



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 149587**

[C] (45) **PATENT MEDDELT**
16. MAI 1984

(51) Int. Cl.³ **C 07 C 131/00, A 01 N 37/02**

(21) Patentsøknad nr. **801373**
(22) Inngivelsesdag **09.05.80**
(24) Løpedag **09.05.80**
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr:

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra **12.11.80**
(44) Utlegningsdag **06.02.84**

(72) Oppfinder **DENNIS KEITH KRASS, Canal Fulton, OH, USA.**

(71)(73) Søker/Patenthaver **PPG INDUSTRIES, INC.,
One Gateway Center,
Pittsburgh, PA 15222,
USA.**

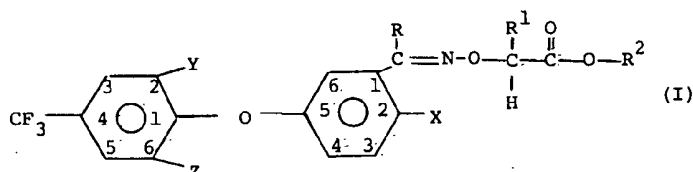
(74) Fullmektig **Siv.ing. Jan E. Helgerud,
Bryns Patentkontor Å/S, Oslo.**

(30) Prioritet begjært **11.05.79, 15.04.80, USA,
nr 38043, 136171.**

(54) Oppfinnelsens benevnelse **SYRER OG ESTERE AV 5-(2-EVENTUELT SUBSTITUERT 4-TRIFLUORMETYL-6-EVENTUELT SUBSTITUERT FENOKSY)-2-NITRO, -HALOGEN ELLER -CYANO- α -SUBSTITUERT FENYLKARBONYL-OKSIMER OG -KARBOKSYOKSIMER SAMT DERES ANVENDELSE.**

(57) Sammendrag

Forbindelser med formel I.



hvor:

X er nitro ($-\text{NO}_2$) eller et halogenatom eller en cyanogruppe ($-\text{CN}$);

Y er hydrogen eller klor (Cl);

Z er klor når Y er klor eller Z er hydrogen når Y er klor eller hydrogen;

R er hydrogen eller en alkylgruppe med opptil tre karbonatomer;

R^1 er hydrogen eller metyl; og

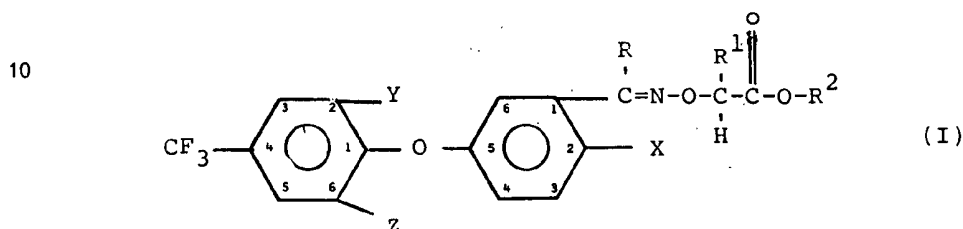
R^2 er hydrogen, en alkylgruppe med opptil 10 karbonatomer eller et agronomisk oppløselig saltion.

Disse forbindelser kan brukes for bekjempelse av ugress både før og etter spiring.

(56) Anførte publikasjoner **BRD (DE) off.skrift nr 2808317,
USA (US) patent nr 3776715, 3928416, 4039588, 4071686.**

Foreliggende oppfinnelse angår forbindelser som definert ved formel I nedenfor, samt anvendelse av disse som herbicider.

- 5 Oppfinnelsen angår således kjemiske forbindelser som karakteriseres ved den generelle formel I



- 15 hvor
 X er nitro ($-\text{NO}_2$) eller et halogenatom,
 Y er hydrogen eller klor (Cl);
 Z er klor når Y er klor eller Z er hydrogen når Y er klor
 eller hydrogen;
 20 R er hydrogen eller en alkylgruppe med opptil tre karbonatomer;
 R^1 er hydrogen eller metyl; og
 R^2 er hydrogen, en alkylgruppe med opptil 10 karbonatomer.

- 25 En spesielt foretrukket forbindelse som omfattes av formel I, er 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitroacetofenoxim-O-(eddiksyre, metylester).

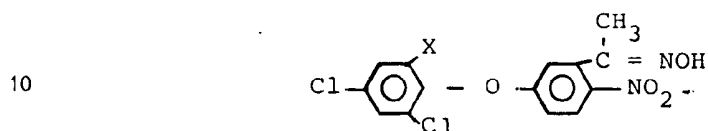
- 30 Oppfinnelsen angår også anvendelse av forbindelsene med formel I som herbicider.

- Substituerte difenyletere er som klasse kjent å ha herbicide egenskaper og er i utstrakt grad beskrevet i den kjente
 35 teknikk. De forskjellige difenyletere skiller seg hovedsakelig fra hverandre ved arten av substituenten i 1-stilling i ringen i formel I. Oppfinnelsens karakteristiske oksims substituent er imidlertid ikke fastslått i den kjente

149587

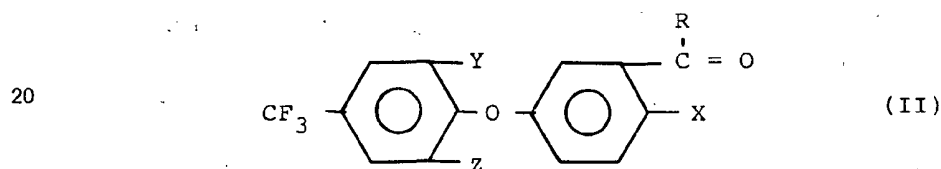
2

teknikk. De forskjellige difenyletere skiller seg hoved-
sakelig fra hverandre ved arten av substituenten i 1-stil-
ling i ringen i formel I. Oppfinnelsens karakteristiske
oksimsubstituent er imidlertid ikke fastslått i den kjente
5 teknikk. Av den nærmest kommende teknikk skal det henvises
til Japans Patentpublikasjon nr. 5 246 286 som beskriver
herbicidaktive difenyletere med formelen

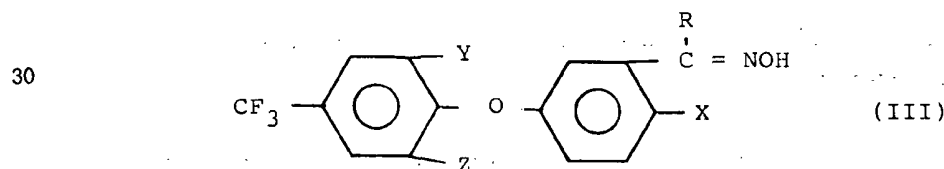


der X er hydrogen eller klor.

Utgangsmaterialer for fremstilling av forbindelser med
15 formel I er forbindelser med formel II:



25 der X, Y, Z og R er som angitt ovenfor, og forbindelser
med formel III:

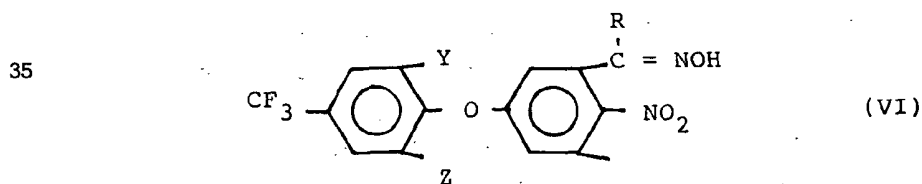
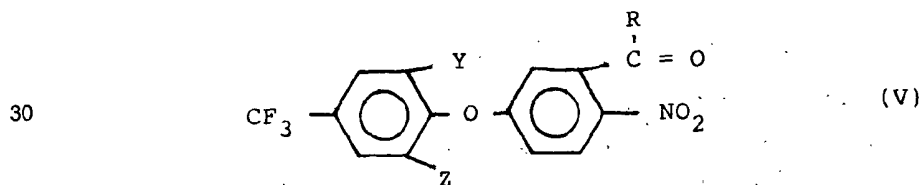
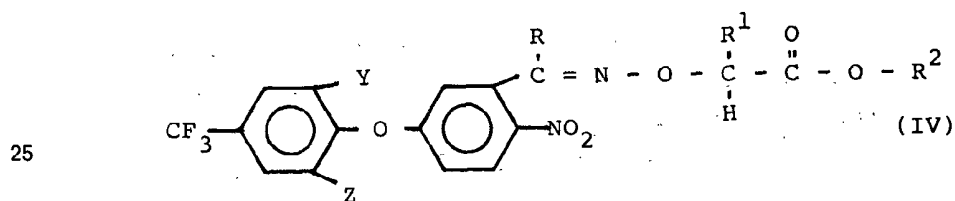


35 der X, Y, Z og R er som angitt ovenfor.

