



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



- (21) Patentansøgning nr.: 5126/80
- (22) Indleveringsdag: 02 dec 1980
- (41) Alm. tilgængelig: 04 jun 1981
- (44) Fremlagt: 10 dec 1990
- (86) International ansøgning nr.: -
- (30) Prioritet: 03 dec 1979 DE 2948535

- (51) Int.Cl.⁵ C 07 D 471/04
C 07 D 487/04
A 01 N 25/32
// (C 07 D 471/04,
C 07 D 233:00,
C 07 D 239:00,
C 07 D 243:00,
C 07 D 221:00)
(C 07 D 487/04,
C 07 D 233:00,
C 07 D 239:00,
C 07 D 243:00,
C 07 D 209:00)

- (71) Ansøger: *BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38; 6700 Ludwigshafen, DE
- (72) Opfinder: Wolfgang *Rohr; DE, Hanspeter *Hansen; DE, Peter *Plath; DE, Bruno *Wuerzer; DE

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

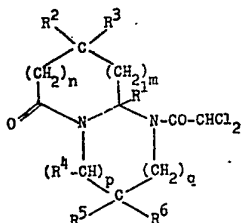
(54) Dichloracetamider, fremgangsmåde til fremstilling heraf samt anvendelse af disse forbindelser som herbicide midler

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

Dichloracetamiderne har formel (I)

5126-80



(I),

hvor
 R^1 er hydrogen, methyl eller ethyl,
 R^2 og R^3 er hydrogen, methyl eller methoxy,
 R^4 er hydrogen eller methyl og
 R^5 og R^6 er hydrogen eller metnyl, og

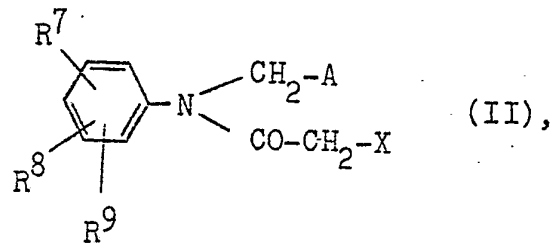
m er 0 eller 1, n er 1 eller 2, p er 0, 1 eller 2 og q er 0, 1 eller 2.

Forbindelserne forfølger som antagonistiske midler kulturplanteforlideligheden af herbicide acetanilider. Herbicide midler, der indeholder dichloracetamiderne med formel I i kombination med acetanilider, egner sig til bekæmpelse af uønsket plantevækst i majs- og kornkulturer.

Forbindelserne I kan anvendes for sig, f.eks. til behandling af såsæd, eller sammen med de herbicid aktive forbindelser.

Opfindelsen angår nye dichloracetamider, en fremgangsmåde til fremstilling deraf, herbicide midler, der indeholder acetanilider som herbicide aktive stoffer og disse dichloracetamider som antagonistiske midler, samt en fremgangsmåde til selektiv bekæmpelse af uønsket plantevækst med disse herbicide midler.

Acetanilider med formel II



hvor

- 10 R^7 er hydrogen, en uforgrenet eller forgrenet alkyl- eller alkoxygruppe med indtil 5 carbonatomer,
- R^8 er hydrogen, halogen, en uforgrenet eller forgrenet alkyl- eller alkoxygruppe med indtil 5 carbonatomer,
- R^9 er hydrogen, halogen, en uforgrenet eller forgrenet alkyl- eller alkoxygruppe med indtil 5 carbonatomer,
- 15 R^7 sammen med R^8 er en i ortostillingen tilknyttet, eventuelt med uforgrenede eller forgrenede alkylgrupper med indtil 4 carbonatomer substituerede alkylenkæder med indtil 6 carbonatomer,
- X er chlor eller brom og
- 20 A er en alkoxy- eller en via et ringnitrogenatom bundet azol, der kan være substitueret en eller flere gange med halogen, phenyl, alkyl-, alkoxy-, alkylthio- eller perfluoralkylgrupper med indtil 4 carbonatomer, cyan, carboxy eller alkoxy-carbonyl med indtil 4 carbonatomer i alkoxy-
- 25 gruppen, hvorved A også kan betyde salte af de azoler, der indeholder 2 eller 3 nitrogenatomer, udviser en udmærket herbicid aktivitet, men fører ved anvendelse i kulturer,

såsom majs, eller i andre kulturer fra familien Gramineae til beskadigelser af nytteplanterne (DE-OS 26 48 008, DE-OS 27 44 396).

5 Det er derfor opfindelsens formål at tilvejebringe antagonistiske midler, der kompenserer for denne uforligelighed af de herbicide acetanilider overfor bestemte kulturplanter.

Herbicide midler, der ved siden af herbicide, aktive stoffer indeholder dichloracetamider som antagonistisk virkende forbindelser, er kendt fra DE-OS 22 18 097 og DE-OS 22 45 471. De i DE-OS 22 18 097 beskrevne dichloracetamider anvendes fortrinsvis til antagonisering af uønskede kulturplantebeskadigelser hidrørende fra thiolcarbamat, mens man fra DE-OS 22 45 471 også kender herbicide midler, der indeholder dichloracetamiderne og chloracetaniliderne, f.eks. 2-chlor-2',6'-diethyl-N-butoxymethyl-acetanilid eller 2-chlor-2',6'-diethyl-N-methoxymethyl-acetanilid.

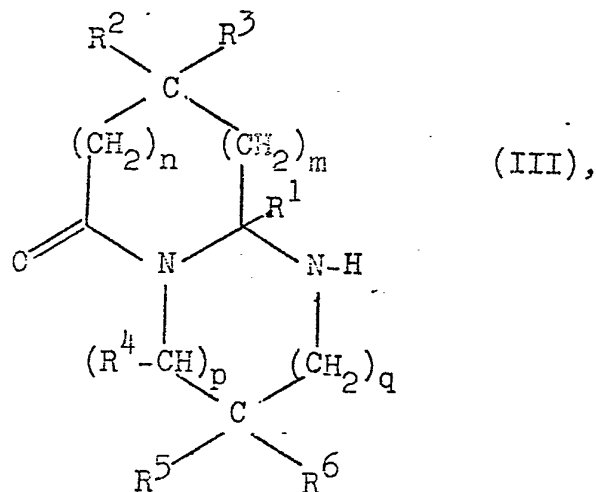
20 Dichloracetamiderne ifølge opfindelsen er ejendommelige ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne, og de egner sig udmærket til forøgelse af kulturplanteforligeligheden af herbicide acetanilider med formel II. Herbicide midler, der indeholder et acetanilid med formel II og et dichloracetamid med formel I, kan både anvendes i majs og i kornkulturer. Der ved bibeholder man den gode herbicide virkning af acetaniliderne, mens man undgår beskadigelser af nytteplanterne.

