



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 156607**

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.⁴ C 07 C 49/813, A 01 N 35/06

(83)

(21) Patentsøknad nr. **831058**
(22) Inngivelsesdag 24.03.83
(24) Løpedag 24.03.83
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

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

(41) Alment tilgjengelig fra 26.09.83
(44) Utlegningsdag 13.07.87

(71)(73) Søker/Patenthaver **STAUFFER CHEMICAL COMPANY,**
Nyala Farms Road,
Westport, CT. 06880,
USA.

(72) Oppfinner **WILLIAM JAMES MICHAELY,**
Richmond, CA,
GARY WAYNE KRAATZ,
San Jose, CA,
USA.

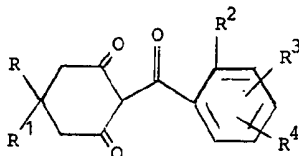
(74) Fullmektig Cand.mag. Johan H. Gørbitz,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 25.03.82, 09.02.83, US,
nr. 361658, 464251.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **NYE BENZOYL-1,3-CYKLOHEKSANDION-
DERIVATER MED HERBICIDE EGENSKAPER
OG ANVENDELSE DERAU.**

(57) Sammendrag

Forbindelser med strukturformelen



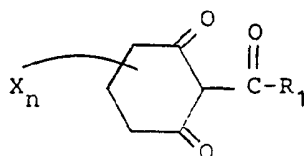
hvor R og R¹ er hydrogen eller C₁-C₄-alkyl; R² er klor, brom, eller jod; R³ er hydrogen, jod eller klor; og R⁴ er hydrogen, halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoksy, nitro eller trifluor-metyl som herbicider.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

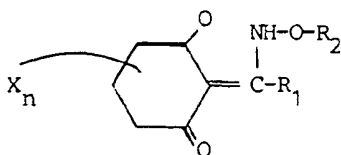
156607

1

Forbindelser med den strukturelle formel



hvor X kan være en alkyl, n kan være 0, 1 eller 2, og R₁ kan være fenyl eller substituert fenyl, er beskrevet i japansk patentsøknad 84632-1974 å være mellomprodukter ved fremstilling av herbicide forbindelser med formelen



hvor R₁, X og n er som angitt ovenfor og R₂ er alkyl, alkenyl eller alkynyl. Spesielt angitte herbicide forbindelser fra denne sistnevnte gruppe er de hvor n er 2, X er 5,5-dimetyl, R₂ er allyl og R₁ er fenyl, 4-klorfenyl eller 4-metoksyfenyl.

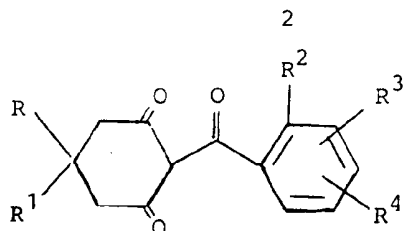
Forløper-mellomproduktene for disse tre spesielt angitte forbindelser har ingen eller nesten ingen herbicid aktivitet.

Forbindelsene ifølge foreliggende oppfinnelse har derimot enestående herbicid aktivitet. Søkerens forbindelser må være substituert med halogen i 2-stillingen i fenylingen i forbindelsene for oppnåelse av den enestående herbicide aktivitet. Den nøyaktige grunn til at en slik substitusjon gir forbindelsen enestående herbicid aktivitet er ikke helt klar.

Beskrivelse av oppfinnelsen

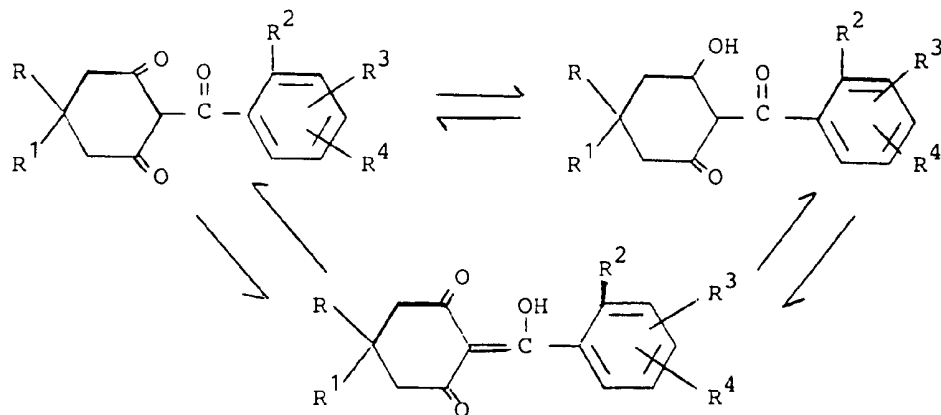
Denne oppfinnelse angår visse nye 2-(2-substituert benzoyl)-cykloheksan-1,3-dioner og deres anvendelse for bekjempelse av uønsket plantevekst. Forbindelsene ifølge denne oppfinnelse har den følgende strukturelle formel:

156607



hvor R og R¹ er hydrogen eller C₁-C₄-alkyl, fortrinnsvis metyl, R og R¹ er mest foretrukket hydrogen, R² er klor, brom eller jod, R³ er hydrogen eller halogen, fortrinnsvis jod eller klor, R³ er mest foretrukket hydrogen, og R⁴ er hydrogen, klor, brom, jod, C₁-C₄-alkyl, fortrinnsvis metyl, C₁-C₄-alkoksy, fortrinnsvis metoksy, nitro, trifluormetyl, R⁴ er mest fortrukket hydrogen og 4-klor.

Forbindelsene ifølge denne oppfinnelse kan ha de følgende tre strukturformler på grunn av tautomeri:

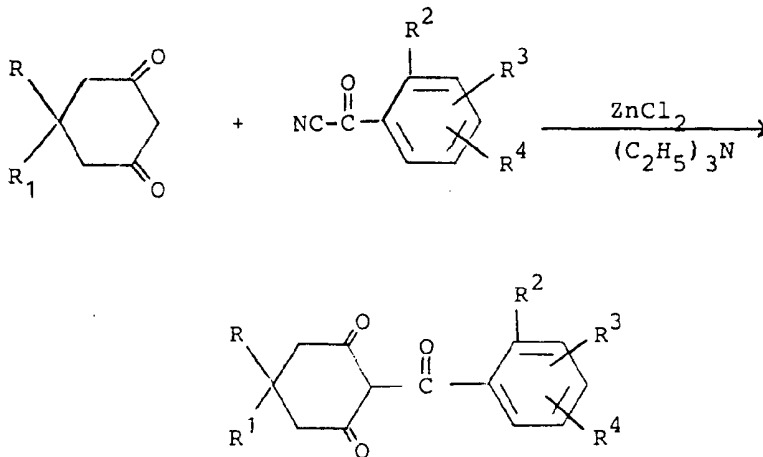


hvor R, R¹, R², R³ og R⁴ er som angitt ovenfor.

I den foregående beskrivelse av forbindelsene ifølge denne oppfinnelse innbefatter alkyl og alkoksy både uforgrenede og forgrenede former, for eksempel metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sek.-butyl, isobutyl og tert.-butyl.

Forbindelsene ifølge denne oppfinnelse er aktive herbicider av generell type. Det vil si at de er herbicid effektive mot mange forskjellige plantearter. Anvendelsen til bekjempelse av uønsket vegetasjon ifølge den foreliggende oppfinnelse omfatter påføring av en mengde som er effektiv som herbicid, av de ovenfor beskrevne forbindelser på det område hvor bekjempelse ønskes.

Forbindelsene ifølge den foreliggende oppfinnelse kan fremstilles ifølge den følgende generelle fremgangsmåte.



Vanligvis anvendes molmengder av dionet og det substituerte benzoylcyanid, sammen med et lite moloverskudd av sinkklorid. De to reaktanter og sinkkloridet sammenblandes i et løsningsmiddel såsom metylenklorid. Et lite moloverskudd av trietylamin tilsettes sakte til reaksjonsblandingen med avkjøling. Blandingen omrøres ved romtemperatur i 5 timer.

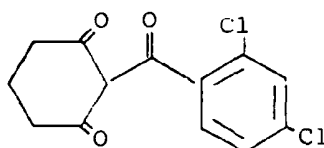
Reaksjonsproduktet opparbeides ved konvensjonelle teknikker.

Det ovenfor beskrevne substituerte benzoylcyanid kan fremstilles i henhold til beskrivelsen i T.S. Oakwood og C.A. Weisgerber, Organic Synthesis Collected, Vol. III, side 122 (1955).