Med begrepet "forbindelse" såsom f.eks. i forbindelse med
5-(2-klor-4-trifluorfenoksy)-2-nitroacetofenonoksim-O-

(eddiksyre, metylester), forstås både syn- og anti-isomerene av forbindelsen, såvel som andre stereoisomerer av slike forbindelser.

- 5 Skjønt alle de forbindelser med formel I som her er beskrevet kan brukes for bekjempelse av ugrass og for andre formål som siden er definert her, så er visse forbindelser foretrukket fremfor andre. I de forbindelser som er beskrevet så er Z fortrinnsvis hydrogen, X er fortrinnsvis en cyano-
- 10 gruppe, mer foretrukket et kloratom, men spesielt en nitrogengruppe, Y er fortrinnsvis klor, R er fortrinnsvis hydrogen eller metyl og R² er fortrinnsvis en alkylgruppe med opptil 4 karbonatomer, da spesielt metyl eller hydrogen.
- 15 En meget brukbar gruppe av forbindelser med formel I og en meget anvendbar gruppe av aldehyder, ketoner og oksimer som er angitt med formlene II og III og som anvendes for fremstilling av forbindelser med formel I, er de følgende forbindelser som er vist med formlene IV, V henholdsvis
- 20 VI:



149587

4

hvor Y, Z, R, R¹ og R² er som angitt ovenfor.

SYNTESE:

5 A. Generell fremgangsmåte.

Skjønt syntesen av de forbindelser som her er beskrevet, kan utføres av enhver som er vant med vanlig kjent laboratorieteknikk, så vil en passende syntese for forbindelser bli illustrert og beskrevet her ved hjelp av synteseeksempler.

a. Fremstilling av karboksyforbindelsene.

15 1. Fremstilling av keton og aldehydforbindelsene.

En passende substituert p-klorbenzotrifluorid blir omsatt med et passende substituert salt av et metall-3-substituert karbonylfenoksyd eller dets ketal eller acetal eller et kation av natrium (Na⁺) eller kalium (K⁺), fortrinnsvis K⁺, hvorved man får fremstilt en forbindelse med formel II, hvor X er hydrogen, og denne blir deretter halogenert eller nitrert ved standardmetoder, hvorved man får en forbindelse med formel II som så utskilles fra reaksjonsblandingen.

b. Fremstilling av oksimer.

1. Fremgangsmåte når R er hydrogen.

30 Når R er hydrogen, så kan et passende aldehyd f.eks. med formel II hvor R er hydrogen, f.eks. (0,001 mol) bli oppløst i 20 ml tetrahydrofuran (THF) og 12 ml absolutt etanol. Oppløsningen blir så tilsatt hydroksylaminhydroklorid (0,012 mol) i 1 ml vann, og deretter 0,6 g (0,015 mol) natriumhydroksyd i 5 ml vann. Oppløsningen ble rørt over natten ved romtemperatur, hvorefter tetrahydrofuran og etanolen ble avdestillert i vakuum, og dette gir et to-fase system. Oljefasen blir oppløst i kloroform og så

utskilt fra den vandige fasen. Kloroformlaget ble ekstrahert med vann og så med mettet natriumkloridoppløsning, og så tørket over vannfritt magnesiumsulfat. Filtrering og fordampning gir et råprodukt av oksimer med formel III, hvor R er hydrogen. Dette råprodukt kan omkrystalliseres i karbontetraklorid.

2. Fremgangsmåte når R er en alkylgruppe med opptil 3 karbonatomer.

En alternativ fremgangsmåte blir brukt når R i formel II er en alkylgruppe som definert her. Denne fremgangsmåte anvender vannfrie betingelser. Således kan f.eks. 0,0056 mol av en passende karbonylforbindelse med formel II, hvor R er en alkylgruppe som definert her, oppløses i 20 ml av en 1:1-blanding av absolutt etanol og tørr benzen. Denne oppløsningen tilsettes 0,77 g hydroksylaminhydroklorid i 15 ml absolutt etanol og 1,12 g av ethvert organisk tertiært amin, og her er trietylamin foretrukket. Oppøsningen oppvarmes til koking under tilbaketrekning og det dannede vann avdestilleres som en azeotrop. Etter koking med tilbaketrekning i 18 timer blir oppløsningsmidlet fjernet i vakuum, resten blir oppløst i kloroform og ekstrahert med vann og en mettet natriumkloridoppløsning og så tørket over vannfritt magnesiumsulfat. Filtrering og fordampning gir et råprodukt av oksimer med generell formel III hvor R er alkyl.

c. Fremgangsmåte for fremstilling av karboksylat.

Et passende oksim med formel III fremstilt som beskrevet ovenfor, (0,004 mol) blir oppløst i 4 ml av en alkanol med opptil 4 karbonatomer og tilsatt en alkoksydoppløsning (0,0045 mol natrium). Denne oppløsningen blir tilsatt 0,0045 mol av den passende α -halogen-substituerte karboksylatforbindelsen hvor halogen er klor, brom eller jod, fortrinnsvis brom, og reaksjonen blir fulgt ved hjelp av tynn-

149587

6

sjiktskromatografi. Oppløsningen kan oppvarmes til koking under tilbakeløp, hvis den er langsom. Produktet med formel I blir enten oppnådd ved å frafiltrere produktet, eller ved å fordampe oppløsningsmidlet og deretter å oppløse resten i kloroform, ekstrahere dette med vann og så tørke og fordampe kloroformoppløsningsmidlet.

Natriumhydrid kan brukes istedenfor natriumalkoksydet, og oppløsningsmidlet kan være en eter såsom tetrahydrofuran eller dietyleter, etc.

De forbindelser hvor R er hydrogen, såsom 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitroacetofenonoksim-O-eddiksyre, blir fremstilt ved en enkel hydrolyse av esterene fulgt av en surgjøring av ekstraksjon eller filtrering av produktet.

b. Eksempler.

De følgende eksempler illustrerer syntesen av forbindelser med formel I ved hjelp av den generelle fremgangsmåte som er beskrevet ovenfor.

EKSEMPEL I

Syntese av 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-
2-nitroacetofenonoksim-O-(eddiksyre, metylester)

a. Fremstilling av 3-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-
acetofenon.

En 250 ml kolbe inneholdende en oppløsning av 13,92 g av kaliumsaltet av 3-hydroksyacetofenon i 30 ml tørr dimetylsulfoksyd ble tilsatt 17,12 g (0,08 mol) 3,4-diklorbenzo-trifluorid. Oppløsningen ble holdt på 175°C i 6 timer, så avkjølt og omrørt ved romtemperatur i 18 timer. Hovedmengden av dimetylsulfoksydet ble fjernet i vakuum, og

den gjenværende mørke rest ble utrørt med dietyleter i 15 minutter og så filtrert. Filtratet ble ekstrahert en gang med vann, en gang med 1N natriumhydroksyd og en gang med en mettet natriumkloridoppløsning og så tørket over vannfritt magnesiumsulfat. Det ble deretter filtrert, avfarget med trekull og fordampet til tørrhet, hvorved man fikk 16,04 g av en mørkerød olje som besto av 3-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)acetofenon. Forbindelsen ble ytterligere rensset ved å føre den gjennom en nøytral aluminiumsoksydkolonne (kvalitet III).

b. Nitrering av 3-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)acetofenon.

En 100 ml kolbe inneholder en oppløsning av 26 ml konsentrert svovelsyre og 16 ml etylendiklorid ble avkjølt til 0°C. 6,28 g (0,02 mol) av den mørkerøde oljen av 3-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)acetofenon (fremstilt som beskrevet ovenfor) ble tilsatt dråpevis og det dannet seg en brunsvart oppløsning. Etter at dette var gjort, tilsatte man tørr kaliumnitrat (KNO_3 , 2,0 g, 0,020 mol) i små porsjoner i løpet av 20 minutter og holdt reaksjonsblandingens temperatur under 4°C. Blandingen ble så omrørt ½ time ved 0°C og deretter helt over i 250 ml is og vann. Den resulterende blanding ble blandet med 200 ml kloroform. Det organiske lag ble utskilt og så ekstrahert to ganger med vann, en gang med en mettet natriumkloridoppløsning og så tørket over vannfritt magnesiumsulfat og deretter filtrert. Det organiske oppløsningsmiddel ble fordampet og ga 6,51 g av en oransje olje som ved analyse viste en blanding av to isomerer, og den ene var 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitroacetofenon. Blandingen ble skilt i to fraksjoner ved hjelp av høytrykks væskechromatografi (HPLC) ved å bruke dietyleter som elueringsmiddel. Dietyleteren ble fradestillert fra fraksjon I, hvorved man fikk 2,37 g av en oransje olje som besto av 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitroacetofenon som hadde følgende egenskaper:

149587

8

Kjernemagnetisk resonans [(NMR) (CDCl_3)]:
2,47 δ (singlett, 3H); 6,78-8,21 δ (multiplett,
6H). Innfrarødt (IR): 1710, 1575, 1520, 1400,
1315 cm^{-1} . Massespektrum (MS) molekylært ion
ved m/e 359.

c. Syntese av 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitro-
acetofenonoksim.