25 Som antagonistiske midler kommer dichloracetamider af diazabicycloalkaner med formel I i betragtning, ved hvilke R^1 betyder hydrogen, methyl eller ethyl, R^2 og R^3 , der er ens eller forskellige, betyder hydrogen, methyl, eller methoxy, R^4 betyder hydrogen eller methyl og R^5 og R^6 , der er ens eller forskellige, betyder hydrogen eller methyl, og m betyder 0 eller 1, n er 1 eller 2, p er 0, 1 eller 2, og q er 0, 1 eller 2. Fortrinsvis betyder R^1 methyl, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 og R^6 betyder hydrogen, mens m betyder 0 og n, p og q betyder 1.

Eksempler på modgifte med formel I er 4-dichloracetyl-8-oxo-1,4-diaza-bicyclo[3,3,0] octan, 4-dichloracetyl-5-methyl-8-oxo-1,4-diazabicyclo [3.3.0] octan, 4-dichlor-5-ethyl-8-oxo-1,4-diazabicyclo [3.3.0] octan, 5-dichlor-acetyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo [4.3.0] nonan, 5-dichlor-acetyl-6-methyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo [4.3.0] nonan, 5-dichloracetyl-6-ethyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo [4.3.0] nonan, 6-dichloracetyl-7-methyl-10-oxo-1,6-diazabicyclo [5.3.0] -decan, 7-dichloracetyl-2-oxo-1,7-diazabicyclo [4.3.0] -nonan, 7-dichloracetyl-6-methyl-2-oxo-1,7-diazabicyclo [4.3.0] nonan, 7-dichloracetyl-6-methyl-2-oxo-1,7-diazabicyclo [4.4.0] decan, 5-dichloracetyl-3,3,6-trimethyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo [4.3.0] nonan, 5-dichloracetyl-4,4,6-trimethyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo [4.3.0] nonan, 5-dichloracetyl-4,4,6-trimethyl-10-oxo-1,5-diazabicyclo- [4.4.0] decan, 5-dichloracetyl-3,3,6-trimethyl-10-oxo-1,5-diazabicyclo [4.4.0] -decan, 7-dichloracetyl-5-methoxy-6-methyl-2-oxo-1,7-diazabicyclo [4.3.0] nonan, 5-dichlor-acetyl-3,3-dimethyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo [4.3.0] nonan, 5-dichloracetyl-6-methyl-7-methoxy-10-oxo-1,5-diazabicyclo- [4.4.0] -decan. Foretrukne antagonistiske midler er 4-dichloracetyl-5-methyl-8-oxo-1,4-diazabicyclo- [3.3.0] octan, 5-dichloracetyl-6-methyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo- [4.3.0] - nonan og 5-dichloracetyl-3,3,6-trimethyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo [4.3.0] nonan.

Foretrukne forbindelser med formel I er f.eks. 5-dichloracetyl-6-methyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo- [4.3.0] -nonan, 5-dichloracetyl-3,3,6-trimethyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo [4.3.0] nonan og 4-dichloracetyl-5-methyl-8-oxo-1,4-diazabicyclo- [3.3.0] octan.

Dichloracetamider med formel I kan på i og for sig kendt måde fremstilles ved omsætning mellem diazabicycloalkaner med formel III



5 hvori R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , m , n , p og q har de før angivne betydninger, med dichloracetylchlorid. Omsætningen gennemføres i et opløsnings- eller fortyndingsmiddel i nærværelse af et chlorbrintebindende middel ved en temperatur mellem -10 og $+20^\circ$ C. Derved anvendes udgangsstofferne i almindelighed i ækvimolært forhold. Det er dog også muligt at arbejde med et overskud af dichloracetylchlorid.

10 Som fortyndings- eller opløsningsmiddel kommer eventuelt halogenerede carbonhydrider, såsom toluen, xylener, chlorbenzen, dichlormethan, ethylenchlorid, ethere, såsom diethylether, methyl-tert.-butylether, tetrahydrofuran, 1,4-dioxan eller nitriller, såsom acetonitril, i betragtning.

15 Velegnede chlorbrintebindende midler er alkalimetalcarbonater, alkalimetalhydrogencarbonater, alkalimetalhydroxider, trialkylaminer, N,N-dialkylaniliner og pyridinbaser.

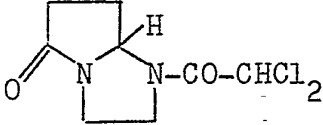
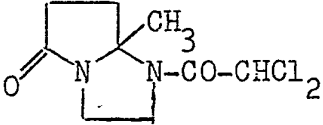
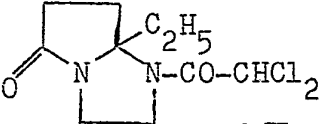
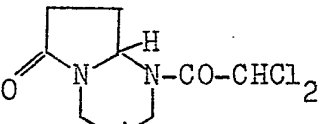
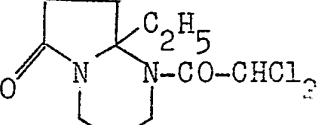
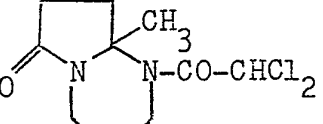
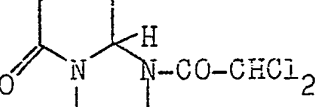
20 Dichloracetamiderne ifølge opfindelsen kan også fremstilles ved omsætning mellem diazabicycloalkaner med formel III og chloralhydrat i nærværelse af et syrebindende middel og katalytiske mængder af cyanid, der f.eks. tilsættes i form af natriumcyanid eller acetoncyanhydrin (DE-OS 28 07 340).

De bicycliske aminer med formel II er delvist kendt fra DE-OS 18 02 468. De lader sig fremstille i henhold til den der beskrevne fremgangsmåde ved omsætning mellem γ -oxo- eller δ -oxo-carboxylsyrer eller disses estere og α, ω -alkylendiaminer. Således kan f.eks. 6-methyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo [4.3.0] nonan fremstilles af lævulinsyreethylester og propylendiamin.

Det følgende eksempel forklarer fremstillingen af de nye dichloracetamider med formel I.

