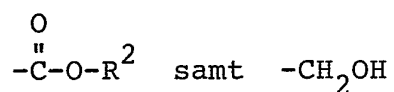
5

De ved R^2 til R^5 anførte alkyl-, alkenyl- og alkynylgrupper kan både være ligekædede og forgrenede.

Halogen er fortrinsvis fluor, chlor eller brom.

På grund af den biologiske virkning foretrækkes især forbindelser, hvori Z betyder

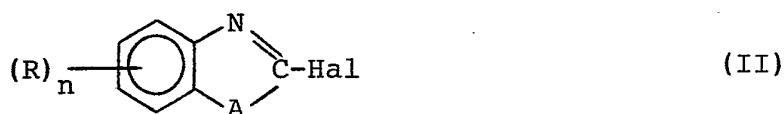
10



15

Forbindelserne med den almene formel I kan fremstilles ud fra udgangsmaterialer, der er kendte eller er fremstillet ved kendte fremgangsmåder, ved, at man a) omsætter forbindelser med formlen II

20



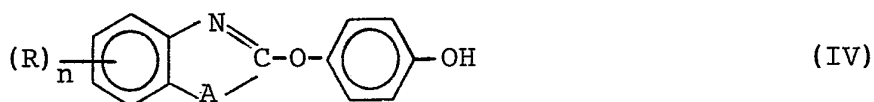
25

med forbindelser med formlen III



b) omsætter forbindelser med formlen IV

30



35

med forbindelser med formlen V



0

hvori B betyder halogen eller en sulfoestergruppe, f.eks. en mesyl- eller tosylgruppe,

5

c) hydrogenerer forbindelser med formlen I, hvori Z betyder en $-\text{COOR}^2$ -gruppe og om ønsket omdanner de fremstillede alkoholer ($Z = \text{CH}_2\text{OH}$) til de tilsvarende carboxylsyreestere ($Z = -\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^6$), ved omsætning med carboxylsyrer, carboxylsyrehalogenider eller anhydrider, eller

10

d) omdanner forbindelserne, der er fremstillet ved fremgangsmåde a) og b), til andre forbindelser ifølge opfindelsen med formlen I ved forsæbning, saltdannelse, forestring, omestring, amidering, vandfraspaltning eller vandaddition.

15

Vedrørende a) og b): omsætningen af forbindelserne II og III samt IV og V gennemføres fortrinsvis i indifferente, aprotiske opløsningsmidler, såsom aliphatiske eller aromatiske carbonhydrider, (f.eks. benzen, toluen eller xylene), syrenitriler, f.eks. acetonitril eller propionitril, ketoner, f.eks. acetone, methylethylketon eller methylisobutylketon, syreamider, f.eks. dimethylformamid, dimethylacetamid, N-methylpyrrolidon eller hexamethylphosphorsyretriamid, eller i dimethylsulfoxid ved temperaturer mellem 30 og 250°C eller opløsningsmidlets kogepunkt, fortrinsvis mellem 60 og 160°C i nærværelse af uorganiske eller organiske baser, f.eks. metalalkoholater, tertiære aminer, alkalimetall- eller jordalkalimetallcarbonater og alkalimetallhydroxider (natriumhydroxid, kaliumhydroxid).

30

Vedrørende c): reduktion af syrer eller estere til alkoholer gennemføres fortrinsvis med komplekse metalhydrider, såsom lithiumaluminiumhydrid, i etheriske, vandfrie opløsningsmidler. Da reaktionen sædvanligvis forløber eksotermt, er en ydre varmetilførsel i almindelighed overflødig. Den påfølgende forestring med syreamhydrider eller syrehalogenider gennemføres i indifferente opløsningsmidler (som ved (a)) ved temperaturer mellem 0°C og opløsningsmidlets kogepunkt under tilsætning

35

0

af en organisk eller uorganisk base, f.eks. natriumcarbonat, kaliumcarbonat, pyridin eller triethylamin. For-
estringen med carboxylsyrer gennemføres enten ved tilsæt-
ning af vandbindende midler, såsom phosphorpentoxid, el-
ler ved azeotrop, ekstraktiv destillation af de syrnede
komponenter.

5

Vedrørende d): til amidering af forbindelser med
formlen I kan man enten gå ud fra estere og omsætte disse
med aminer, ammoniak eller hydraziner. Der anvendes
10 derved fortrinsvis de samme opløsningsmidler som ved a)
og arbejdes ved temperaturer mellem 40°C og tilbagesva-
lingstemperaturen. Man kan imidlertid også først omdanne
syrer med formelen I til syrehalogenider på kendt måde og
derpå omsætte disse med ammoniak, aminer eller hydraziner.
15 Til binding af det frigjorte hydrogenhalogenid er det nød-
vendigt at anvende et mindst ækvimolært overskud af den
anvendte base. Ved omsætning af syrechloridet med alkoholer
kan der også fremstilles andre estere med formelen
I.

20

Omestringen foregår ved sur eller basisk katalyse.
Alkoholen, der skal indføres i esteren, tilsættes
hensigtsmæssigt i overskud, og den frigjorte, lavere ko-
gende alkohol afdestilleres løbende med den hastighed,
hvormed den dannes ved omestringen.

25

Ved dehydreringen af amider til nitriler arbej-
des der fortrinsvis i aromatiske carbonhydrider ved tem-
peraturer på 50°C til kogepunktstemperatur.

30

De til fremstilling af de her omhandlede forbindelser
med den almene formel I anvendte forbindelser med
formlen II er svarende til definitionen af A tilsvarende
substituerede 2-halogenbenzoxazoler, 2-halogenbenzothia-
zoler, 2-halogen-1-alkylbenzimidazoler eller 2-halogen-
benzimidazoler, der kan fremstilles ved kendte fremgangs-
måder, f.eks. ud fra de tilsvarende 2-mercaptoforbindel-

35

0 ser eller 2-oxoforbindelser ved halogenering. [C.A. 59,
391f; Am. Chem. J. 21, 111(1899)].

De tilsvarende phenoler med formlen III og IV
kan f.eks. fremstilles ved halv forethring af hydroqui-
non (J. Org. Chem. 39, S. 214 (1974) eller Soc. 1965,
5 954-73).

Når R^1 ikke betyder hydrogen, har forbindelserne
med formlen I et asymmetricentrum og foreligger sædvan-
ligvis i racemisk form. Racematerne kan adskilles i dia-
stereomere ved sædvanlige metoder. Det er ligeledes mu-
10 ligt at anvende optisk aktive udgangsforbindelser med form-
len III og V ved fremgangsmåde a) eller b).

De her omhandlede forbindelser med den almene for-
mel I er ved anvendelse før og efter emergens særdeles godt
15 virksomme mod et bredt spektrum af et- og flerårigt ukrudt,
og de tåles samtidigt særdeles godt af tokimbladede kul-
turplanter samt af nogle kornsorter.

Herbicid virksomme forbindelser, der har en struk-
tur, som er nært beslægtet med strukturen af forbindelser-
ne med formlen I, er kendte fra dansk patentansøgning nr.
20 4547/75 og 2722/73.