- 10 En 100 ml kolbe ble tilsatt en oppløsning av 2,0 g (0,0056
mol) av den oransje oljen, 5-(2-klor-4-trifluormetylfenok-
sy)-2-nitroacetofenon, i 10 ml absolutt etanol og 10 ml
tørr benzen. En oppløsning av hydroksylamin-hydroklorid
(0,77 g, 0,011 mol) i 15ml absolutt etanol ble tilsatt
15 og deretter 1,12 g (0,011 mol) av en syreakseptor (trietyl-
amin). Reaksjonsblandingen ble så kokt under tilbaketil-
gang, og når 20 ml oppløsningsmiddel var avdestillert ble ytter-
ligere 15 ml benzen tilsatt. Koking under tilbaketil-
gang ble fortsatt inntil 15 ml oppløsningsmiddel ble avdestillert,
20 så ble den gjenværende oppløsning kokt under tilbaketil-
gang i 16 timer og det dannet seg en blanding av syn- og anti-
isomerene av 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitro-
acetofenonoksim. Oppløsningsmidlet ble fjernet fra bland-
ingen, og resten ble oppløst i kloroform. Kloroformopp-
25 løsningsmidlet ble ekstrahert to ganger med vann og så med en
mettet oppløsning av natriumklorid og så tørket over vann-
fritt magnesiumsulfat.

- Kloroformoppløsningen ble filtrert, og oppløsningsmidlet
30 (kloroform) ble fordampet, hvorved man fikk 2,03 g av en
oransje olje som besto av 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-
2-nitroacetofenonoksim (anti og syn) som hadde følgende
egenskaper:

- Massespektrum (MS): molekylær ion ved m/e 374
35 (Syn og anti) NMR (CDCl_3): 2,13 δ (singlett, 3H),
6,91-8,17 δ (multiplett, 6H); 9,33 δ (singlett
1H).
(Syn og anti) IR: 3100 (bred), 1605, 1575, 1520,

1400 cm^{-1} .

- d. Fremstilling av syn- og anti-isomerene av 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitroacetofenonoksim-O-(eddiksyre, metylester).

5

En oppløsning av 0,10 g (0,0045 ml) natriummetall i 5 ml metanol under nitrogen ble tilsatt en 25 ml kolbe. Da alt natrium hadde reagert, tilsatte man 1,5 g (0,004 mol) av 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitroacetofenonoksim (anti og syn) (fremstilt som beskrevet ovenfor) oppløst i 5 ml metanol, og oppløsningen ble deretter omrørt. Metylbroacetat (0,68 g, 0,0045 mol) ble tilsatt oppløsningen, og den resulterende blanding ble omrørt ved romtemperatur under nitrogen i 18 timer og så kokt under tilbakesløp i 2 timer. Oppløsningsmidlet ble fjernet, og resten oppløst i kloroform. Kloroformoppløsningen ble ekstrahert to ganger med vann, og en gang med en mettet natriumkloridoppløsning og så tørket over vannfritt magnesiumsulfat. Kloroformoppløsningen ble filtrert, og oppløsningsmidlet fjernet ved fordampning, hvorved man fikk 1,68 g av en oransje olje som inneholdt isomerene av 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitroacetofenonoksim-O-(eddiksyre, metylester). Oljen ble rensert ved kromatografi ved at den ble oppløst i 3 ml etyleter og plassert på toppen av en kolonne som var 11,5 cm lang og 21 mm i diameter og fylt med aluminiumoksyd av kvalitet III. Kolonnen ble eluert med dietyleter, og de ønskede fraksjoner ble oppsamlet. Oppløsningsmidlet ble fjernet, hvorved man fikk 0,72 g av en gul olje som besto av anti- og syn-isomerene av 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitroacetofenonoksim-O-(eddiksyre, metylester), som hadde følgende egenskaper:

MS: molekylært ion ved m/e 446

Syn og Anti IR: 1760, 1605, 1575, 1520, 1320

35

 cm^{-1}

Syn og Anti NMR: (CDCl_3 : 2,23 δ (singlett, 3H), 3,56 δ og 3,72 δ (singlett, 3H), 4,47 δ og 4,67 δ

(singlett, 2H), 6,78-8,25 δ (multiplet, 6H).

Ved å oppløse den gule oljen i etanol (eller metanol),
kan man fremstille blekt gule krysstaller med et smelte-
punkt fra 89-92°C.

EKSEMPEL II

Syntese av anti- og syn-isomerene av 5-(2-klor-
4-trifluormetylfenoksy)-2-nitroacetofenonoksim-
O-(eddiksyre, etylester).

En oppløsning av 0,14 g (0,006 mol) natriummetall i 8 ml metanol under nitrogengass ble tilsatt en 50 ml kolbe.
Da alt natrium hadde reagert, tilsatte man 2,0 g (0,0053 mol) av den oransje oljen, dvs. anti- og syn-isomerene av 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitroacetofenonoksim (fremstilt som beskrevet i eksempel Ic), og oppløsningen ble rørt. Etyl-2-brompropionat (1,06 g, 0,0059 mol) ble tilsatt oppløsningen og blandingen ble rørt ved romtemperatur under nitrogengass i 51 timer. Oppløsningsmidlet ble fjernet og den oljeaktige rest ble utrørt i dietyleter, filtrert og vasket med samme oppløsningsmiddel. Filtratet ble så vasket to ganger med vann, en gang med en mettet natriumkloridoppøsning og så tørket over vannfritt magnesiumsulfat. Dietyleteroppløsningen ble så filtrert, og oppløsningsmidlet fjernet ved fordampning, hvorved man fikk 2,23 g av en oransje olje som inneholdt anti- og syn-isomerene av 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitroacetofenonoksim-O-(eddiksyre, etylester). Oljen ble rensset ved kromatografi ved at man oppløste den i dietyleter og tilsatte oppløsningen på toppen av en 12 cm kolonne med en diameter på 21 mm, og hvor kolonnen var fylt med nøytralt aluminiumoksyd av kvalitet III. Kolonnen ble eluert med dietyleter, og den første komponenten var det ønskede produkt. Oppløsningsmidlet ble fjernet, og man fikk 1,13 g av en gul olje som besto av anti- og syn-isomerene av

5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitroacetofenonoksim-
O-(eddiksyre, etylester).

EKSEMPEL III.

Syntese av 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-
2-klor-benzaldoksim-O-(eddiksyre, metylester)

a. Fremstilling av 3-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-
benzaldehyd-dimetyl-acetal.

Til en oppløsning av 80,7 g (0,39 mol) av kaliumsaltet
av 3-hydroksybenzaldehyd-dimetyl-acetal i 170 ml tørr
dimetylsulfoksyd ble tilsatt 77,04 g (0,36 mol) 3,4-
diklorbenzotrifluorid. Oppløsningen ble holdt på et olje-
bad på 150-155° i fire timer og så omrørt over natten ved
romtemperatur.

Oppløsningsmidlet ble fjernet i vakuu og resten utrørt
med kloroform og filtrert. Filtratet ble vasket med vann,
0,5N NaOH og en mettet natriumkloridoppløsning og tørket
over vannfritt magnesiumsulfat. Filtrering og avfarging
med trekull og fordampning av oppløsningsmidlet ga 114,8
g av en lys oransje olje som besto av 3-(2-klor-4-trifluor-
metylfenoksy)-benzaldehyd-dimetyl-acetal.

b. Fremstilling av 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-
2-klorbenzaldehyd.

En 200 ml trehalskolbe ble tilsatt 10 g (0,029 mol) av
ovennevnte 3-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)benzaldehyd-
dimetyl-acetal og 90 ml tørr etylendiklorid. Oppløsningen
ble avkjølt på et isbad og så tilsatt en katalyttisk mengde
(ca. 0,2 g) av jern(III)klorid. Klorgasstilsetningen ble
startet i en moderat mengde og fortsatt i en time ved 0°C,
hvoretter oppløsningen ble omrørt i ytterligere 2 timer
ved 0°C. Oppløsningen ble så rensset med nitrogen over

natten ved romtemperatur.