EKSEMPEL

- 10 Til en opløsning af 15,4 g (0,1 mol) 6-methyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo [4.3.0] nonan i 100 ml toluen tilsætter man 10,5 g (0,105 mol) triethylamin. Derpå afkøler man til -10° C og til-drypper ved -10 til -5° C 1,48 g (0,1 mol) dichloracetylchlorid. Efter 4 timers eftererrøring separerer man det udfældede hydro-
15 chlorid af triethylaminen fra. Fra filtratet udskiller man efter afdampningen af toluenet krystaller, der kan omkrystal-liseres af toluen/acetone = 1:3. Man opnår 17,7 g 5-dichlor-acetyl-6-methyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo [4.3.0] nonan med smp. 144 til 147° C.
- 20 Man kan fremstille de i tabellen anførte dichloracetamider på analog måde. Ved forbindelser, der er flydende under normale betingelser, kan en chromatografisk rensning på kiselgel (lø-bemiddel eddikeester eller toluen/acetone (1:3)) være nødven-dig.

Nr.	Formel	Smp. [$^{\circ}$ C]
1		110
2		119-121
3		Olie
4		130
5		olie
6		
7		

Nr.	Formel	Smp. [°C]
8		113-115
9		125
10		151-152
11		162-164
12		
13		
14		olie

Nr.	Formel	Smp. [°C]
15		137-139
16	<p data-bbox="523 801 815 842">(Isomerblanding)</p>	
17		132-133
18	<p data-bbox="549 1335 841 1373">(Isomerblanding)</p>	
19		
20		146

Acetanilider, hvis kulturplanteeforligelighed kan forbedres ved de nye dichloracetamider med formel I, er sådanne med formel II, hvor R^7 betyder hydrogen, alkyl med indtil 5 carbonatomer, såsom methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, sek.-butyl, i-butyl, tert.-butyl, normale og forgrenede pentylder, 5
 5 alkoxy med indtil 5 carbonatomer, såsom methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy, pentyloxy;
 R^8 og R^9 betyder hydrogen, halogen, såsom fluor, chlor, brom eller iod, alkyl med indtil 5 carbonatomer, såsom methyl, 10
 10 ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, sek.butyl, i-butyl, tert. butyl, normale og forgrenede pentylder, alkoxy med indtil 5 carbonatomer, såsom methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy, pentyloxy;
 R^7 sammen med R^8 betyder en i orthostillingen tilknyttet, 15
 15 eventuelt med alkyl med indtil 4 carbonatomer substitueret alkylenkæde med indtil 6 carbonatomer, såsom ethylen, trimethylen, tetramethylen, 1-methyl-trimethylen, 1,1-dimethyl-trimethylen, 1,1-dimethyl-tetramethylen;
 X betyder chlor eller brom, fortrinsvis chlor, og A betyder 20
 20 en via et ring-nitrogenatom bundet azol, såsom pyrrol, pyrazol, imidazol, 1,2,4-triazol, 1,2,3-triazol, tetrazol, der en eller flere gange kan være substitueret med halogen, phenyl, alkyl-, alkoxy-, alkylthio- eller perfluoralkylgrupper med op til 4 carbonatomer, cyan, carboxy eller alkoxy-carbonyl med 25
 25 indtil 4 carbonatomer i alkoxygruppen, eller en alkoxy- eller alkoxyalkylgruppe med indtil 4 carbonatomer, såsom methoxy, ethoxy, methoxymethyl eller 2-methoxyethyl.

Eksempler på substituerede azoler svarende til A er 2,6-dimethyl-
 30 pyrrol, tetramethylpyrrol, 3(5)-methylpyrazol, 4-methyl-pyrazol, 3(5)-ethylpyrazol, 4-ethylpyrazol, 3(5)-isopropyl-pyrazol, 4-isopropylpyrazol, 3,5-dimethylpyrazol, 3,4,5-trimethyl-
 35 pyrazol, 3(5)-phenylpyrazol, 4-phenylpyrazol, 3,5-diphenylpyrazol, 3(5)-phenyl-5(3)-methylpyrazol, 3(5)-chlorpyrazol, 4-chlorpyrazol, 4-brompyrazol, 3,5-dimethyl-4-chlorpyrazol, 3,5-dimethyl-4-brompyrazol, 4-chlor-3(5)-methylpyrazol, 4-methyl-3,5-dichlorpyrazol, 3(5)-methyl-4,5(3)-dichlorpyrazol,

3(5)-chlor-5(3)-methylpyrazol, 4-methoxypyrazol, 3(5)-methyl-5(3)-trifluormethyl-pyrazol, 3(5)-methyl-5(3)-ethoxycarbonyl-pyrazol, 3(5)-methyl-5(3)-methylthio-4-methoxy-carbonylpyrazol, 4-cyano-pyrazol, 4,5-dichlor-imidazol, 2-methyl-4,5-dichlor-5
 5 imidazol, 3(5)-methyl-1,2,4-triazol, 3,5-dimethyl-1,2,4-triazol, 3(5)-chlor-1,2,4-triazol, 3,5-dichlor-1,2,4-triazol, 4(5)-methyl-1,2,3-triazol, 5-methyltetrazol eller 5-chlortetrazol.

Derudover kan gruppen A i det tilfælde, at azolen indeholder 2 eller 3 nitrogenatomer, også være bundet saltagtigt til en
 10 af de sædvanlige stærke uorganiske eller organiske syrer, såsom saltsyre, salpetersyre, svovlsyre, trichloreddikesyre, methansulfonsyre, perfluorhexansulfonsyre eller dodecylbenzen-sulfonsyre.

Man foretrækker acetanilider med formel II, der i 2- og 6-
 15 stilling på phenylringen bærer methyl eller ethyl, og som i 3-stillingen bærer hydrogen eller methyl. X betyder fortrinsvis chlor, mens A især betyder en azolgruppe, såsom pyrazol, 4-methylpyrazol, 4-methoxypyrazol, 3-methyl-pyrazol, 3,5-dimethylpyrazol, 1,2,4-triazol eller 4,5-dichlorimidazol,
 20 ethoxy eller methoxymethyl.