I forhold til de strukturanaloge forbindelser i-
følge ans. nr. 4547/75 har de her omhandlede forbindel-
ser med formlen I ved samme dosering en stærkere herbi-
cid virkning mod en række af græsagtige ukrudtsarter el-
25 ler - ved tilnærmelsesvis samme herbicide virkning - en
bedre forenelighed med en række af nytteplanter. I for-
hold til forbindelserne ifølge ans. nr. 2722/73 udmærker
de sig ved en stærkere virkning mod f.eks. ager-rævehale
og blodhirse. Forbindelserne er derfor egnet til selek-
30 tiv bekæmpelse af et- og flerårigt ukrudt i kulturplan-
ter. Sådanne ukrudtsarter er f.eks. vildhavre (Avena),
rævehale (Alopecurus spp.), rapgræs (Poa Spp.) rajgræs
(Lolium spp.), et- og flerårige vildhirsearter (Echino-
35 chloa spp., Setaria spp., Digitaria spp., Panicum spp.,

0

Sorghum spp.), bermudagræs (Cynodon spp.) og kvikgræs (Agropyron spp.).

5

Den foreliggende opfindelse angår derfor også herbicide midler, der er ejendommelige ved et indhold af en forbindelse med den almene formel I, foruden sædvanlige tilsætnings- og formuleringshjælpemidler.

10

Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til bekæmpelse af uønskede græsser, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der på arealet, der skal behandles, udbringes en virksom mængde af en forbindelse med formelen I.

15

De her omhandlede midler indeholder i almindelighed de virksomme stoffer med formelen I i en mængde på 2-95 vægtprocent. De kan anvendes som befugtelige pulvere, emulgerbare koncentreter, udsprøjtelige opløsninger, pudringsmidler eller granulater i de sædvanlige præparater.

20

Befugtelige pulvere er i vand ensartet dispergerbare præparater, der foruden det virksomme stof og et fortyndingsmiddel eller indifferent stof også indeholder befugtningsmiddel, f.eks. polyoxethylerede alkylphenoler, polyoxyethylerede oleyl- eller stearylaminer, alkyl- eller alkylphenylsulfonater og dispergeringsmidler, f.eks. ligninsulfonsurt natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsurt natrium eller også oleylmethyltaurinsurt natrium.

25

30

Emulgerbare koncentreter fremstilles ved opløsning af det virksomme stof i et organisk opløsningsmiddel, f.eks. butanol, cyclohexanon, dimethylformamid, xylen eller også højere kogende aromater og tilsætning af et ikke ionisk befugtningsmiddel, f.eks. en polyoxethyleret alkylphenol eller en polyoxethyleret oleyl- eller stearylamin.

35

Pudringsmidler fremstilles ved formalning af det virksomme stof med findelte, faste stoffer, f.eks. talkum, naturlige lerjordsarter, såsom kaolin, bentonit, pyrophyllit eller diatoméjerd.

0

Udsprøjtelige opløsninger, som ofte forhandles i spraydåser, indeholder det virksomme stof opløst i et opløsningsmiddel. De indeholder desuden f.eks. som drivmiddel en blanding af fluorchlorcarbonhydrider.

5

Granulater kan enten fremstilles ved udsprøjtning af det virksomme stof på adsorptionsdygtigt, granuleret, indifferent materiale eller ved påføring af koncenterater af virksomt stof på overfladen af bærestoffer, såsom sand, kaolinit, eller af granuleret indifferent materiale ved hjælp af klæbemidler, f.eks. polyvinylalkohol, polyacrylsurt natrium eller også mineralolie. Egnede virksomme stoffer kan også fremstilles på den ved fremstilling af gødningsstofgranulater sædvanlige måde, om ønsket i blanding med gødningsstoffer.

10

15

20

25

Ved de herbicide midler kan koncentrationerne af de virksomme stoffer i de i handelen gængse formuleringer være forskellige. I befugtelige pulvere varierer koncentrationen af virksomt stof f.eks. mellem ca. 10 og 95%, og resten består af de ovenfor angivne formuleringstilsetninger. Ved emulgerbare koncenterater er koncentrationen af virksomt stof ca. 10-80%. Pudderformige formuleringer indeholder for det meste 5-20% virksomt stof, og sprøjteopløsninger ca. 2-20%. Ved granulater afhænger indholdet af virksomt stof til dels af, om den virksomme forbindelse er flydende eller fast, og af hvilke granuleringshjælpemidler, fyldstoffer osv. der anvendes.

30

35

Ved anvendelsen fortyndes de i handelen gængse koncenterater eventuelt på sædvanlig måde, f.eks. ved befugtelige pulvere og emulgerbare koncenterater ved hjælp af vand. Pudderformige og granulerede præparater samt sprøjteopløsninger fortyndes ikke med yderligere, indifferente stoffer før anvendelsen. Den nødvendige påføringsmængde varierer med de ydre betingelser, såsom temperatur, fugtighed osv. Den kan variere inden for vide grænser, f.eks. mellem 0,05 og 10,0 kg aktiv forbindelse pr. hektar eller mere, men ligger fortrinsvis mellem 0,1 og 5 kg/ha.

0

De her omhandlede virksomme stoffer kan kombineres med andre herbicider, insecticider og fungicider.

Formuleringseksempler:

5

EKSEMPEL A.

Et emulgerbart koncentrat fremstilles af
15 vægtdele virksomt stof
75 vægtdele cyclohexanon som opløsningsmiddel og
10 vægtdele oxetyleret nonylphenol (10 EO) som emul-
10 gator.

EKSEMPEL B.

Et i vand let dispergerbart, befugteligt pulver fremstilles ved at blande
15 25 vægtdele virksomt stof,
64 vægtdele kaolinholdigt kvarts som indifferent stof
10 vægtdele ligninsulfonsurt kalium, og
1 vægtdel oleylmethyltaurinsurt natrium og befugtnings-
og dispergeringsmiddel
20 og formale blandingen i en stiftmølle.

EKSEMPEL C.

Et pudringsmiddel fremstilles ved at blande
10 vægtdele virksomt stof, og
25 90 vægtdele talkum som indifferent stof
og findele blandingen i en slagmølle.

EKSEMPEL D.

Et granulat består f.eks. af ca.
30 2-15 vægtdele virksomt stof
98-85 vægtdele indifferente granulatmaterialer, f.eks.
attapulgit, pimpsten og kvartssand.

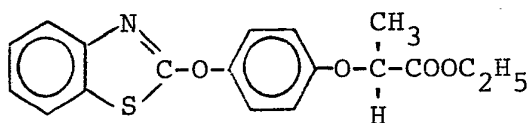
0

Fremstillingseksempler.EKSEMPEL 1:2-[4'-(Benzothiazol-2"-yl-oxy)-phenoxy]-propionsyreethyl-
ester.