Den ble så ekstrahert med vann og vannlaget ble ekstrahert med kloroform. De organiske lag av etylendiklorid og
5 kloroform ble slått sammen og igjen vasket med vann (vannet var justert til pH 6 med 1N NaOH). Det organiske lag ble så vasket med mettet natriumkloridoppløsning og så tørket over vannfritt magnesiumsulfat. Filtrering og fordampning ga 11,74 g av en blekt gul olje som besto av 5-
10 (2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-klorbenzaldehyd, som hadde følgende MNR, IR og MS:

NMR: (CCl₄) 6,87-7,60 δ (multiplett, 6H), 10,37 δ (singlett, 1H).

IR: 1695, 1605, 1590, 1500, 1415, 1320 cm⁻¹.

15 MS: Molekylært ion ved m/e 334.

c. Fremstilling av 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-klorbenzaldoksim.

20 En 100 ml kolbe ble tilsatt 3,34 g (0,01 mol) av det fremstilte 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-klorbenzaldehyd, 20 ml tetrahydrofuran og 12 ml absolutt etanol. Opp-løsningen ble så tilsatt 0,83 g (0,012 mol) hydroksylaminhydroklorid i 10 ml vann og deretter 0,6 g (0,015 mol)
25 NaOH i 5 ml vann. Etter omrøring ved romtemperatur i ca. 18 timer ble oppløsningen renset for organiske oppløsningsmidler, og den vandige rest oppløst i en blanding av vann og CHCl₃. Det organiske lag ble utskilt, vasket med mettet natriumkloridoppløsning og så tørket over vannfritt
30 magnesiumsulfat.

Filtrering og fordampning ga 3,01 g av et beige fast stoff. Dette ble omkrystallisert i 40 ml heksan, hvorved man fikk 1,24 g av beige krystaller som besto av 5-(2-klor-4-tri-
35 fluormetylfenoksy)-2-klorbenzaldoksim (anti og syn), smeltepunkt 109-112°C. Det hadde følgende NMR og IR:

NMR: (CCl₄) 6,83-7,70 δ (multiplett, 6H), 8,45 δ

(singlett, 1H), 8,79 δ (singlett, 1H).
IR: 3340-3110, 1605, 1590, 1570, 1485, 1400,
1320 cm^{-1} .

5 d. Fremstilling av 5-(2-klor-4-trifluormetylfen-
oksy)-2-klor-benzaldoksim-O-(eddiksyre, metyl-
ester.

En 25 ml kolbe ble rensset med tørr nitrogen og så tilsatt
10 0,09 g (0,0037 mol) natrium og 5 ml tørr metanol. Da alt
natrium hadde reagert, tilsatte man 1,24 g (0,00355 mol)
5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-klorbenzaldoksim i
4 ml metanol. Etter omrøring i 15 minutter tilsatte man
0,57 g (0,0037 mol) metylbromacetat og oppløsningen ble
15 omrørt over natten under tørr nitrogen og ved romtempera-
tur.

Oppløsningsmidlet ble så fjernet i vakuum, resten oppløst
i CHCl_3 og ekstrahert med vann og en mettet natriumkloridopp-
20 løsning og så tørket over vannfritt magnesiumsulfat. Filt-
rering og fordampning av oppløsningsmidlet ga 1,53 g av
en blekt gul olje. Denne ble oppløst i 2 ml CHCl_3 og til-
satt toppen av en silisiumdioksydgel-60 kolonne (35 g,
70-230 mesh, aktivitet 2-3) og eluert med kloroform. Elu-
25 eringsmidlet ble oppsamlet i 10 ml fraksjoner og analy-
sert ved hjelp av tynnsjikt-skromatografi. Fordampning
av passende fraksjoner (dvs. første komponent ut av kolon-
nen) ga 1,02 g av en klar, fargeløs olje som besto av 5-
(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-klorbenzaldoksim-O-
30 (eddiksyre, metylester), som hadde følgende spektraldata:

NMR: (CDCl_3) 3,75 δ (singlett, 3H), 4,71 δ (sing-
lett, 2H), multiplett sentrert ved 7,31 δ
(6H), 8,56 δ (singlett, 1H).

IR: 1760, 1740, 1595, 1565, 1500, 1465, 1320
35 cm^{-1} .

MS: Molekylært ion ved m/e 421.

EKSEMPEL IVSyntese av 5-(2-klor-4-trifluormetylphenoksy)-
2-klorbenzaldoksim-O-(2-propionsyre, metylester).

5

En 25 ml kolbe ble rensset med tørr nitrogen og tilsatt 6 ml tørr MeOH og 0,15 g (0,0065 mol) natrium. Etter at alt natrium hadde reagert, tilsatte man 2,09 g (0,006 mol) 5-(2-klor-4-trifluormetylphenoksy)-2-klorbenzaldoksim (fremstilt som i eksempel Ia) i 6 ml MeOH, og blandingen ble
10 rørt i ca. 15 minutter ved romtemperatur.

Den ble så tilsatt 1,12 g (0,0062 mol) etyl-2-brompropionat i en porsjon. Den resulterende oppløsningen ble omrørt
15 ved romtemperatur under tørr nitrogen over natten.

Oppløsningsmidlet ble fjernet i vakuum, og resten oppløst i kloroform og vann, og kloroformlaget ble ekstrahert med en mettet natriumkloridoppløsning og tørket over vannfritt
20 magnesiumsulfat. Filtrering og fordampning av oppløsningsmidlet ga 3,0 g av et råprodukt. Dette ble oppløst i 2 ml kloroform og tilsatt toppen av en silisiumdioksydgelokolonne 60 (våtpakket med kloroform) (40 g, 70-230 mesh, aktivitet 2-3) og eluert med kloroform. Elueringsmidlet
25 ble oppsamlet i 10 ml fraksjoner og analysert ved hjelp av tynnsjiktskromatografi (TLC). Fordampning av passende fraksjoner (fraksjoner 6-13) ga 1,94 g av en klar, fargeløs olje som besto av 5-(2-klor-4-trifluormetylphenoksy)-2-klorbenzaldoksim-O-(2-propionsyre, metylester) som hadde
30 følgende spektraldata:

NMR (CDCl_3): 1,46 δ (dublett, 3H), 3,67 δ (singlett, 3H), 4,73 δ (kvartett, 1H), 7,18 δ (multiplett, 6H), 8,44 δ (singlett, 1H).

IR: 1760, 1610, 1600, 1565, 1500, 1465, 1320
35 cm^{-1} og

MS: molekylært ion ved m/e 435.

De følgende forbindelser ble fremstilt ved hjelp av de fremgangsmåter som er beskrevet i eksemplene I, II, III og IV:

5

EKSEMPEL V.

5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitroacetofenonoksim-O-(2-propionsyre, metylester) en gul olje som hadde følgende spektraldata:

10

NMR (CDCl_3): 1,29 δ og 1,51 δ (2 dubletter, 3H), 2,25 δ (singlett, 3H), 3,69 δ og 3,73 δ (2 singletter, 3H), 4,64 δ og 4,80 δ (2 kvartetter, 1H), 7,0-8,25 δ (multipletter, 6H).

IR: 1705, 1575, 1525, 1315 cm^{-1} og

15

MS: molekylært ion ved m/e 460.

EKSEMPEL VI.

20

5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitroacetofenonoksim-O-eddiksyre, en gul olje fremstilt ved å forsåpe metylesteren, og forbindelsen hadde følgende spektraldata:

NMR (CDCl_3): 2,19 δ (singlett, 3H), 4,50 δ og 4,71 δ (singletter, 2H), 6,93 - 8,24 δ (multiplett, 6H), 10,92 δ (singlett, 1H) og

25

IR: 3000-3400 (bred), 1730, 1575, 1525, 1315 cm^{-1}

EKSEMPEL VII.

30

5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitrobenzaldoksim, et viskøst semifast stoff med følgende spektraldata:

NMR (CDCl_3): 6,93 - 8,13 δ (multiplett, 6H), 8,13 δ (singlett, 1H), 9,49 δ (bred singlett, 1H),

35

IR: 3310 (bred, 1605, 1570, 1520, 1490, 1400, 1315 cm^{-1})

MS: Molekylært ion ved m/e 360.

EKSEMPEL VIII.

5-(2-klor-4-trifluormetylphenoksy)-2-nitrobenzaldoksim-O-(eddiksyre, metylester), som ble omkrystallisert fra MeOH, og var et blekt fult fast stoff med smeltepunkt 72-76° og med følgende spektraldata:

NMR (CDCl₃): 3,76 (singlett, 3H), 4,72 (singlett, 2H), 6,93 - 7,79 (multiplett, 5H), 8,13 (dublett, 1H), 8,78 (singlett, 1H).
IR: 1755, 1600, 1565, 1515, 1315 cm⁻¹ og
MS: molekylært ion ved m/e 432.

EKSEMPEL IX.