Især indeholder de herbicide midler ifølge opfindelsen følgende acetanilider:

2-chlor-2',6'-dimethyl-N-(pyrazol-1-yl-methyl)-acetanilid,
 2-chlor-2'-methyl-6'-N-(pyrazol-1-yl-methyl)-acetanilid, 2-
 25 chlor-2',6'-dimethyl-N-(4-methyl-pyrazol-1-yl-methyl)-acetanilid, 2-chlor-2'-methyl-6'-ethyl-N-(4-methoxy-pyrazol-1-yl-methyl)-acetanilid, 2-chlor-2',6'-dimethyl-N-(3,5-dimethyl-pyrazol-1-yl-methyl)-acetanilid, 2-chlor-2'-methyl-6'-ethyl-N-(3-methyl-pyrazol-1-yl-methyl)-acetanilid, 2-chlor-2',6'-
 30 dimethyl-N-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-acetanilid, 2-chlor-2',3',6'-trimethyl-N-(pyrazol-1-yl-methyl)-acetanilid, 2-chlor-2'-methyl-6'-ethyl-N-(3,5-dimethyl-pyrazol-1-yl-methyl)-acetanilid, 2-chlor-2',6'-diethyl-N-(3,5-dimethyl-pyrazol-1-yl-methyl)-acetanilid, 2-chlor-2',3'-6'-trimethyl-N-(3,5-di-

methyl-pyrazol-1-yl-methyl)-acetanilid, 2-chlor-2',6'-diethyl-N-(pyrazol-1-yl-methyl)-acetanilid, 2-chlor-2',6'-dimethyl-N-(4,5-dichlorimidazol-1-yl-methyl)-acetanilid, 2-chlor-2'-methyl-6'-ethyl-N-(4,5-dichlorimidazol-1-yl-methyl)-acetanilid, 2-chlor-2',6'-diethyl-N-(4,5-dichlorimidazol-1-yl-methyl)-acetanilid, 2-chlor-2'-methyl-6'-ethyl-N-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-acetanilid, 2-chlor-2',6'-diethyl-N-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-acetanilid, 2-chlor-2',3',6'-trimethyl-N-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-acetanilid, 2-chlor-2',6'-dimethyl-N-(2-methoxy-ethyl)-acetanilid og 2-chlor-2'-methyl-6'-ethyl-N-ethoxymethyl-acetanilid.

Acetaniliderne med formel II og fremstillingen deraf er beskrevet i DE-OS 26 48 008, DE-OS 27 44 396, DE-OS 23 05 495 og US-PS 3 547 620.

Herbicidt aktive stoffer og antagonistisk virkende forbindelser kan indarbejdes i jordbunden fælles eller adskilt, før eller efter såningen. Ved acetaniliderne er den mest almindelige anvendelsesmetode udbringningen på jordoverfladen umiddelbart efter såningen af frøene eller i tiden mellem såning og spiring af de unge planter. Også en behandling under spiringen er mulig. I hvert fald kan det antagonistisk virkende middel udbringes samtidigt med det herbicidt aktive stof. Også en separat udbringning, hvorved antagonistens først og derpå det herbicidt aktive stof eller omvendt udbringes på marken, er mulig, hvis der blot ikke går så lang tid mellem udbringning af begge stoffer, at det herbicidt, aktive stof allerede anretter skade på kulturplanterne. Aktivt stof og antagonist kan herved formuleres som sprøjtemiddel i suspenderbar, emulgerbar eller opløselig form eller som granulater, separat eller fælles. Man kan også tænke sig en behandling af kulturplantefrøene med antagonistens før såningen. Det herbicidt, aktive stof påføres derpå alene på den sædvanlige måde.

For det samme herbicide acetanilid behøver man forskellige mængder af en antagonistisk virkende forbindelse, når acetanilidet anvendes i forskellige kulturer. De mængdeforhold, i hvilke acetanilid og dichloracetamid anvendes, kan varieres indenfor brede områder. De er afhængige af strukturen af acetanilidet, af dichloracetamidet og af den pågældende kultur. Velegnede andelsforhold for herbicidt aktivt stof:antagonistisk virkende forbindelse ligger mellem 1:2 og 1:0,01, fortrinsvis mellem 1:0,25 og 1:0,05 vægtdele.

De nye herbicide midler kan ved siden af acetanilid og dichloracetamid indeholde yderligere herbicide eller vækstregulerende, aktive stoffer af anden kemisk struktur, f.eks. 2-chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin, hvorved den antagonistiske virkning bibeholdes.

Midlerne ifølge opfindelsen eller ved separat udbringning af de herbicidt, aktive stoffer eller modgiften anvendes f.eks. i form af direkte udsprøjtelige opløsninger, pulvere, suspensioner, også højprocentige, vandige, olieagtige eller andre suspensioner, eller dispersioner, emulsioner, oliedispersioner, pastaer, pudringsmidler, udstrøningsmidler eller granulater ved udsprøjtning, tågedannelse, forstøvning, udstrøning eller udhældning. Anvendelsesformerne retter sig helt efter anvendelsesformålene.

Til fremstilling af direkte udsprøjtelige opløsninger, emulsioner, pastaer og oliedispersioner kommer mineraloliefraktioner med middelhøjt til højt kogepunkt, såsom petroleum eller dieselolie, desuden kultjæreolier, såsom olier af vegetabilsk eller animalsk oprindelse, alifatiske, cycliske eller aromatiske carbonhydrider, f.eks. benzen, toluen, xylen, paraffin, tetrahydronaphthalen, alkylerede naphthalener eller disses derivater, f.eks. methanol, ethanol, propanol, butanol, chloroform, tetrachlorkulstof, cyclohexanol, cyclohexanon, chlorbenzen, isophoron, stærkt polære opløsningsmidler, f.eks. dimethylformamid, dimethylsulfoxid, N-methylpyrrolidon, eller vand i betragtning.

Vandige anvendelsesformer kan fremstilles af emulsionskoncentrater, pastaer eller befugtelige pulvere (sprøjtepulvere), oliedispersioner ved tilsætning af vand. Til fremstilling af emulsioner, pastaer eller oliedispersioner kan man i vand homogenisere herbicidt aktivt stof og/eller modgift som sådanne eller opløst i en olie eller et opløsningsmiddel, ved hjælp af befugtnings-, adhæsions-, dispergerings- eller emulgeringsmidler. Men man kan også fremstille koncentrater, der består af herbicidt aktivt stof og/eller modgift, befugtnings-, adhæsions-, dispergerings- eller emulgeringsmiddel og eventuelt opløsningsmiddel eller olie, hvilke koncentrater er velegnet til fortynding med vand.