5

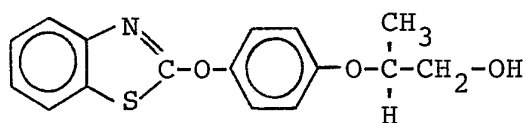
42 g (0,2 mol) 2-(4'-hydroxyphenoxy)-propionsyre-
ethylester opvarmes til saltdannelse i 1 1/2 time under
tilbagesvaling med 33,1 g (0,24 mol) kaliumcarbonat i 300
ml acetonitril. Efter tilsætning af 33,9 g (0,2 mol) 2-
-chlorbenzothiazol holdes kogepunktstemperaturen, indtil
10 der ved tyndtlagschromatografi ikke mere kan påvises ud-
gangsforbindelser (30 timer). Saltandelen frafiltreres
varmt og acetonitrilen afdestilleres. Den tilbageblivende
remanens destilleres. Efter destillationen fås der 60,7 g
(88,5% af teoretisk udbytte) af ovennævnte forbindelse med
15 et kogepunkt ved 0,1 mm Hg på 202-204°C.

20

EKSEMPEL 2.2-[4'-(Benzothiazol-2"-yl-oxy)-phenoxy]-propanol.

Til 94 g (0,274 mol) af den ifølge eksempel 1
25 fremstillede ester i 400 ml absolut diethylether dryppes
en suspension af 7,2 g (0,19 mol) lithiumaluminiumhydrid
i 300 ml absolut ether således, at reaktionsblandingen
koger. Efter tilsætningen opvarmes der i en time under
tilbagesvaling. Efter afkøling tilsættes der 350 ml vand
30 og 400 ml 2 N svovlsyre. Faserne adskilles, og den van-
dige fase udrystes med 3 gange 150 ml diethylether. De
forenede etherekstrakter vaskes med vand, tørres og ind-
dampes til tørhed under vakuum. Den tilbageblivende re-
manens omkrystalliseres fra cyclohexan/toluen. Efter om-
35 krystallisation fås der 75,8 g (92% af teoretisk udbytte)
af ovennævnte forbindelse med et smeltepunkt på 102-104°C.

0



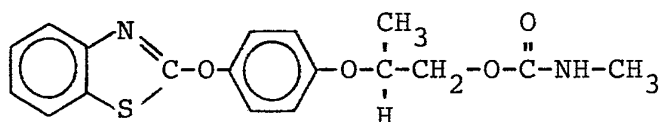
5

EKSEMPEL 3.

1-Methylaminocarbonyloxy-2-[4'-(benzothiazol-2''-yl-oxy)-phenoxy]-propan.

25 g (0,083 mol) af den ifølge eksempel 2 fremstillede alkohol omrøres ved 100°C i 4 timer ved 9,5 g (0,166 mol) methylisocyanat og 1 ml triethylamin i 150 ml tør toluen. Reaktionsblandingen afkøles, vaskes med 3 x 150 ml vand, tørres og indampes til tørhed i en rotationsfordamper. Den tilbageblevne remanens omkrystalliseres fra en blanding af vand og ethanol. Efter omkrystallisation fås der 25,2 g (84,8% af teoretisk udbytte) af ovennævnte forbindelse med et smeltepunkt på 99-100°C.

20

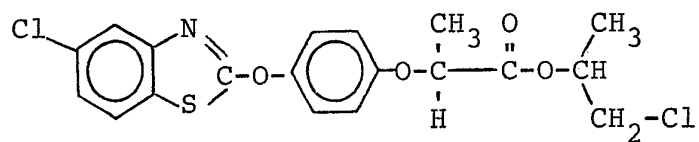
EKSEMPEL 4.

2-[4'-(5''-Chlorbenzothiazolyl-2''-oxy)-phenoxy]-propion-syre-1-chlorisopropylester.

Under nitrogenatmosfære omrøres 13,9 g (0,05 mol) 4-(5'-chlorbenzothiazolyl-2'-oxy)-phenol med 8,3 g (0,06 mol) kaliumcarbonat og 12,6 g (0,055 mol) 2-brompropion-syre-1-chlorisopropylester i 120 ml methylethylketon i 12 timer ved kogepunktstemperatur. Saltandelen frafiltres, og opløsningsmidlet afdestilleres. Til fjernelse af overskydende bromester tørres der i 1 time ved 160°C i højvakuum. Der fås 19,4 g (90,8% af teoretisk udbytte) af ovennævnte forbindelse med et brydningsindeks $n_D^{26,5}$: 1,5900.

35

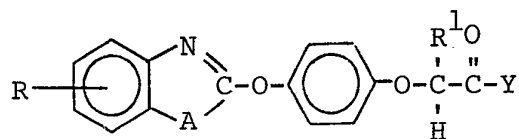
0



5

På analog måde fremstilles der ifølge eksempel 1 og 4 forbindelserne:

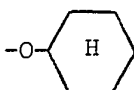
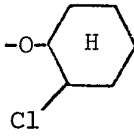
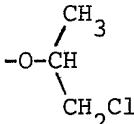
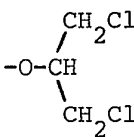
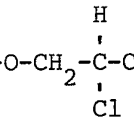
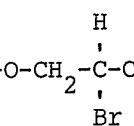
10



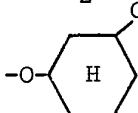
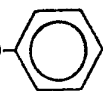
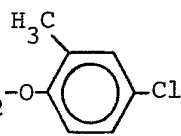
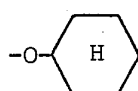
0

	Eks. nr.	R	A	R ¹	Y	Smp./Kp(°C)/n _D
5	5	H	S	CH ₃	-O-CH ₃	Smp. 75,5-76,5
	6	H	S	CH ₃	-O-C ₃ H ₇ (n)	n _D ²⁵ : 1,5750
	7	H	S	CH ₃	-O-C ₄ H ₉ (n)	n _D ²⁵ : 1,5721
	8	H	S	CH ₃	-O-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	n _D ²⁴ : 1,5706
	9	H	S	CH ₃	-O-CH ₂ -C ₄ H ₉ (n)	n _D ²⁵ : 1,5543
10	10	H	S	CH ₃	C₂H₅ -O- H	n _D ²⁵ : 1,5817
	11	H	S	CH ₃	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	n _D ^{25,5} : 1,5896
15	12	H	S	CH ₃	-O-CH ₂ -C≡H	n _D ²⁵ : 1,5898
	13	H	S	CH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -Cl	n _D ^{25,5} : 1,5938
	14	H	S	CH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Cl	n _D ^{25,5} : 1,5868
	15	H	S	CH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	n _D ²⁴ : 1,5792
	16	H	S	CH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-C ₄ H ₉ (n)	n _D ^{23,5} : 1,5622
20	17	5-CH ₃ O	S	CH ₃	-O-C ₂ H ₅	n _D ³⁰ : 1,5860
	18	6-CH ₃ O	S	CH ₃	-O-C ₂ H ₅	n _D ³⁰ : 1,5795
	19	5-CH ₃	S	CH ₃	-O-C ₂ H ₅	Smp. 63,5-66
	20	6-CH ₃	S	CH ₃	-O-C ₂ H ₅	n _D ³⁰ : 1,5814
	21	5-CF ₃	S	CH ₃	-O-C ₂ H ₅	Smp. 66-68
25	22	6-CF ₃	S	CH ₃	-O-C ₂ H ₅	Smp. 63,5-65,5
	23	7-CH ₃	S	CH ₃	-O-C ₂ H ₅	Kp _{0,01} : 196
	24	5-Br	S	CH ₃	-O-CH ₃	Smp. 86-87
	25	5-Cl	S	CH ₃	-O-C ₂ H ₅	Smp. 92
	26	5-Cl	S	CH ₃	-O-C ₆ H ₁₃ (n)	n _D ^{25,5} : 1,5688
30	27	5-Cl	S	CH ₃	-O-CH ₂ -CH-C ₄ H ₉ (n)	n _D ²⁴ : 1,5464
	28	5-Cl	S	CH ₃	H -O-C-CH₃ CH₂Cl	n _D ^{26,5} : 1,5900
	29	5-Cl	S	CH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-C ₄ H ₉ (n)	n _D ^{25,5} : 1,5643
	30	5-Cl	S	CH ₃	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	Smp. 66-67
	31	5-Cl	S	CH ₃	-O-CH ₂ -C≡CH	Smp. 106,5-108
35	32	5-Cl	S	CH ₃	OCH₃ -O-CH₂-CH₂-CH CH₃	n _D ^{25,5} : 1,5727