5-(2-klor-4-trifluormetylphenoksy)-2-nitrobenzaldoksim-O-(2-propionsyre, metylester), en blekgul væske med følgende spektraldata:

NMR (CDCl₃): 1,52 (dublett, 3H), 3,72 (singlett, 3H), 4,84 (kvartett, 1H), multiplett sentrert ved 7,35 (5H), 8,12 (dublett, 1H), 8,75 (singlett, 1H).
IR: 1705, 1605, 1565, 1520, 1315 cm⁻¹.
MS: Molekylært ion ved m/e 446.

EKSEMPEL X.

5-(2-klor-4-trifluormetylphenoksy)-2-nitrobenzaldoksim-O-(eddiksyre, isopropylester), et gult, krystallinsk faststoff med følgende spektraldata:

NMR (CDCl₃): 1,23 (dublett, 6H), 4,63 (singlett, 2H), 5,06 (heptett, 1H), multiplett sentrert ved 7,33 (5H), 8,09 (dublett, 1H), 8,63 (singlett, 1H).
IR: 2980, 2940, 1750, 1605, 1570, 1520, 1315 cm⁻¹ og
MS: Molekylært ion ved m/e 460.

Anvendelse av sammensetningene mot ugress.

De foreliggende forbindelser er spesielt verdifulle for bekjempelse av ugress både før og etter spiring, etter-
5 som de er toksiske overfor mange arter og grupper av ugress og er relativt ikke-toksiske når det gjelder mange dyrkede planter. Den nøyaktige mengde som er nødvendig av eller flere av de forbindelser som er beskrevet her, vil
10 være avhengig av faktorer såsom ugressets evne til å motstå ugressmidler, været, type av jordsmonn, metode for påføring av foreliggende forbindelser, type av dyrkede planter i området og lignende. Mens således anvendelsen av bare ca. 0,11 kg aktiv forbindelse pr. hektar kan være tilstrekkelig for å få en god bekjempelse av en lett infestering av ugress
15 som gror under ikke-optimale betingelser, så kan det være nødvendig med opptil 2,2 kg av den aktive forbindelse pr. hektar for å få en god bekjempelse av en sterk infestering av flerårig ugress som gror under gunstige betingelser. De foretrukne forbindelser som er nevnt her, vil vanligvis
20 bli brukt i lavere mengder såsom 0,11 til 11 kg pr. hektar, de mindre foretrukne men dog brukbare forbindelser vil vanligvis anvendes i større mengder, dvs. fra 11 til 22 kg. pr. hektar, og de forbindelser som er intermediære mellom de mest foretrukne og de brukbare forbindelser som
25 sådan, vil vanligvis brukes i mengder på 5,5 til 16,5 kg pr. hektar.

a. Eksempler på ugress som kan bekjempes med de forbindelser som er beskrevet her.

30

Ugress er uønskede planter som gror hvor de ikke er ønsket, og de aller fleste er dicotyledoner. Mange av de mest kjente ugress kan bekjempes ved hjelp av de sammensetninger som er angitt her, når de sistnevnte brukes i herbicid-
35 effektive mengder. Nomenklaturen i den etterfølgende liste er etter Johannes Lid, Norsk og Svensk Flora. I de tilfeller hvor ugresset ikke har norsk navn, er bare det latinske nevnt.

- Aster spp., f.eks.
Aster spinosus Benth.
Aster simplex Willd.
Aster parryi Gray
- 5 Hordeum leporinum Link
Galium spp., f.eks.
Galium aparine L. klengemaure
Galium asprellum Michx.
Galium verum L. gulmaure
- 10 Cynodon dactylon (L.) Pers.
Convolvulus arvensis L. åkervindel
Convolvulus sepium L. strandvindel
Fagopyrum tataricum (L.) Gaertn. bokhvete
Scirpus spp., f.eks.
- 15 Scirpus atrovirens Willd.
Scirpus fluviatilis (torr.) Gray
Arctium spp., f.eks.
Arctium minus (Hill) Bernh. småborre
Mollugo verticillata L.
- 20 Daucus carota L. gulrot, vill
Silene cserei Baumg.
Silene cucubalus Wibel
Lychnis flos cuculi L. hanekam
Lychnis dioica L.
- 25 Typha spp., f.eks.
Typha latifolia L. bredt dunkjevle
Anthemis spp., f.eks.
Anthemis arvensis L. hvit gåseblom
Bromus spp., f.eks.
- 30 Bromus secalinus L. rugfaks
Bromus tectorum L. takfaks
Stellaria media (L.) Cyrillo vassarve
Cerastium spp., f.eks.
Cerastium vulgatum L.
- 35 Agrostemma githago L. klinte
Saponaria vaccaria L. såpeurt
Lychnis alba Mill.

- Croton spp., f.eks.
Croton gladiolus L.
Cuphea petiolata (L.) Kochne
Cuphea carthagenensis (Jacq.) McBride
5 Taraxacum spp., f.eks.
Taraxacum officinale Weber løvetann
Rumex spp., f.eks.
Rumex crispus L. krushøymol
Rumex acetosa L. engsyre
10 Cuscuta spp., f.eks.
Cuscuta indecora Choisy
Cuscuta planiflora Tenore
Eupatorium capillifolium (Lam.)
Heteranthera limosa (sw.) Willd.
15 Krigia virginica (L.) Willd.
Emex australis Steinh.
Emex spinosa Campd.
Pyrrhopappus carolinianus (Walt.) D.C:
Fumaria officinalis L. jordrøyk
20 Elusine indica (L.) Gaertn.
Lithospermum spp., f.eks.
Lithospermum officinale L.
Senecio spp., f.eks.
Senecio vulgaris L. åkersvineblomst
25 Galeopsis tetrahit L. kvassdå
Solanum spp., f.eks.
Solanum carolinense L.
Equisetum spp. f.eks.
Equisetum arvense L. engsnelle
30 Cynoglossum officinale L. hundetunge
Vernonia spp. f.eks.
Vernonia altissima Nutt.
Centaurea spp., f.eks.
Centaurea repens L.
35 Centaurea maculosa Lam.
Scleranthus annuus L. ettårig knavel
Polygonum, spp., f.eks.,

149587

20

- Polygonum aviculare L. tungras
Polygonum convolvulus L. vindelslirekna
Polygonum pensylvanicum L.
Kochia scopria (L.) Schrad.
5 Modiola caroliniana (L.) G. Don
Malva spp., f.eks.
Malva neglecta Wallr.
Hibiscus trionum L.
Medicago lupulina L.
10 Panicum obtusum H.B.K.
Asclepias spp., f.eks.
Asclepias syriaca L.
Asclepias verticillata L.
Sarcostemma cyanchoides Dcne.
15 Ampelamus albidus (Nutt.) Britt.
Verbascum spp., f.eks.
Verbascum thapsus L. filtkongslys
Najas spp., f.eks.
Najas marina L.
20 Cyperus strigosus L.
Cyperus rotundus L.
Cyperus esculentus L.
Panicum spp., f.eks.
Panicum dichotomiflorum Michx.
25 Panicum texanum Buckl.
Thlaspi arvense L. pengeurt
Thlaspi perfoliatum L.
Potamogeton spp., f.eks.
Potamogeton nodosus Poir.
30 Portulaca oleracea L.
Richaardia scabra L.
Agropyron repens (L.) Beauv. kveke
Ambrosia spp., f.eks.
Ambrosia artemisiifolia L.
35 Ambrosia trifida L.
Ambrosia psilostachya D.C.
Echinochloa colonum (L.) Link

- Oryza sativa L. ris
Lolium multiflorum Lam raigress
Sesbania vesicaria (Jacw.) Ell.
Sesbania exaltata (Raf.) Cory
5 Cassia obtusifolia L.
Leptochloa uninervia (presl) Hitchc.
& Chase
Leptochloa filiformis (lam.) Beauv.
Euphorbia spp., f.eks.
10 Euphorbia cyparissias L.
Euphorbia supina Raf.'
Euphorbia maculata L.
Panicum virgatum L.
Spergula arvensis L. åkerbendel
15 Cnicus benedictus L.
Echium vulgare L. ormehode
Cirsium spp., f.eks.
Cirsium vulgare (savi)
Tenore veitistel
20 Cirsium arvense (L.) Scop. åkertistel
Carduus nutans L.
Salsola kali L. var. tenuifolia tausch
Linaria spp., f.eks.
Linaria vulgaris Hill torskemunn
25 Hydrochloa caroliniensis Beauv.
Barbarea verna (mill.) Aschers
Panicum capillare L.
Achillea millefolium L. ryllik
Achillea lanulosa Nutt.
30 Forbindelser ifølge foreliggende oppfinnelse, da spesielt
de foretrukne forbindelser, f.eks. 5-(2-klor-4-trifluor-
metylfenoksy)-2-klorbenzaldoksim-O-(2-propionsyre, metyl-
ester) er når de blir påført før spiring i mengder på så
35 lite som 1,1 kg pr. hektar eller mindre, meget effektive
mot ugress fra følgende slekter: Sida, Datura, Brassica,
Setaria, Sorghum, Sesbania, Abutilon, Ipomoea, Avena og
Echinochloa.