Som overfladeaktive stoffer kommer alkalimetall-, jordalkalimetall-, ammoniumsalte af ligninsulfonsyre, naphthalensulfonsyre, phenolsulfonsyre, alkylarylsulfonater, alkylsulfater, alkylsulfonater, alkalimetall- og jordalkalimetallsalte af dibutyl-naphthalensulfonsyre, laurylethersulfat, fedtalkoholsulfater, fedtsure alkalimetall- og jordalkalimetallsalte, salte af sulfaterede hexadecanoler, heptadecanoler, octadecanoler, salte af sulfaterede fedtalkoholglycolethere, kondensationsprodukter af sulfoneret naphthalen og naphthalenderivater med formaldehyd, kondensationsprodukter af naphthalen eller naphthalensulfonsyrer med phenol og formaldehyd, polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxileret isooctylphenol-, octylphenol, nonylphenyl, alkylphenolpolyglycolether, tributylphenylpolyglycolether, alkylarylpolyetheralkoholer, isotridecylalkohol, fedtalkoholethylenoxidkondensater, ethoxileret ricinusolie, polyoxyethylenalkylether, ethoxileret polyoxypropyl, laurylalkoholpolyglycoletheracetal, sorbitester, lignin, sulfiraffaldslud og methylcellulose i betragtning.

Pulvere, udstrønings- og pudringsmidler kan fremstilles ved blanding eller fælles formaling af herbicidt aktivt stof og/eller modgift med et fast bærestof.

Granulater, f.eks. omhyllings-, imprægnerings- og homogen-
granulater, kan fremstilles ved binding af de aktive stof-
fer til faste bærestoffer. Faste bærestoffer er f.eks.
5 mineraljorder, såsom silicagel, kiselsyrer, kiselgeler,
silicater, talkum, kaolin, attaler, kalksten, kridt, tal-
kum, bolus, løss, ler, dolomit, diatomejord, calcium- og
magnesiumsulfat, magnesiumoxid, formalede formstoffer,
gødningsmidler, såsom f.eks. ammoniumsulfat, ammonium-
phosphat, ammoniumnitrat, urinstoffer og vegetabiliske pro-
10 dukter, såsom kornmel, træbark-, træ- og nøddeskalle-
mel, cellulosepulver og andre faste bærestoffer.

Formuleringerne indeholder mellem 0,1 og 95 vægt-% herbi-
cidt, aktivt stof og modgift, fortrinsvis mellem 0,5 og
15 90 vægt-%. De anvendte mængder af herbicid aktivt stof
andrager mellem 0,2 og 5 kg/ha. Denne mængde af herbicid
aktivt stof udbringes, fælles eller separat, med en sådan
mængde af modgift, at andelsforholdet herbicid aktivt
stof:antagonistisk forbindelse er 1:2 til 1:0,01, fortrins-
vis mellem 1:0,25 til 1:0,05 vægtdele.

20 Eksempler på formuleringer er:

I. 40 vægtdele af blandingen af 4 vægtdele 2-chlor-2',6'-
dimethyl-N-(pyrazol-1-yl-methyl)-acetanilid og 1 vægtdel
5-dichloracetyl-6-methyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo[4.3.0]nonan
25 blandes grundigt med 10 dele natriumsalt af et phenolsul-
fonsyre-urinstof-formaldehyd-kondensat, 2 dele kiselgel og
48 dele vand. Man opnår en stabil, vandig dispersion. Ved
fortynding med 100 000 vægtdele vand opnår man en vandig
dispersion, der indeholder 0,04 vægt-% aktivt stof.

II. 3 vægtdele af blandingen af en vægtdel 2-chlor-2',6'-
30 dimethyl-N-(pyrazol-1-yl-methyl)-acetanilid og 1 vægtdel
4-dichloracetyl-5-methyl-8-oxo-1,4-diazabicyclo[3.3.0]octan
blandes grundigt med 97 vægtdele findelt kaolin. Man opnår
på denne måde et pudringsmiddel, der indeholder 3 vægt-%
af det aktive stof.

III. 30 vægtdele af blandingen af 1 vægtdel 2-chlor-2'-methyl-6'-ethyl-N-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-acetanilid og 2 vægtdele 5-dichloracetyl-3,3,6-trimethyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo[4.3.0]nonan blandes grundigt med en blanding af 92 vægtdele pulverformig kisel syregel og 8 vægtdele paraffinolie, der var sprøjtet på overfladen af denne kisel syregel. Man opnår på denne måde et præparat af det aktive stof med god adhæsionsevne.

IV. 20 dele af blandingen af 8 vægtdele 2-chlor-2'-methyl-6'-ethyl-N-ethoxymethyl-acetanilid og 1 vægtdel 5-dichloracetyl-4,4,6-trimethyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo[4.3.0]nonan blandes grundigt med 2 dele calciumsalt af dodecylbenzen-sulfonsyre, 8 dele fedtalkohol-polyglycoether, 2 dele natriumsalt af et phenolsulfonsyre-urinstof-formaldehyd-kondensat og 68 dele af en paraffinisk mineralolie. Man opnår en stabil, olieagtig dispersion.

V. 20 vægtdele af blandingen af 10 vægtdele 2-chlor-2',6'-dimethyl-N-(2-methoxyethyl)-acetanilid og 1 vægtdel 4-chloracetyl-5-methyl-8-oxo-1,4-diazabicyclo[3.3.0]octan opløses i en blanding, der består af 40 vægtdele cyclohexanon, 30 vægtdele isobutanol, 20 vægtdele af tillejningsproduktet af 7 mol ethylenoxid til 1 mol isooctylphenol og 10 vægtdele af tillejningsproduktet af 40 mol ethylenoxid til 1 mol ricinusolie. Ved indhældning og fin fordeling af opløsningen i 100 000 vægtdele vand opnår man en vandig dispersion, der indeholder 0,02 vægt-% af det aktive stof.

Indflydelsen af forskellige repræsentanter for det herbicide middel ifølge opfindelsen på væksten af ønskede og uønskede planter i sammenligning med det herbicide middel fra de samme herbicid aktive stoffer og en antagonistisk virkende, allerede kendt forbindelse af i kemisk henseende lignende struktur dokumenteres ved de følgende biologiske eksempler. Forsøgene viser, at forlideligheden af de her-

bicide acetanilider også forbedres i betydeligt omfang ved kombineret anvendelse med de nye dichloracetamider ved den samme herbicide virkning, også under betingelser, der er vanskelige for herbiciderne og plantevæksten, såsom f.eks. ved meget stærk nedbør.

Forsøgsserierne gennemførtes i drivhus og på friland.