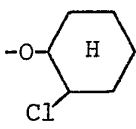
0

Eks. nr.	R	A	R ¹	Y	Smp./Kp(°C)/n _D	
5	33	6-Br	S	CH ₃	-O-C ₂ H ₅	Smp. 55
	34	6-Cl	S	CH ₃	-O-CH ₃	Kp _{0,1} : 228
	35	6-Cl	S	CH ₃	-O-C ₂ H ₅	Kp _{0,001} : 204-6
	36	6-Cl	S	CH ₃	-O-C ₃ H ₇	Kp _{0,1} : 220
	37	6-Cl	S	CH ₃	-O-C ₃ H ₇ (i)	Kp _{0,1} : 215
10	38	6-Cl	S	CH ₃	-O-C ₄ H ₉ (n)	Kp _{0,4} : 228-30
	39	6-Cl	S	CH ₃	-O-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Kp _{0,5} : 255
	40	6-Cl	S	CH ₃	-O-C ₆ H ₁₃ (n)	n _D ³² : 1,5683
	41	6-Cl	S	CH ₃	-O-CH ₂ -CH-C ₄ H ₉ (n) C ₂ H ₅	n _D ²⁵ : 1,5656
15	42	6-Cl	S	CH ₃		n _D ²³ : 1,5795
	43	6-Cl	S	CH ₃		n _D ²³ : 1,5856
20	44	6-Cl	S	CH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -Cl	Smp. 88
	45	6-Cl	S	CH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Cl	Smp. 63
	46	6-Cl	S	CH ₃	-O-(CH ₂) ₆ -Cl	Smp. 49
25	47	6-Cl	S	CH ₃		n _D ²³ : 1,5889
	48	6-Cl	S	CH ₃		n _D ²³ : 1,5940
30	49	6-Cl	S	CH ₃		Smp. 59
	50	6-Cl	S	CH ₃		n _D ²⁶ : 1,5971
	51	6-Cl	S	CH ₃	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	Smp. 88
35	52	6-Cl	S	CH ₃	-O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃	Smp. 44
	53	6-Cl	S	CH ₃	-O-CH ₂ -C≡CH	Smp. 96

0

Eks. nr.	R	A	R ¹	Y	Smp./Kp(°C)/n _D
54	6-Cl	S	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-O-CH-C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n _D ²⁶ : 1,5912
55	6-Cl	S	CH ₃	$\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH-Br}$	n _D ²³ : 1,6067
56	6-Cl	S	CH ₃		n _D ²⁷ : 1,5786
57	6-Cl	S	CH ₃	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCH}_3$	n _D ^{23,5} : 1,5864
58	6-Cl	S	CH ₃	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{ (n)}$	n _D ²³ : 1,5676
59	6-Cl	S	CH ₃	$\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_2\text{-C}_2\text{H}_5$	n _D ²⁷ : 1,5786
60	6-Cl	S	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n _D ³² : 1,5696
61	6-Cl	S	CH ₃	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ 	Smp. 75-76
62	6-Cl	S	CH ₃	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ 	n _D ²⁶ : 1,6030
63	6-Cl	S	CH ₃	-OH	Smp. 152
64	5,6-Di-Cl	S	CH ₃	-O-CH ₃	Smp. 98
65	H	O	CH ₃	-O-C ₂ H ₅	n _D ³⁰ : 1,5425
66	5-CH ₃	O	CH ₃	-OC ₂ H ₅	Smp. 42-43
67	5-Cl	O	CH ₃	-OCH ₃	Smp. 76
68	5-Cl	O	CH ₃	-OC ₂ H ₅	Smp. 49-51
69	5-Cl	O	CH ₃	-O-C ₃ H ₇	n _D ²⁷ : 1,5559
70	5-Cl	O	CH ₃	-O-C ₃ H ₇ (i)	n _D ²⁷ : 1,5395
71	5-Cl	O	CH ₃	$\text{-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}_2$	n _D ²⁷ : 1,5455
72	5-Cl	O	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-O-CH}_2\text{-CH-C}_4\text{H}_9\text{ (n)} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	n _D ²⁵ : 1,5345
73	5-Cl	O	CH ₃		n _D ^{26,5} : 1,5574
74	5-Cl	O	CH ₃	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$	Smp. 103-105
75	5-Cl	O	CH ₃	$\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_2\text{-C}_2\text{H}_5$	n _D ²⁷ : 1,5396