Forbindelser ifølge foreliggende oppfinnelse, da spesielt de foretrukne forbindelser, f.eks. 5-(2-klor-4-trifluormetyl-fenoksy)-2-klorbenzaldoksim-O-(2-propionsyre, metylester), er når de blir påført etter spiring i mengder på så lite som 1,1 kg pr. hektar, meget effektive mot følgende ugressarter: Sida spinosa (L), Datura stramonium (L), Brassica kabera (D.C), Setaria glauca (L), Digitaria sanguinalis (L), Sorghum halepense (L), Sesbania spp., (L), Abutilon theophrasti (L), Ipomoea pyrpyrea (L) Roth, Avena fatua (L) (floghavre), Echinochloa crusgalli (L) og Gossypium hirsutum (L).

Forbindelser ifølge foreliggende oppfinnelse, da spesielt de foretrukne forbindelser, såsom 5-(2-klor-4-trifluormetyl-fenoksy)-2-(klorbenzaldoksim-O-(2-propionsyre, metylester). er sikre overfor dyrkede planter, såsom mais, hvete og ris, når de blir brukt før spiring i mengder på 1,1 kg pr. hektar eller mindre. Andre forbindelser er også sikre overfor soyabønner.

Forbindelser ifølge foreliggende oppfinnelse, da spesielt de foretrukne forbindelser, såsom 5-(2-klor-4-trifluormetyl-fenoksy)-2-nitroacetofenonoksim-O-eddiksyre, er når de blir påført etter spiring i mengder på så lite som 0,55 kg pr. hektar, meget effektive mot ugress fra følgende slekter: Sida, Datura, Brassica, Setaria, Digitaria, Sorghum, Sesbania, Abutilon, Ipomoea, Avena og Echinochloa.

Forbindelser ifølge foreliggende oppfinnelse, da spesielt de foretrukne forbindelser, såsom 5-(2-klor-4-trifluormetyl-fenoksy)-2-nitroacetofenonoksim-O-eddiksyre, er når de blir anvendt etter spiring i mengder på så lite som 0,55 kg pr. hektar, meget effektive mot følgende ugressarter: Sida spinosa (L), Datura stramonium (L), Brassica kabera (D.C), setaria glauca (L), Digitaria sanguinalis (L), Sorghum halepense (L), Sesbania spp. (L), Abutilon theophrasti (L), Ipomoea pyrpyrea (L) Roth, Avena fatua (L)

(floghavre), Echinochloa crusgalli (L) og Gossypium hirsutum (L).

5 Forbindelser ifølge oppfinnelsen, da spesielt de foretrukne forbindelser såsom 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitroacetofenonoksim-O-eddiksyre, kan brukes uten fare på dyrkede planter som bomull, mais og soyabønne når midlet brukes i mengder før spiring på ca. 0,5 kg pr. hektar.

10 Andre forbindelser som er beskrevet her, kan brukes uten risiko i forbindelse med hvete og ris, så vel som mais og bomull.

b. Beskrivelse av fremgangsmåter for bekjempelse av ugress.

15

Fremgangsmåten for å bekjempe ugress består av at man bringer disse i kontakt med en herbicid effektiv mengde av en sammensetning med formel I. Med begrepet "bringer ugresset i kontakt med" forstås enhver fremgangsmåte for å frembringe en kontakt mellom ugressene både før spiring og etter spiring, dvs. at man kan påføre granulater av forbindelsen på jordsmonnet før spiringen, eller man kan påsprøyte en oppløsning av en eller flere forbindelser, eller bruke enhver annen kjent fremgangsmåte hvor ugresset, enten før de spirer eller etter, eller begge deler, fortrinnsvis etter spiring, blir bragt i kontakt med en eller flere forbindelser med formel I. Med begrepet "herbicid effektiv mengde", forstås den mengde som er nødvendig under de herskende betingelser til at man får en effektiv bekjempelse, dvs. at ugresset enten blir sterkt skadet slik at det ikke er i stand til å spire og vokse videre, eller blir drept som sådant. Med begrepet "en sikker mengde" forstås den mengde som under de herskende betingelser ikke gir noen vesentlig skade på dyrkede planter.

35

c. Andre anvendelser.

- Forbindelser ifølge foreliggende oppfinnelse kan også brukes som et tørkemiddel, middel for å fjerne blader, og som vekstregulerende middel, såsom uttørking av potetgress, fjerning av blader på bomull såvel som et middel for å
- 5 få en oppbrekking av kapslene på bomullsbusker, foruten som et vekstregulerende middel for å bekjempe buskvekst.

d. Generell påføring av forbindelsene.

- 10 For praktisk anvendelse som herbicider eller for annen pesticid anvendelse, kan forbindelser ifølge foreliggende oppfinnelse opparbeides i herbicide og/eller pesticide sammensetninger som innbefatter toksisk mengde av en eller flere av de forbindelser som er nevnt her. Slike sammensetninger
- 15 gjør det mulig å påføre eller å anvende den aktive forbindelse på et passende sted i en passende mengde. Slike sammensetninger kan være faste stoffer som støv, granulater eller fuktbare pulvere eller kan være i form av væsker såsom oppløsninger, aerosoler eller amulgerbare
- 20 konsentrater.

- F.eks. kan et støvpreparat fremstilles ved å male og blande den aktive forbindelse med en fast, inert bærer, såsom talkum, leire, silisiumdioksyd, pyrofyllit o.l. Granulære
- 25 sammensetninger kan fremstilles ved å impregnere forbindelsen, vanligvis oppøst i et egnet oppløsningsmiddel, på og inn i granulerte bærere, såsom attapulgit eller vermiculit, vanligvis med en partikkelstørrelse varierende fra 0,3 til 1,5 mm. Fuktbare pulvere som kan dispergeres
- 30 i vann eller olje til enhver ønsket konsentrasjon av den aktive forbindelsen, kan fremstilles ved å inkorporere fuktemidler i konsentrerte støvpreparater.

- I visse tilfeller er de aktive forbindelser tilstrekkelig
- 35 oppløselige i vanlige organiske oppløsningsmidler såsom parafin eller xylen, slik at de direkte kan brukes som oppløsninger. Ofte kan oppløsninger av herbicider disper-

geres under overatmosfæriske trykk i form av aerosoler.

De foretrukne flytende herbicide sammensetninger er imidlertid emulgerbare konsentrater som innbefatter en aktiv forbindelse ifølge foreliggende oppfinnelse, dog en inert bærer, såsom et oppløsningsmiddel samt et emulgeringsmiddel.

Slike emulgerbare konsentrater kan fortynnes med vann og/ eller olje til enhver ønsket konsentrasjon av den aktive forbindelse for derved å kunne brukes som påsprøytingsmidler der dette er ønskelig. Emulgeringsmidler som vanligvis brukes i denne sammenheng er ikke-ioniske eller blandinger av ikke-ioniske og anioniske overflateaktive midler. Med en bruk av enkelte typer emulgerbare systemer, kan man fremstille en omvendt emulsjon (vann i olje) som så kan brukes direkte på det sted hvor det er ønskelig å bekjempe ugresset.

Et typisk herbicid preparat eller sammensetning ifølge foreliggende oppfinnelse er illustrert ved hjelp av det følgende eksempel hvor mengdene er i vektdeeler.

EKSEMPEL XI.

Fremstilling av et støvpreparat

25	1	Produkt fra eksempel I	10
		Pulverisert talkum	90

De ovennevnte ingredienser blandes i en mekanisk blander inntil man får et homogent, frittflytende støv av den for-
ønskede partikkelstørrelse. Støvet er godt egnet for direkte anvendelse på det sted hvor man ønsker å bekjempe ugresset.

d. Bruken av forbindelser alene eller i blandinger.

35 Skjønt alle de forbindelser som her er beskrevet og representert ved formel I er angitt som herbicider, så er det enkelte av nevnte forbindelser som er bedre enn andre, og følgelig

er foretrukket når det gjelder bekjempelse av ugress. Generelt kan alle de her beskrevne forbindelser enten brukes alene eller i blandinger. Når de brukes i blandinger, kan mengdeforholdet mellom en forbindelse og en annen
5 variere fra 0,01 til 100. Mengden som anvendes kan variere fra 0,1 til 2 kg pr. hektar avhengig av miljøbetingelser.

e. Fremgangsmåte for anvendelse av forbindelser
10 ifølge ifølge foreliggende oppfinnelse.