I. Drivhusforsøg.

Omplantningskasser af formstof med en længde af 51 cm, en bredde af 32 cm og en højde af 6 cm fyldtes med lerholdigt sand med pH 6 og ca. 1,5% humus. I dette substrat indsåede man fladt majs (Zea mays) i rækker. Desuden tilførte man Echinochloa crus-galli som uønsket plante. Den ikke steriliserede jordbund indeholdt yderligere livskraftige ukrudtfrø, der bidrog til populationen af uønskede planter. Derved simulerede man en ager, hvori der voksede kulturplanter, og som var inficeret med ukrudt.

Aktive stoffer og antagonist påførtes både enkeltvis og i de beskrevne blandinger. Til dette formål fordelte man dem, emulgeret eller suspenderet i vand som bæremedium, og sprøjtede dem ved hjælp af fint fordelende dyser umiddelbart efter såningen og før opvoksningen af forsøgsplanterne på jordoverfladen. I nogle tilfælde indblandes midlerne også før såningen af kulturplanterne i jordbunden. Efter såning og behandling udsatte man kasserne for regn, og de dækkedes indtil spiringen af planterne med gennemsigtige formstofhætter. Ved disse forholdsregler garanteredes en regelmæssig spiring og opvoksning af planterne. Opstillingen foregik i et temperaturområde på gennemsnitligt 18 til 30° C.

De således indrettede drivhusforsøg blev iagttaget, indtil majsen havde udviklet 3 til 5 blade. Efter dette stadium ville man ikke mere forvente nogen beskadigelser fra de

herbicide midler, hvilket også blev bekræftet ved frilandsforsøgene. Virkningen af midlerne blev bedømt i henhold til en skala fra 0 til 100. Herved betyder 0 normal vækst og udvikling af planterne, i forhold til den ubehandlede kontrol. 100 svarede til en fuldstændig udeblivelse af spiringen eller død af planterne.

II. Frilandsforsøg.

Frilandsforsøgene gennemførtes på små parceller på positioner med lerholdigt sand og ler med pH 5 til 6 og et humusindhold på 1,5 %. Behandlingerne før spiringen foregik i hvert tilfælde fra umiddelbart efter til indtil senest tre dage efter såningen af kulturplanterne. Ukrudtsfloraen af den mest forskellige artssammensætning var naturlig. Man optog ganske vist kun de dominerende repræsentanter i de følgende tabeller. Aktive stoffer og antagonist samt deres kombinationer emulgeredes eller suspenderedes i vand som bære- og fordelingsmedium og blev bragt ud ved hjælp af en motordrevet, på en traktor monteret parcelsprøjte. Hvis der ikke forekom naturlig nedbør, udsatte man planterne for regn for at sikre en normal spiring af kulturplanterne og ukrudt.

Ved en del af forsøgene lagde man vægt på særligt hårde betingelser for de herbicide midler, og man udsatte ved et overskud af nedbør især spirings- og rodzonerne af kulturplanterne for påvirkningen af de herbicide acetanilider, hvorved de herbicide midler selv var underkastet en forstærket mobilitet i jorden. Bedømmelsen af virkningen af midlet foretoges ligeledes i i henhold til skalaen fra 0 til 100.

Mere detaljeret viser de tabellarisk opførte forsøgseresultater, at de nye, antagonistisk virkende dichloracetamider, udbragt alene, i sig selv ikke har nogen eller kun en næppe synlig indflydelse på spiring og vækst af kulturplanter

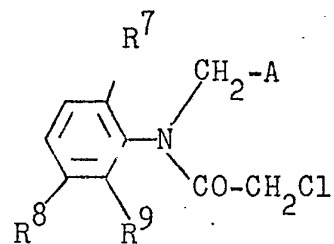
eller uønskede planter. Også ved anvendte mængder, der ligger betydeligt over de anvendte mængder, der er nødvendige til antagonistiske virkninger, er de herbicidt uvirksomme.

5 De nye forbindelser reducerer dog phytotoxiciteten af de
herbicide acetanilider med formel II overfor majs i betyde-
ligt omfang og eliminerer den delvist fuldstændigt, selv
under helt usædvanlige indflydelser, såsom f.eks. stærk
nedbør. Ved herbicide forbindelser, der er mindre aggres-
sive overfor kulturplanter, er allerede tilsætningen af
10 mindre mængder af antagonistisk virkende stof eller sådan-
ne med ringere antagonistisk aktivitet tilstrækkelig.

Tabel 1 - Liste over plantenaavne

<u>Botanisk navn</u>	<u>Forkortelse i tabeller</u>	
Alopecurus myosuroides	Alopec.myos.	Agerrævehale
Chenopodium album	Chenop. alb.	Hvid gåsefod
Echinochloa crus galli	Enchinochl. crus-galli	Hønsehirse
Zea mays		Majs

Tabel 2 - Liste over de i de biologiske eksempler anførte herbicide acetanilider

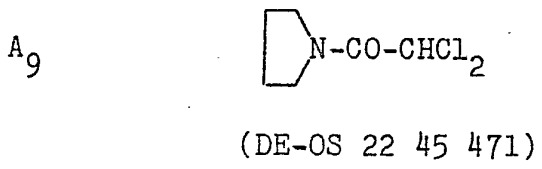
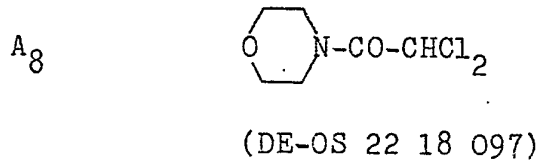
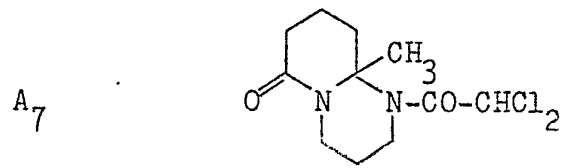


Betegnelse	A	R ⁷	R ⁸	R ⁹
A		CH ₃	H	CH ₃
B		C ₂ H ₅	H	CH ₃
C		CH ₃	H	CH ₃
D		C ₂ H ₅	H	CH ₃
E		C ₂ H ₅	H	CH ₃
F		CH ₃	H	CH ₃
G		CH ₃	H	CH ₃
H		CH ₃	CH ₃	CH ₃
I	-O-C ₂ H ₅	CH ₃	H	C ₂ H ₅
K	-CH ₂ -O-CH ₃	CH ₃	H	CH ₃

Tabel 3 - Liste over de i de biologiske eksempler anførte
antagonistisk virkende forbindelser