0

Eks. nr.	R	A	R ¹	Y	Smp./Kp(°C)/n _D
5	76	5-Cl	O	CH ₃ 	n _D ²⁶ : 1,5806
	77	5-Cl	O	CH ₃ -O-CH ₂ -CH ₂ -Cl	n _D ²⁷ : 1,5455
	78	5-Cl	O	CH ₃ -O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Cl	n _D ²⁷ : 1,5636
	79	5-Cl	O	CH ₃ -O-(CH ₂) ₆ -Cl	n _D ²⁷ : 1,5452
	80	5-Cl	O	CH ₃ -O-CH ₂ -CH-CH ₃ Br	
10	81	5-Cl	O	CH ₃ -O-CH(CH ₂ -Cl) ₂	n _D ²⁷ : 1,5506
15	82	5-Cl	O	CH ₃ 	n _D ²⁷ : 1,5530
	83	5-Cl	O	CH ₃ -O-CH ₂ -C≡CH	n _D ²⁶ : 1,5708
	84	5-Cl	O	CH ₃ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	n _D ²⁷ : 1,5546
	85	6-Cl	O	CH ₃ -O-CH ₃	Smp. 97
	86	6-Cl	O	CH ₃ -O-C ₂ H ₅	Smp. 82,5-83,5
20	87	6-Cl	O	CH ₃ -O-C ₃ H ₇	n _D ²⁷ : 1,5584
	88	6-Cl	O	CH ₃ -O-C ₃ H ₇ (i)	n _D ²⁵ : 1,5596
	89	6-Cl	O	CH ₃ -O-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Smp. 51,5-53,5
	90	6-Cl	O	CH ₃ -OH	Smp. 168-171
	91	6-Cl	O	CH ₃ -O-C ₄ H ₉ (n)	n _D ²⁵ : 1,5557
25	92	6-Cl	O	CH ₃ -O-CH ₂ -CH ₂ -Cl	Smp. 64
	93	6-Cl	O	CH ₃ -O-C ₆ H ₁₃ (n)	n _D ²⁵ : 1,5444
	94	6-Cl	O	CH ₃ -O-CH ₂ -CH-C ₄ H ₉ (n) C ₂ H ₅	n _D ²⁴ : 1,5401
	95	6-Cl	O	CH ₃ -O-CH ₂ -CH-CH ₃ Cl	n _D ²⁸ : 1,5533
	96	6-Cl	O	CH ₃ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	n _D ²⁵ : 1,5614
30	97	6-Cl	O	CH ₃ -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂ -C ₂ H ₅	n _D ²⁷ : 1,5344
	98	6-Cl	O	CH ₃ -O-CH ₂ -CH ₂ -CH- CH ₃ OCH ₃	n _D ^{24,5} : 1,5477
35	99	6-Cl	O	CH ₃ -O-CH ₂ - 	n _D ²⁴ : 1,5868

0	Eks. nr.	R	A	R ¹	Y	Smp./Kp(°C)/n _D
5	100	6-Cl	O	CH ₃		n _D ²⁶ : 1,5781
	101	6-Cl	O	CH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Cl	n _D ²⁴ : 1,5640
	102	6-Cl	O	CH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Cl	n _D ^{24,5} : 1,5600
	103	6-Cl	O	CH ₃		Smp. 80-81,5
10	104	6-Cl	O	CH ₃		n _D ²⁴ : 1,5653
	105	6-Cl	O	CH ₃		Smp. 91-93
	106	6-Cl	O	H	-O-C ₂ H ₅	Smp. 95
15	107	5-Cl	O	H	-O-C ₂ H ₅	Kp _{0,01} : 195
	108	6-Cl	S	H	-O-C ₂ H ₅	Smp. 96
	109	H	S	H	-O-C ₂ H ₅	Kp _{0,008} : 207
	110	H	NCH ₃	CH ₃	-O-C ₂ H ₅	Kp _{0,5} : 225
	111	H	NCH ₃	CH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	Kp _{0,1} : 235
20	112	6-Cl	S	CH ₃		Smp. 97-99,5
	113	6-Cl	S	CH ₃		Smp. 98,5-99
	114	6-Cl	O	CH ₃		Smp. 123-123,5
	115	6-Cl	O	CH ₃		Smp. 124,5
25	116	6-Cl	S	CH ₃		Smp. 133-134
	117	6-Cl	S	CH ₃		Smp. 146-147
	118	6-Cl	S	CH ₃	-ONa	Smp. 128-129
35	119	6-Cl	S	CH ₃	-OK	Smp. 189-191,5
	120	6-Cl	O	CH ₃	-ONa	Smp. 245
	121	6-Cl	O	CH ₃	-OK	(sønderdeling) Smp. 241
	122	6-Cl	O	CH ₃	-O[H NH(CH ₃) ₂]	(sønderdeling) Smp. 98-102

0

5

Eks. nr.	R	A	R ¹	Y	Smp./Kp (°C)/n _D
123	6-Cl	S	CH ₃	-O[H NH ₂ C ₂ H ₄ OH]	Smp. 147-149
124	6-F	S	CH ₃	OC ₂ H ₅	Smp. 59,5-60,5
125	6-F	O	CH ₃	OC ₂ H ₅	Smp. 61-62,5
126	6-CF ₃	S	CH ₃	OC ₂ H ₅	Smp. 63,5-65,5

EKSEMPEL 1272-[4-(6-Chlor-2-benzothiazolyloxy)-phenoxy]-propionitril

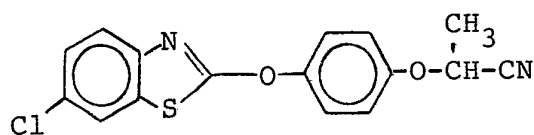
10

15

20

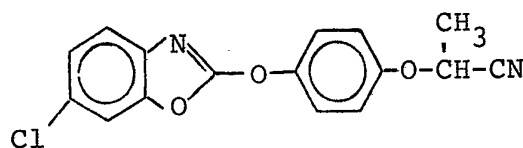
Til en suspension af 17,5 g 2-[4-(6-chlor-2-benzothiazolyloxy)-phenoxy]-propionamid (smp. 200-201°C) jf. eksempel 125) i 50 ml tørt toluen sættes dråbevis ved 90°C under omrøring 7,5 g thionylchlorid. Reaktionsblandingen opvarmes til tilbagesvaling i 8 timer, indtil der dannes en klar opløsning. Denne filtreres efter afkøling, vaskes flere gange med i alt 300 ml vand indtil neutralitet, tørres med natriumsulfat og inddampes på en rotationsfordamper. Den tilbageblivende remanens destilleres i højvakuum. Udbytte 12,9 g (78% af det teoretiske), Kp._{0,1}: 202°C.

25

EKSEMPEL 128

Analogt med eksempel 127 fremstilles:

30



Kp._{0,1}: 216-218°C.

35

0

Biologiske eksempler.EKSEMPEL I: Behandling før emergens.

5

Frø af den etårige ukrudtsplante Lolium udsås i potter, og præparater ifølge opfindelsen formuleret som sprøjtepulvere sprøjtes på jordoverfladen. Derpå opstilles potterne i fire uger i et drivhus, og resultatet af behandlingen bestemmes ligesom i de følgende eksempler ved en bedømmelse efter skemaet ifølge Bolle (se tabellen).

10

De i tabel I anførte præparater ifølge opfindelsen udviser en god virkning mod Lolium. Nogle af forbindelserne er desuden virksomme mod Echinochloa, Cynodon og Agropyron.

15

EKSEMPEL II: Behandling efter emergens.

20

Frø af ukrudtsplanterne Lolium og Echinochloa udsås i potter, der anbringes i drivhus. Tre uger efter udsåningen sprøjtes præparater ifølge opfindelsen formuleret som sprøjtepulvere på planterne, og efter fire uger i drivhus bedømmes præparaternes virkning.

25

De i tabellerne IIa og IIb anførte forbindelser ifølge opfindelsen udviser en god virkning mod Lolium (IIa) og Echinochloa (IIb).

EKSEMPEL III: Forligelighed med kulturplanter.

30

Ved yderligere forsøg i drivhus udlægges frø af af større antal kulturplanter i potter. En del af potterne behandles straks (jfr. tabel III, A. før emergens), de øvrige anbringes i drivhus, indtil planterne har udviklet 2-3 ægte blade, og sprøjtes derefter med præparater ifølge opfindelsen (jfr. tabel III, B. efter emergens).