Forbindelser ifølge foreliggende oppfinnelse anvendes som herbicider på enhver velkjent måte. En fremgangsmåte for bekjempelse av ugress innbefatter som kjent at man bringer det sted hvor ugresset finnes i kontakt med en herbicid
15 sammensetning eller preparat som innbefatter et inert for-
tynningsmiddel og en eller flere forbindelser ifølge fore-
liggende oppfinnelse som vesentlig aktiv ingrediens, og i slike mengder at man får en herbicid toksisk blanding. Konsentrasjonen av de nye forbindelser i de herbicide
20 sammensetninger vil være sterkt varierende avhengig av preparatet og det formål man ønsker å anvende preparatet for. Dog generelt vil preparatet innbefatte fra 0,05 til 95 vekt-% av de aktive forbindelser ifølge oppfinnelsen. I en foretrukken utførelse av oppfinnelsen, vil det herbi-
25 cide preparat innbefatte fra 5 til 75 vekt-% av den aktive forbindelsen. Preparatene kan videre innbefatte andre pesticider såsom insekticider, middel mot nematoder, sopp o.l., foruten stabilisatorer, deaktivatorer, festemidler, gjødningsstoffer, aktivatorer, synergistiske forbindelser
30 o.l.

Forbindelser ifølge foreliggende oppfinnelse kan også brukes når de kombineres med andre herbicider og/eller bladfjer-
nende midler, uttrøkende midler, veksthemmere o.l. i de
35 herbicide sammensetninger som er beskrevet ovenfor. Disse andre forbindelsene kan utgjør fra 5 til 95 vekt-% av de aktive ingredienser i det herbicide preparat. Bruken av

kombinasjoner ifølge foreliggende oppfinnelse gir herbicide preparater som er meget effektive for bekjempelse av ugress og man oppnår ofte resultater som ikke er mulig å oppnå med separate preparater av de individuelle herbicider.

f. Eksempler på andre pesticider og herbicider for kombinasjonsbruk.

Andre herbicider, bladfjerningsmidler, uttørkningsmidler, uttørkningsmidler og planteveksthemmere som foreliggende forbindelser kan brukes sammen med, innbefatter bl.a. følgende: klorfenoksy-herbicider såsom 2,4-D, 2,4,5-T, MCPA, MCPB, 4-(2,4DB), 2,4-DEB, 4-CPB, 4-CPA, 4-CPP, 2,4,6-TB, 2,4,5-TES, 3,4-DA, silvex o.l. karbamat-herbicider såsom IPC, CIPC, swep, barban, BCPC, CEPC, CPPC o.l., tiokarbat og ditokarbat-herbicider såsom CDEC, metamnatrium EPTC, diallat, PEBC, pebulat, vernolat o.l., substituerte urea-herbicider såsom norea, siduron, dikloroal.urea, klorxuron, cycluron, fenuron, monuron, monuron TCA, diuron, linuron, monolinuron, neburon, buturon, trimeturon o.l., symmetriske triazin-herbicider såsom simazin-klorazin, desmetryn, norazin, ipazin, prometryn, atrazin, trietazin, simeton, prometon, propazin, ametryn o.l., kloracetamid-herbicider såsom α -klor-N,N-dimetylacetamid, CDEA, CDAA, α -klor-N-isopropylacetamid, 2-klor-N-isopropylacetanilid, 4-(kloracetyl)morfolin, 1-(kloracetyl)piperidin o.l., klorinerte alifatiske syre-herbicider såsom TCA, dalapon, 2,3-diklorpropionsyre, 2,2,3-TPA o.l., klorinert benzosyre og fenyleddiksyre-herbicider såsom 2,3,6-TBA, 2,3,5,6-TBA, dicamba, tricamba, amiben, fenac, PBA, 2-metoksy-3,5-diklorfenyleddiksyre, 3-metoksy-2,6-diklorfenyleddiksyre, 2-metoksy-3,5,6-triklorfenyleddiksyre, 2,5-diklor-3-nitrobenzosyre, dual, metribuzin o.l., og slike forbindelser som aminotriazol, maleinsyrehydrazid, fenylkvikksølvacetat, endothall, biuret, teknisk klordan, dimetyl-2,3,5,6-tetra-kloortereftalat, diquat, erbon, DNC, DNBP, dichlobenil, DPA, difenamid, dipropalin, trifluralin, solan, dicryl,

merphos, DMPA, DSMA, MSMA, kaliumazid, acrolein, benefin, bensulfid, MAS, bromacil, 2-(3,4-diklorfenyl)-4-metyl-1,2,4-oksadiazolidin-3,5-dion, bromoksynil, cacodylinsyre, CMA, CPMF, cypromid, DCB, DCPA, dichlone, diferatril, DMTT, DNAP, EXD, ioksynil, isocil, kaliumcyanat, MAA, MAMA, MCPES, MCPP, MH, molinat, NPA, paraquat, PCP, picloram, DPA, PCA, pyriklor, sesone, terbacil, terbutol, TCBA, LASSO, planavin, natriumtetraborat, kalsiumcyanamid, DEF, etylxantogendisulfid, sindon, sindon B, propanil og lignende. Slike herbicider kan også brukes med sammensetninger ifølge foreliggende oppfinnelse i form av sine salter, estere, amider og andre derivater når slike kan fremstilles av de foreliggende forbindelser.

15 g. Eksempler på herbicid bekjempelse.

De følgende eksempler illustrerer hvorledes forbindelser ifølge foreliggende oppfinnelse brukes for bekjempelse av ugress. Prøvene ble utført i et laboratorium under laboratoriebetingelser ifølge vanlig standard herbicid prøveteknikk for bekjempelse av ugress både før og etter spiring. Plantene ble observert i en rekke døgn etter behandlingen, og man noterte observasjonene for å bestemme hvorvidt ugresset var bekjempet, om det var sterkt skadet eller at plantene ikke lenger utviklet seg eller ble helt drept.

EKSEMPEL XII.

30 Når 5-(2-klor-4-trifluormetylphenoksy)-2-nitroacetofenonoksim-O-(eddisyre, metylester) fra eksempel I ble anvendt før spiring i en mengde på 2 kg pr. hektar på følgende ugress: Sida spinosa (L), Datura stramonium (L), Brassica kaber (L), Setaria glauca (L), Digitaria sanguinalis (L), 35 Sorghum halepense (L), Sesbania spp., Abutilon theophrasti (L), Ipomoea purpurea (L) Roth og echinochloa crusgalli (L), så ble de alle regulert og bekjempet.

EKSEMPEL XIII.

Når 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitro-acetofenon-
oksim-O-(eddiksyre, metylester) fra eksempel I ble brukt
etter spiring i en mengde på 2 kg pr. hektar på følgende
ugress: Sida spinosa (L), Datura stramonium, Brassica kaber,
Setaria glauca (L), Gossypium hirsutum, Sesbania spp.,
Abutilon theophrasti, Ipomoea purpurea (L) Roth, Sorghum
halepense, Avena fatua (L), og Echinochloa crusgalli (L)
så ble de alle bekjempet og regulert i løpet av 21 døgn.

EKSEMPEL XIV.

Når forbindelsen 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-klor-
benzaldoksim-O-(eddiksyre, metylester) fra eksempel III
ble brukt før spiring i en mengde på 11,1 kg pr. hektar
mot følgende ugress: Sida spinosa (L), Datura stramonium
(L), Brassica kaber (D.C), Setaria glauca (L), Digitaria
sanguinalis (L), Sorghum halepense (L), Sesbania spp.
(L), Abutilon theophrasti (L), Ipomoea purpurea (L) Roth,
og Echinochloa crusgalli (L), så ble de alle sterkt skadet
og mange ble drept etter 23 dager.

EKSEMPEL XV.

Når forbindelsen 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-klor-
benzaldoksim-O-(eddiksyre, metylester) fra eksempel III
ble brukt etter spiring i en mengde på 1,1 kg pr. hektar
mot følgende ugress: Sida spinosa (L), Datura stramonium
(L), Brassica kaber (D.C), Setaria glauca (L), Sorghum
halepense (L), Sesbania spp. (L), Abutilon theophrasti
(L), Ipomoea pyrpyrea (L) Roth og Gossypium hirsutum (L)
(bomull, som et ugress), så ble de alle sterkt skadet og
mange var drept etter 22 dager.

EKSEMPEL XVI.