Nr.	Strukturformel
A ₁	
A ₂	
A ₃	
A ₄	
A ₅	
A ₆	

Tabel 3 (fortsat)



Tabel 4 - Reduktion af skader på majs hidrørende fra 2-(chlor-2',6'-dimethyl-N-(pyrazolyl-1-yl-methyl)-acetanilid ved tilsætning af antagonistisk virkende dichloracetamider ved anvendelse før spiring i drivhus

Herbicid aktivt stof	Antagonistisk virkende forbindelse	Anvendt mængde (kg a.s./ha)	Forsøgsplanter og beskadigelse (%)	
			Kulturplante Zea mays	uønsket plante Echinochloa crus galli
	A ₁	4,0	0	0
	A ₂	4,0	10	0
	A ₃	4,0	0	0
A	"	1,0	33	100
	"	2,0	85	100
A	A ₁	1,0 + 0,1	12	100
	"	1,0 + 0,25	12	100
	"	2,0 + 0,5	9	100
A	A ₂	1,0 + 0,1	8	100
	"	1,0 + 0,25	0	99
	"	2,0 + 0,5	10	100
A	A ₃	1,0 + 0,1	0	99
	"	2,0 + 0,5	5	100
A	A ₈ (kendt)	2,0 + 0,5	36	99
A	A ₉ (kendt)	2,0 + 0,5	32	100

0 = normal opvoksning, ingen beskadigelse; 100 = planter ikke opvokset eller døde

Tabel 5 - Antagonistisk virkning af et dichloracetamid til forhindring af skader på majs hydrørende fra 2-chlor-2',6'-dimethyl-N-(pyrazoly-1-yl-methyl)-acetanilid under vanskelige betingelser på friland

Herbicid aktivt stof	Antagonistisk virkende for- bindelse	Anvendt mængde (kg a.s./ha)	Forsøgsplanter og beskadigelse (%)	
			Kulturpl. Zea mays	Alopec. myos. crus-galli album
A	-	1,0	26	100
		2,0	65	100
A	A ₁	1,0 + 0,125	3	100
		1,0 + 0,25	2	100
		2,0 + 0,25	8	100
		2,0 + 0,5	4	100

0 = ingen beskadigelse
100 = planter ikke spiret eller døde

Tabel 6 - Reduktion af skader på majs hidrørende fra herbicide halogenacetanilider ved til-sætning af et antagonistisk virkende dichloracetamid ved anvendelse før spiringen i drivhus

Herbicid aktivt stof	Antagonistisk virkende for- bindelse	Anvendt mængde (kg a.s./ha)	Forsøgsplanter og beskadigelse (%)	
			Kulturplante Zea mays	Uønsket plante Echinochloa crus-galli
B		1,0 2,0	30 80	98 100
B	A ₃	1,0 + 0,125 2,0 + 0,5 2,0 + 0,25	0 0 0	100 100 100
C		1,5 2,5	30 40	98 98
C	A ₃	1,5 + 0,188 2,5 + 0,625	5 0	100 100
D		1,5 2,5	20 35	90 90
D	A ₃	1,5 + 0,188 2,5 + 0,625	0 10	95 98
E		1,0	30	95
E	A ₃	1,0 + 0,125	0	100

Tabel 6 - Fortsættelse

Herbicid aktivt stof	Antagonistisk virkende for- bindelse	Anvendt mængde (kg a.s./ha)	Forsøgsplanter og beskadigelse (%)	
			Kulturplante Zea mays	Uønsket plante Echinochloa crus-galli
F		1,0	60	98
F	A ₃	1,0 + 0,125	10	100
G		1,5	15	98
G	A ₃	2,5	30	100
G		1,5 + 0,188	0	95
G		2,5 + 0,313	0	95
H		1,5	80	98
H	A ₃	1,5 + 0,188	10	100
I		2,0	25	100
I	A ₃	2,0 + 0,25	0	100
K		1,0	40	98
K	A ₃	1,0 + 0,125	0	98
K	A ₉	1,0 + 0,125	25	100
K		1,0 + 0,25	10	100

0 = normal opvoksning, ingen beskadigelse

100 = planter ikke opvokset eller døde

Tabel 7 - Reduktion af ekstremt stærke beskadigelser på majs hidrørende fra 2-chlor-2',6'-dimethyl-N-(pyrazolyl-1-yl methyl)-acetanilid ved tilsetning af antagonistisk virkende dichloracetamider ved anvendelse før spiringen i drivhus

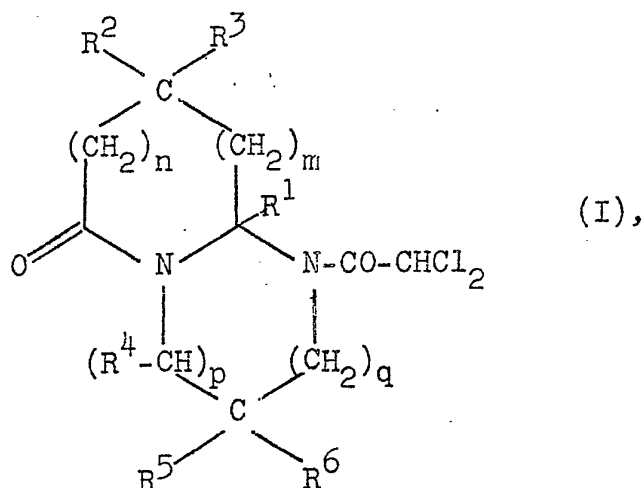
Herbicid aktivt stof	Antagonistisk virkende for- bindelse	Anvendt mængde (kg a.s./ha)	Forsøgsplanter og beskadigelse (%)	
			Kulturplante Zea mays	Uønsket plante Echinochloa crus-galli
A	-	1,0	70	100
A	A ₄	1,0 + 0,125	25	100
A	A ₅	1,0 + 0,25	15	100
A	A ₆	1,0 + 0,125	10	100
A	A ₇	1,0 + 0,125	10	100

0 = ingen beskadigelse

100 = planter ikke spiret eller døde

P a t e n t k r a v :

1. Dichloracetamider, k e n d e t e g n e t ved, at de har formelen (I)



5 hvori R^1 er hydrogen, methyl eller ethyl, R^2 og R^3 , der er ens eller forskellige, er hydrogen, methyl eller methoxy, R^4 er hydrogen eller methyl og R^5 og R^6 , der er ens eller forskellige, er hydrogen eller methyl, og m er 0 eller 1, n er 1 eller 2, p er 0, 1 eller 2 og q er 0, 1 eller 2.