35

Resultaterne, der er bestemt 4-5 uger efter påføring, viser, at de her omhandlede stoffer selv i mæng-

0

der på 2,5 kg/ha efterlader tokimbladede kulturer ubeskadiget eller næsten ubeskadiget ved behandling før og efter emergens. Nogle forbindelser skåner derudover også Graminea-kulturer, såsom byg, hirse, majs, hvede eller ris. Stofferne er derfor højt selektive med hensyn til den i de foregående eksempler beskrevne ukrudtsvirkning.

5

TABEL

10

Bedømmelsesskema ifølge Bolle (Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes 16, 1964, 92-94)

15

20

25

Værdital	Skadevirkning i % på	
	Ukrudt	Kulturplanter
1	100	0
2	97,5 til <100	>0 til 2,5
3	95 til <97,5	>2,5 til 5
4	90 til <95	>5 til 10
5	85 til <90	>10 til 15
6	75 til <85	>15 til 25
7	65 til <75	>25 til 35
8	32,5 til <65	>35 til 67,5
9	0 til <32,5	>67,5 til 100

0

TABEL I:

Herbicid virkning ved behandling før emergens i
drivhus (Lolium).

	Eks. nr.	kg/ha AS	Virkning mod Lolium	Eks. nr.	kg/ha AS	Virkning mod Lolium.
5	86	2,5	1	68	2,5	4
	1	2,5	1	25	2,5	3
	2	2,5	1	35	2,5	1
10	5	2,5	1	67	2,5	4
	85	2,5	2	34	2,5	1
	33	2,5	2	18	2,5	3
	20	2,5	1	36	3,0	1
	37	3,0	1	38	3,0	1
15	39	3,0	1	42	3,0	1
	43	3,0	1	44	3,0	1
	47	3,0	1	45	3,0	1
	48	3,0	1	55	3,0	1
	57	3,0	1	58	3,0	1
20	61	3,0	1	51	3,0	1
	46	3,0	1	60	3,0	1
	40	3,0	1	53	3,0	2
	49	3,0	5	65	2,5	2
	66	2,5	1	69	3,0	6
25	70	3,0	6	110	3,0	6

0

TABEL IIa:

Herbicide virkning ved behandling efter emergens i
drivhus (Lolium)

	Eks. nr.	kg/ha AS	Virkning mod Lolium	Eks. nr.	kg/ha AS	Virkning mod Lolium
5	86	2,5	1	1	2,5	1
	35	2,5	1	34	2,5	1
	20	2,5	1	36	3,0	1
10	37	3,0	1	38	3,0	1
	39	3,0	1	42	3,0	1
	43	3,0	1	44	3,0	1
	47	3,0	1	45	3,0	1
	48	3,0	1	55	3,0	1
15	57	3,0	1	58	3,0	1
	61	3,0	1	51	3,0	1
	46	3,0	3	60	3,0	1
	40	3,0	1	53	3,0	1
	54	3,0	4	49	3,0	1
20	66	2,5	1			

0

TABEL IIb:

Herbicide virkning ved behandling efter emergens
i drivhus (Echinochloa)

5	Eks. nr.	kg/ha AS	Virkning mod Echinochloa
	66	2,5	1
	68	2,5	1
	67	2,5	1
10	85	2,5	1
	33	2,5	1
	108	1,25	2
	65	2,5	1
15			

TABEL III:
Kulturplante-forligelighed

		Sukker- roe	Raps	Kål	Soja	Kryb- bønne	Ært	Bom- uld	Tomat	Tobak	Karot	Hvede	Byg	Ris
A. før emergens	kg/ha AS													
1	2,5 0,6	2 1	2 1	1 1	1 1	3 2	2 1	1 1	1 1	1 1	3 1	- -	- -	- -
68	2,5 0,6	1 1	1 1	2 1	1 1	1 1	1 1	1 1	3 2	1 1	1 1	3 2	3 2	- -
86	2,5 0,6	2 1	1 1	1 1	1 1	2 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	2 1	2 1	- -
B. Efter emergens														
1	2,5 0,6	2 1	2 1	2 1	2 1	2 1	3 1	3 1	1 1	1 1	- -	- -	- -	- -
68	2,5 0,6	2 1	1 1	1 1	4 3	4 1	3 2	2 1	1 1	1 1	1 1	3 2	- -	- -
20	2,5 0,6	2 1	1 1	1 1	5 4	4 2	4 2	4 2	3 1	1 1	1 1	4 3	- -	3 2
86	2,5 0,6	2 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	- -	- -	- -

0

EKSEMPEL IV. (sammenligningseksempel)

Biologisk virkning ved anvendelse før og efter
 emergens mod ager-rævehave (*Alopecurus myosuroides*) og
 blodhirse (*Digitaria sanguinalis*) i sammenligning med
 5 Diclofop-methyl (α -[4-(2,4-dichlorphenoxy)-phenoxy]-pro-
 pionsyremethylester, jf. DK-ansøgning nr. 2722/73) udtrykt
 i værdital (jf. tabellen side 24). De anvendte doser er
 2,4 kg/ha (1. ciffer) og 0,6 kg/ha (2. ciffer).

10

TABEL IV.

	Forbindelse (eksempel)	Før emergens	Efter emergens		
		A L M	A L M	D I S	
	sammenlignings-				
15	forbindelse	4 - 6	4 - 7	2 - 6	
	1	1 - 1	1 - 1	-	
	2	1 - 2	-	-	
	5	1 - 2	-	-	
20	9	1 - 1	-	-	
	11	1 - 1	1 - 1	-	
	12	3 - 4	-	-	
	13	1 - 2	-	-	
	14	-	1 - 4	-	
25	15	1 - 2	1 - 4	-	
	18	4 - 8	-	-	
	20	2 - 7	1 - 4	-	
	21	2 - 3	-	-	
	27	2 - 3	-	-	
30	33	1 - 3	1 - 3	-	
	34	1 - 1	1 - 1	-	
	40	1 - 1	1 - 1	-	
	41	1 - 1	1 - 1	-	
	42	1 - 2	1 - 1	-	
35	43	2 - 2	1 - 1	-	

0

TABEL IV (fortsat)

	Forbindelse (eksempel)	Før emergens	Efter emergens		
		A L M	A L M	D I S	
5	48	1 - 2	1 - 1	-	
	52	1 - 2	1 - 1	-	
	55	1 - 2	1 - 1	-	
10	61	1 - 2	-	-	
	62	1 - 4	-	-	
	68	2 - 3	1 - 1	1 - 1	
	85	1 - 3	-	1 - 2	
	86	1 - 2	-	1 - 1	
	95	1 - 1	-	1 - 1	
15	97	1 - 2	-	1 - 1	
	112	2 - 4	1 - 1	-	
	116	2 - 2	1 - 2	-	
	118	1 - 2	2 - 5	-	
	119	1 - 1	1 - 1	-	
20	124	1 - 1	1 - 1	1 - 1	
	125	1 - 1	1 - 1	1 - 1	
	126	1 - 1	1 - 1	1 - 1	
	127	1 - 3	2 - 7	3 - 7	
	128	1 - 2	3 - 7	1 - 4	

A L M = Agerrævehale

D I S = Blodhirse

30

Det fremgår af resultaterne, at de her omhandlede forbindelser er overlegne i forhold til det kendte produkt.