Når forbindelsen 5-(2-klor-4-trifluormetyl-fenoksy)-2-klor-

benzaldoksim-O-(2-propionsyre, metylester) fra eksempel IV ble anvendt før spiring i en mengde på 4,4 kg pr. hektar mot følgende ugress: Sida spinosa (L), Datura stramonium (L), Brassica kaber (D.C), Setaria glauca (L), Digitaria sanguinalis (L), sesbania spp. (L), Abutilon theophrasti (L) og Ipomoea purpurea (L) Roth, så ble alle ugressene sterkt skadet og mange var drept etter 22 døgn, og man kunne uten problemer dyrke mais, hvete og ris på området.

10

EKSEMPEL XVII.

Når forbindelsen 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-klor-benzaldoksim-O-(2-propionsyre, metylester) fra eksempel IV ble brukt etter spiring i en mengde på 1,1 kg pr. hektar mot ugressene: Sida spinosa (L), Datura stramonium (L), Setaria glauca (L), Ipomoea pyrpyrea (L) Roth, Avena fatua (L), Echinochloa crusgalli (L) og Gossypium hirsutum (L) (bomull, som et ugress), så ble de alle sterkt skadet og mange var drept etter 22 døgn, og området kunne uten problemer brukes for mais, hvete og ris.

20

EKSEMPEL XVIII.

Når forbindelsen 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitro-acetofenon-O-(2-propionsyre, metylester) fra eksempel V ble anvendt før spiring i en mengde på 2,2 kg pr. hektar mot følgende ugress: Sida spinosa (L), Datura stramonium (L), Brassica kaber (D.C), Setaria glauca (L), digitaria sanguinalis (L), Sorghum halepense (L), Sesbania spp. (L), Abutilon theophrasti (L), Ipomoea pyrpyrea (L) Roth, Avena fatus (L) og Echinochloa crusgalli (L), så ble alle ugressene sterkt skadet og mange var drept etter 20 døgn.

30

EKSEMPEL XIX.

35

Når forbindelsen 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitroacetofenon-O-(2-propionsyre, metylester) fra eksempel V ble anvendt etter spiring i en mengde på 2,2 kg pr. hektar

mot følgende ugress: Sida spinosa (L), Datura stramonium (L), Brassica kaber (D.C.), Setaria glauca (L), Sorghum halepense (L), Sesbania spp. (L), Abutilon theophrasti (L), Ipomoea pyrpyrea (L) roth, avena fatua (L) og Gossypium hirsutum (L) (bomull, som et ugress), så ble de alle sterkt skadet og mange var drept etter 20 døgn.

EKSEMPEL XX.

10 Når forbindelsen 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitriacetofenon-O-eddiksyre fra eksempel VI ble anvendt før spiring i en mengde på 0,55 kg pr. hektar mot følgende ugress: Sida spinoa (L), datura stramonium (L), Brassica kaber (D.C.), Setaria glauca (L), Digitaria sanguinalis (L), sorghum halepense (L), Sesbania spp. (L), Abutilon theophrasti (L), Ipomoea purpurea (L) Roth, Avena fatua (L), og Echinochloa crusgalli (L), så ble de alle sterkt skadet og mange var drept etter 21 dager, og området kunne brukes uten problemer for bomull, soyabønner og mais.

EKSEMPEL XXI.

25 Når forbindelsen 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitroacetofenon-O-eddiksyre fra eksempel VI ble brukt etter spiring i en mengde på 0,55 kr pr. hektar mot følgende ugress: Sida spinosa (L), datura stramonium (L), Brassica kaber (D.C.), Setaria glauca (L), Sesbania spp. (L), Abutilon theophrasti (L), Ipomoea pyrpyrea (L) Roth og Gossypium hirsutum (L) (bomull, som et ugress), så ble de 30 alle sterkt skadet og mange ble drept.

EKSEMPEL XXII.

35 Når forbindelsen 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitrobenzaldoksim-O-(eddiksyre, metylester) fra eksempel VIII ble anvendt før spiring i en mengde på 2,2 kg pr. hektar mot følgende ugress: Sida spinosa (L), Datura

stramonium (L), Brassica kaber (D.C.), Setaria glauca (L),
digitaria sanguinalis (L), Sesbania spp. (L), Abutilon
theophrasti (L) og Ipomoea purpurea (L) Roth, så ble de
5 området kunne trygt brukes for soyabønner, mais og ris.

EKSEMPEL XXIII.

Når forbindelsen 5-(2-klor-4-trifluormetylphenoksy)-2-nitro-
10 benzaldoksim-O-(eddisyre, metylester) fra eksempel VIII
ble anvendt etter spiring i en mengde på 1,1 kg pr. hektar
mot følgende ugress: Sida spinosa (L), Datura stramonium
(L), Brassica kaber (D.C.), Sorghum halepense (L), Sesbania
spp. (L), Abutilon theophrasti (L), Ipomoea purpurea (L)
15 Roth, Echinochloa crusgalli (L) og Gossypium hirsutum (L)
(bomull, som et ugress), så ble alle ugressene sterkt ska-
det og mange var drept etter 27 dager, og området kunne
uten problemer brukes for soyabønner og ris.

20

EKSEMPEL XXIV.

Når forbindelsen 5-(2-klor-4-trifluormetylphenoksy)-2-
nitrobenzaldoksim-O-(2-propionsyre, metylester) fra eksem-
pel IX ble anvendt før spiring i en mengde på 2,2 kg pr.
25 hektar mot følgende ugress: Sida spinosa (L), datura stra-
monium (L), Brassica kaber (D.C.), Setaria glauca (L),
Digitaria sanguinalis (L), Sesbania spp. (L), Abutilon
theophrasti (L) og Ipomoea purpurea (L) roth, så var alle
ugressene sterkt skadet og mange var drept etter 21 døgn,
30 og området kunne brukes for mais og ris.

EKSEMPEL XXV.

Når forbindelsen 5-(2-klor-4-trifluormetylphenoksy)-2-nitro-
35 benzaldoksim-O-(2-propionsyre, metylester) fra eksempel
IX ble brukt etter spiring i en mengde på 0,55 kg pr. hek-
tar mot følgende ugress: Sida spinosa (L), Datura stramo-

nium (L), Brassica kaber (D.C.), Sesbania spp. (L), Abutilon theophrasti (L), Ipomoea purpurea (L) Roth og Gossypium hirsutum (L) (bønull, som et ugress), så ble alle ugressene sterkt skadet og mange var drept etter 22 døgn og området kunne brukes for hvete og ris.

EKSEMPEL XXVI.

Når forbindelsen 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitrobenzaldoksim-O-(eddikeyre, isopropylester) fra eksempel X ble anvendt før spiring i en mengde på 2,2 kg pr. hektar mot følgende ugress: Sida spinosa (L), Datura stramonium (L), Brassica kaber (D.C.), Setaria glauca (L), Digitaria sanguinalis (L), Sesbania spp. (L), Abutilon theophrasti (L) og Ipomoea purpurea (L) Roth, så ble alle ugressene sterkt skadet og mange var drept etter 22 dager.

EKSEMPEL XXVII.

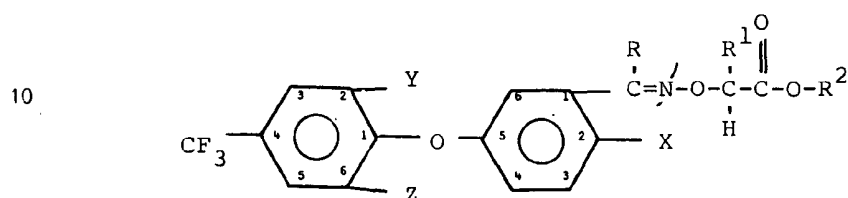
Når forbindelsen 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-2-nitrobenzaldoksim-O-(eddikeyre, isopropylester) fra eksempel X ble anvendt etter spiring i en mengde på 2,2 kg pr. hektar mot følgende ugress: Sida spinosa (L), Datura stramonium (L), Brassica kaber (D.C.), digitaria snaguinalis (L), Sesbania spp. (L), Abutilon theophrasti (L) og Ipomoea purpurea (L) Roth, så ble alle ugressene sterkt skadet og mange ble drept etter 22 dager.

149587

34

P a t e n t k r a v.

1. Kjemisk forbindelse, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den omfattes av den generelle formel I:



- hvor
- 15 X er nitro ($-\text{NO}_2$) eller et halogenatom,
Y er hydrogen eller klor (Cl);
Z er klor når Y er klor eller Z er hydrogen når Y er klor
eller hydrogen;
- 20 R er hydrogen eller en alkylgruppe med opptil tre karbon-
atomer;
 R^1 er hydrogen eller metyl; og
 R^2 er hydrogen, en alkylgruppe med opptil 10 karbonatomer.

2. Forbindelse ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at den er 5-(2-klor-4-trifluormetylfenoksy)-
2-nitroacetofenonoksim-O-(eddiksyre, metyleter).

3. Anvendelse av forbindelsene ifølge krav 1 som
herbicider.

35