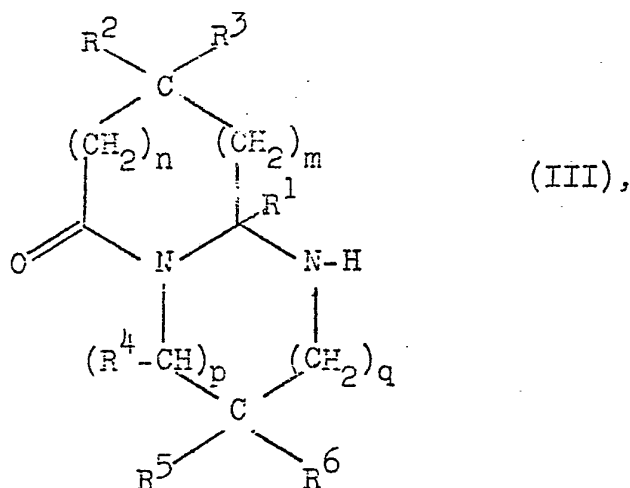
2. Dichloracetamid ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det er 5-dichloracetyl-6-methyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo [4.3.0]-nonan.

10

3. Dichloracetamid ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det er 5-dichloracetyl-3,3,6-trimethyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo [4.3.0]nonan.

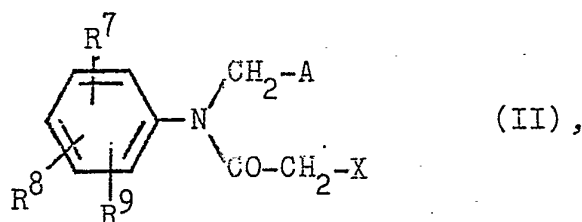
4. Dichloracetamid ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det er 4-dichloracetyl-5-methyl-8-oxo-1,4-diazabicyclo [3.3.0]-octan.

5. Fremgangsmåde til fremstilling af dichloracetamider med formel I ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter diazabicycloalkaner med formel III



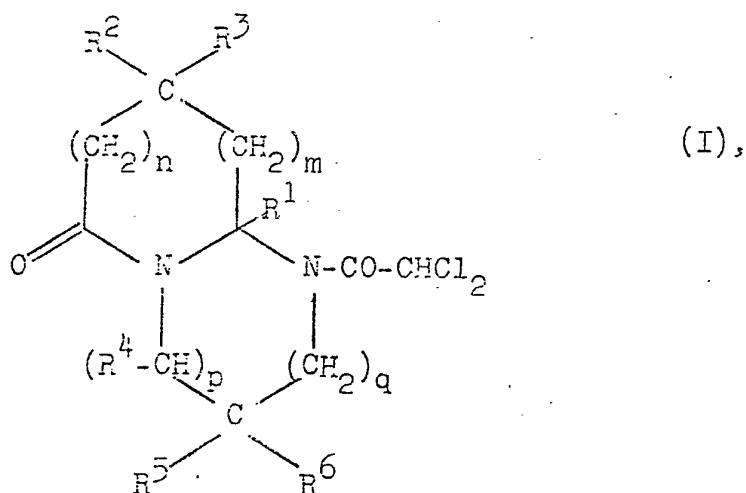
hvori R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , m , n , p og q har de i krav 1 angivne betydninger, med dichloroacetylchlorid i nærværelse af et chlorbrintebindende middel i et opløsnings- eller fortyndingsmiddel.

- 5 6. Herbicid middel, kendt ved et indhold af mindst et acetanilid med formel II



- 10 hvori R^7 er hydrogen eller en uforgrenet eller forgrenet alkyl- eller alkoxygruppe med indtil 5 carbonatomer, R^8 er hydrogen, halogen eller en uforgrenet eller forgrenet alkyl- eller alkoxygruppe med indtil 5 carbonatomer, R^9 er hydrogen, halogen eller en uforgrenet eller forgrenet alkyl- eller alkoxygruppe med indtil 5 carbonatomer, R^7 sammen med R^8 er i orthostillingen tilknyttede, eventuelt med uforgrenede eller forgrenede alkylgrupper med indtil 4 carbonatomer substituerede alkylkæder med indtil 6 carbonatomer, X er chlor eller brom og A er en alkoxy- eller alkoxyalkylgruppe med indtil 4 carbonatomer eller en via et ringnitrogenatom bundet azol, der én eller flere gange kan være substitueret med halogen, phenyl, alkyl-, alkoxy-, alkylthio- eller perfluoralkylgrupper med
- 15

indtil 4 carbonatomer, cyan, carboxy eller alkoxycarbonyl med indtil 4 carbonatomer i alkoxygruppen, hvorved A også kan være salte af de azoler, der indeholder 2 eller 3 nitrogenatomer, som herbicid aktivt stof, og mindst et dichloracetamid med formel I



hvor R^1 er hydrogen, methyl eller ethyl, R^2 og R^3 , der er ens eller forskellige, er hydrogen, methyl eller methoxy, R^4 er hydrogen eller methyl og R^5 og R^6 , der er ens eller forskellige, er hydrogen eller methyl, og m er 0 eller 1, n er 1 eller 2, p er 0, 1 eller 2 og q er 0, 1 eller 2, som antagonistisk middel.

7. Herbicid middel ifølge krav 6, kendt tegnet ved, at det som herbicid aktivt stof indeholder 2-chlor-2',6'-dimethyl-N-(pyrazol-1-yl-methyl)-acetanilid.

15 8. Herbicid middel ifølge krav 6, kendt tegnet ved, at andelsforholdet acetanilid:dichloracetamid ved fælles eller separat udbringning andrager 1:2 til 1:0,01 vægtdele.

20 9. Fremgangsmåde til selektiv bekæmpelse af uønsket plantevækst, kendt tegnet ved, at man før, under eller efter såningen af kulturplanterne, før eller under opskydningen af kulturplanterne, samtidigt eller efter hinanden og i vilkårlig rækkefølge udbringer acetanilider med formel II ifølge krav 6 og dichloracetamider med formel I ifølge krav 1.

10. Fremgangsmåde til selektiv bekæmpelse af uønsket plante-
vækst med acetanilider med formel II ifølge krav 6, k e n-
d e t e g n e t ved, at man behandler såsæden for kultur-
planterne med et dichloracetamid med formel I i henhold til
5 krav 1.