0

EKSEMPEL V. (sammenligningseksempel)

Sammenligning af den herbicide virkning af de her omhandlede forbindelser og af tilsvarende funktionelle pyridyloxy-phenoxypropionsyrederivater ifølge DE-frem-
 5 læggelsesskrift nr. 25 46 251 (som svarer til DK-ansøgning nr. 4547/75).

EKSEMPEL Va.

Herbicide virkning mod et- og flerårige skadelige græsser.
 10 Rhizomer af kvikgræs (AGR) og frø af Alopecurus myosuroides (ALM) udplantes i sandet lerjord i pletter med en diameter på 14 cm og fremdrives under frilandsbetingelser indtil dannelse af sideskud. Derefter udbringes en af de her omhandlede forbindelser og sammenligningsforbindelsen, der begge er formuleret som emulsionskoncentrat, på forsøgsplanterne med et sprøjtevolumen på 300 liter vand pr. ha. 4 Uger senere vurderes den herbicide virkning af forbindelserne visuelt. Resultaterne viser klart den stærke herbicide overlegenhed af den her omhand-
 15 lede forbindelse.
 20

TABEL Va.

	Forbindelse (eksempel)	Dosis (kg/ha)	Beskadigelse i % (*)	
			AGR	ALM
25	35	0,25	100	100
		0,12	-	99
		0,06	-	95
		0,03	-	92
30	20, DE-frem- læggelsesskrift nr. 25 46 251	0,25	62	93
		0,12	-	90
		0,06	-	82
		0,03	-	65
35	(α-[4-(3,5-di- chlorpyridyl-2- -oxy)phenoxy]- -propionsyre- -methylester)	0,12	-	90
		0,06	-	82
		0,03	-	65

* Middelværdier af 4 gentagelser.

0

EKSEMPEL Vb.

Bekæmpelse af varmeelskende skadelige græsser ved pottetorsøg.

5

Frø af vildhirse (*Sorghum halepense*, SRH) og af Rotboellia exaltata (ROE) samt hele Cynodon-rodstocke (CYD) udsås eller udplantes i sandet lerjord i potter med en diameter på 14 cm og behandles i sideskudsdannelsesstadiet (Cynodon ved en væksthøjde på ca. 10-12 cm) med en af de her omhandlede forbindelser og sammenligningsforbindelsen. Forsøgsplanterne opstilles i det fri. 4 Uger efter sprøjtningen vurderes den herbicide effektivitet visuelt. Forsøget gennemføres med 4 gentagelser. Resultaterne viser tydeligt den her omhandlede forbindelses fordele.

15

TABEL Vb.

Forbindelse (eksempel)	Dosis (kg/ha)	Herbicide virkning i %		
		CYD	SRH	ROE
	2,0	95	-	-
20	1,0	90	100	100
	0,5	85	100	100
86	0,25	72	100	100
	0,12	-	97	94
	0,06	-	75	51
25	0,03	-	57	32
	2,0	85	-	-
	1,0	68	100	100
	0,5	43	94	90
30	0,25	0	65	80
21, DE-fremlæggeskrift nr. 25 46 251	0,12	-	15	40
(α -[4-(3,5-dichlor-pyridyl-2-oxy)phenoxy]-propionsyre-ethylester)	0,06	-	0	25
35	0,03	-	0	0

0

EKSEMPEL Vc.

Selektiv bekæmpelse af græsagtigt ukrudt i vand-ris.

Frø af ris (OSS), risplanter med 2 blade (OSV) samt frø af *Echinochloa crus-galli* (ECG) udsås eller ud-
 5 plantes i lermuldet jord i lukkede potter. Efter spiring af frøene fyldes der vand i plastpotterne, således at vandet står 2 cm over jorden. Når ECG har udviklet 3 blade, behandles alle forsøgsplanterne med den her omhandlede forbindelse og sammenligningsforbindelsen, idet det virk-
 10 somme stof hældes i potterne som vandig emulsion. Forsøgsplanterne forbliver under hele forsøgets varighed i et drivhus ved 25-28°C og en høj relativ luftfugtighed på 70-90%. 4 Uger efter behandlingen med herbicid vurderes planternes beskadigelse. Resultaterne viser den væsent-
 15 lig bedre selektivitet af den her omhandlede forbindelse, medens sammenligningsforbindelsen ikke tåles tilstrækkelig godt.

TABEL Vc.

20

Herbicid	Dosis (kg/ha)	Beskadigelse i %		
		Sået ris (OSS)	Plantet ris (OSV)	ECG
	0,25	4	2	100
	0,12	1	0	100
25	0,06	0	0	100
35	0,03	0	0	99
	0,25	45	35	100
	0,12	10	25	100
20, DE-fremlæg- gelsesskrift nr. 25 46 251	0,06	5	8	90
(α-[4-(3,5-di- chlorpyridyl- -2-oxy)-phenoxy]- -propionsyre- -methylester)	0,03	0	0	45

35

0

EKSEMPEL Vd.

Selektiv bekæmpelse af etårigt græsagtigt ukrudt i hvede.

Frø af hvede og af de skadelige græsser *Setaria viridis* (SAV) og *Avena fatua* (AVF) udsås i sandet lerjord i potter med en diameter på 14 cm, der opstilles i det fri. Når de skadelige græsser har nået 3-4 bladstadiet, udbringes her omhandlede forbindelser og sammenligningsforbindelser på forsøgsplanterne. Efter en væksttid på 4 uger bedømmes beskadigelsen af hvede og græsagtigt ukrudt. Resultaterne viser, at de her omhandlede forbindelser kan anvendes til selektiv bekæmpelse af græsagtigt ukrudt i hvede, medens sammenligningsforbindelserne ikke udviser en tilstrækkelig selektivitet.

15

TABEL Vd.

Herbicide	Dosis (kg/ha)	Beskadigelse i %		
		Hvede	SAV	AVF
86	1,0	3	100	100
	0,5	0	100	98
	0,25	0	100	95
	0,12	0	100	88
85	1,0	2	100	100
	0,5	0	100	99
	0,25	0	100	92
	0,12	0	100	85
21, DE-fremlæg- gelsesskrift nr. 25 46 251 (α -[4-(3,5-dichlor- pyridyl-2-oxy)- -phenoxy]-propion- syre-ethylester)	1,0	68	100	100
	0,5	37	100	95
	0,25	13	100	89
	0,12	6	100	80
20, DE-fremlæg- gelsesskrift nr. 25 46 251	1,0	70	100	100
	0,5	45	100	93
(α-[4-(3,5-dichlor- pyridyl-2-oxy)- -phenoxy]-propion- syre-methylester)	0,25	16	100	84
	0,12	0	99	78

0

EKSEMPEL Ve.

Virkning mod forskellige græsagtige ukrudtsarter i vintersæd (anvendelse før emergens).

5

10

Frø af hvede og byg samt af de græsagtige ukrudtsarter *Setaria viridis* (SAV) og *Alopecurus myosuroides* (ALM) udsås i sandet lerjord i potter med en diameter på 9 cm og behandles før emergens med her omhandlede forbindelser og sammenligningsforbindelser. Potterne holdes derefter i drivhus under kølige klimabetingelser (16-19°C om dagen, 12-15°C om natten). Forsøget gennemføres med 4 gentagelser. 5 Uger efter behandlingen bedømmes den herbicide virkning og kulturplanteforeneligheden.

15

Forsøgsresultaterne viser, at de her omhandlede forbindelser udviser en høj tolerance i byg og således kan anvendes til selektiv bekæmpelse af græsagtigt ukrudt i disse kulturer. Sammenligningsmidlerne beskadiger derimod allerede kornarterne i meget lave doseringer, således at anvendelsen i kornkulturer ikke er mulig.

0

TABEL Ve

		Beskadigelse i %				
Forbindelse	Dosis (kg/ha)	Hvede	Byg	SAV	ALM	
5		1	8	5	100	100
		0,5	2	3	100	90
	86	0,25	0	0	100	95
		0,12	0	0	100	90
		0,06	0	0	99	80
10		1	12	10	100	100
		0,5	4	3	100	98
	57	0,25	0	0	99	95
		0,12	0	0	98	90
		0,06	0	0	95	85
15		1	70	70	100	100
		0,5	40	60	100	99
	21, DE-fremlæg- gelsesskrift nr. 25 46 251	0,25	15	25	100	95
	(α -[4-(3,5-dichlor- pyridyl-2-oxy)-phen- oxy]-propionsyre- ethylester)	0,12	6	20	95	90
		0,06	2	5	90	80
20		1	5	4	100	100
		0,5	1	0	100	98
	90	0,25	0	0	100	92
		0,12	0	0	100	90
		0,06	0	0	100	85
25		1	60	70	100	100
		0,5	50	50	100	98
	3, DE-fremlæg- gelsesskrift nr. 25 46 251	0,25	30	35	98	92
	(α -[4-(3,5-dichlor- pyridyl-2-oxy)- -phenoxy-propionsyre)	0,12	8	20	90	80
		0,06	3	5	85	70

0

TABEL Ve (fortsat)

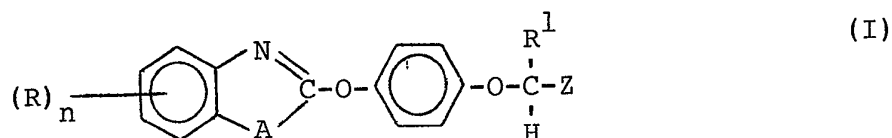
	Forbindelse	Dosis (kg/ha)	Beskadigelse i %			
			Hvede	Byg	SAV	ALM
5	118	0,25	0	0	100	92
		0,12	0	0	98	90
		0,06	0	0	90	70
10	5, DE-fremlæggel- sesskrift nr. 25 46 251	1	70	70	100	100
		0,5	50	60	100	99
		0,25	30	40	100	90
15	(α-[4-(3,5-dichlor- pyridyl-2-oxy)-phen- oxy]-propionsyre- -natriumsalt)	0,12	20	25	90	85
		0,06	5	8	85	75

0

P A T E N T K R A V.

1. Herbicidit virksomme phenoxy-carboxylsyrederi-
vater, k e n d e t e g n e t ved, at de har den almene
formel I

5



10

hvor

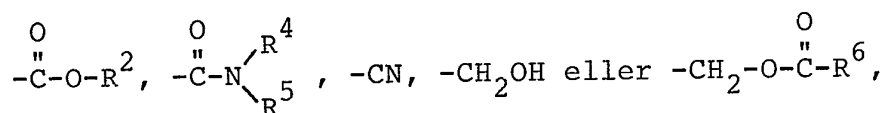
R betyder halogen, trifluormethyl, methyl eller methoxy,

A betyder oxygen, svovl eller N-methyl,

R¹ betyder hydrogen eller methyl,

Z betyder en gruppe med formelen

15



n betyder 0, 1 eller 2,

R² betyder hydrogen, (C₁-C₈)-alkyl, der eventuelt er sub-

20

stitueret med 1-3 halogenatomer, fortrinsvis fluor, chlor

eller brom, og/eller med OH, (C₁-C₄)-alkoxy, (C₁-C₄)-

-alkoxy-ethoxy, methoxy-ethoxy-ethoxy, di-(C₁-C₄)-alkyl-

amino, phenyl eller phenoxy, idet den sidstnævnte lige-

ledes kan være substitueret en til to gange med halogen

eller methyl; (C₅-C₆)-cycloalkyl, der eventuelt er sub-

25

stitueret med halogen eller methyl, (C₃-C₄)-alkyl,

(C₅-C₆)-cycloalkenyl, (C₃-C₄)-alkynyl, der eventuelt er

substitueret med methyl, ethyl eller phenyl;

phenyl, der eventuelt er substitueret en til to gange med

methyl, methoxy eller halogen, eller et kationækvivalent

30

af en organisk eller uorganisk base,

R⁴ og R⁵ er ens eller forskellige og betyder hydrogen,

(C₁-C₄)-alkyl, hydroxyethyl eller phenyl, der eventuelt

er substitueret 1-2 gange med methyl, halogen eller tri-

35

0

fluormethyl, under den forudsætning, at R^4 og R^5 ikke begge betyder phenyl, eller sammen danner en methylenkæde med 4 eller 5 led, og

R^6 betyder phenyl, amino eller (C_1-C_4) -alkylamino.

5

2. Herbicide midler, k e n d e t e g n e t ved et indhold af en forbindelse med formlen I.

3. Fremgangsmåde til bekæmpelse af uønskede græsser, k e n d e t e g n e t ved, at der på arealet, der skal behandles, udbringes en forbindelse ifølge krav 1.

10

4. Phenoxycarboxylsyrederivater ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de er 2-[4'-(5"-chlorbenzoxazolyl-2"-oxy)-phenoxy]-propionsyre- (C_1-C_4) -alkylestere.

15

5. Phenoxycarboxylsyrederivater ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de er 2-[4'-(6"-chlorbenzoxazolyl-2"-oxy)-phenoxy]-propionsyre- (C_1-C_4) -alkylestere.

6. Phenoxycarboxylsyrederivater ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de er 2-[4'-(6"-chlorbenzothiazolyl-2"-oxy)-phenoxy]-propionsyre- (C_1-C_4) -alkylestere.

20

7. Phenoxycarboxylsyrederivater ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de er 2-[4'-(6"-brombenzothiazolyl-2"-oxy)-phenoxy]-propionsyre- (C_1-C_4) -alkylestere.

Fremdragne publikationer:

DK ansøgninger nr. 2722/73, 4547/75

DK patent nr. 114270.