Det følgende eksempel viser syntesen av en forbindelse som er representativ for denne oppfinnelse.

EKSEMPEL I

2-(2,4-diklorbenzoyl)-cykloheksan-1,3-dion



1,3-cykloheksandion [11,2 gram (g), 0,1 mol], 20,0 g (0,1 mol) 2,4-diklorbenzoylcyanid og 13,6 g (0,11 mol) vann-

156607

4

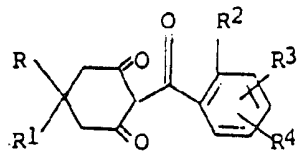
fritt, pulverformig sinkklorid ble sammenblandet i 100 milliliter (ml) metylenklorid. Trietylamin (10,1 g, 0,12 mol) ble tilsatt sakte med avkjøling. Reaksjonsblandingen ble omrørt ved romtemperatur i 5 timer og deretter hellet i 2N saltsyre. Den vandige fase ble fjernet og kastet og den organiske fase ble vasket med 150 ml 5% Na_2CO_3 fire ganger. Vaskevannene ble sammenblandet og surgjort med HCl, ekstrahert med metylenklorid, tørket og konsentrert, og man fikk 25,3 g råprodukt. Råproduktet ble oppløst i eter og omrørt med 250 ml 5% kopper(II)-acetat. Det resulterende koppersalt ble filtrert, vasket med eter og omrørt med 6N saltsyre for ødeleggelse av saltet. Ekstraktet ble vasket med eter, og man fikk 22,15 g av det ønskede produkt, sm.p. 138-140°C (77,7% utbytte). Strukturen ble bekreftet ved instrumentanalyse.

Den følgende tabell er en tabell over visse utvalgte forbindelser som kan fremstilles i henhold til den fremgangsmåte som er beskrevet i det foregående. Forbindelsesnumre er anført for hver forbindelse og anvendes i resten av søknaden.

156607

5

TABELL I



Forbin- delse nummer	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n_D^{30} eller sm.p. °C
1	CH ₃	CH ₃	2-Cl	H	H	1,5613
2	CH ₃	CH ₃	2-Cl	H	4-Cl	1,5655
3	CH ₃	CH ₃	2-Cl	H	6-Cl	103-108
4*	H	H	2-Cl	H	4-Cl	138-140
5	CH ₃	CH ₃	2-Br	H	H	
6	CH ₃	CH ₃	2-Cl	H	5-Cl	74-77
7	H	H	2-Cl	H	5-Cl	104-107
8	H	H	2-Br	H	H	93-96
9	H	H	2-Cl	H	H	79-87
10	H	H	2-I	H	H	66-70
11	H	H	2-Cl	H	4-NO ₂	118-122
12	H	H	2-Cl	H	6-Cl	143-148
13	H	H	2-Cl	H	5-Br	109-115
14	H	H	2-I	3-I	5-I	164-167
15	H	H	2-Cl	H	5-CH ₃	60-65
16	H	H	2-Cl	H	4-CH ₃ O	79-86
17	H	H	2-Cl	H	4-CH ₃	60-63
18	H	H	2-Cl	3-Cl	6-Cl	
19	H	H	2-Cl	H	5-CH ₃ O	77-80
20	H	H	2-Cl	H	3-Cl	80-90
21	H	H	2-Cl	H	5-CF ₃	74-75
22	H	H	2-Cl	H	5-NO ₂	140-143
23	H	H	2-Cl	3-Cl	4-Cl	152-154
24	H	H	2-Cl	3-Cl	4-CH ₃ O	169-170
25	H	H	2-Cl	H	4-Br	104-107

* Fremstilt i eksemplet

156607

6

Herbicid-bedømmelsestest

Som tidligere nevnt er de forbindelser som er beskrevet i det foreliggende og fremstilt på den i det foregående beskrevne måte, fytotoksiske forbindelser som er egnede og verdifulle for bekjempelse av forskjellige plantearter. Utvalgte forbindelser ifølge denne oppfinnelse ble utprøvet som herbicider på følgende måte.

Før-oppkomst-herbicidtest. Dagen før behandling såes frø av åtte forskjellige ugrasarter i leirholdig sandjord i individuelle furer under anvendelse av én art pr. fure over hele bredden av en flat plantekasse. De anvendte frø er grønn busthirse (GB) (*Setaria viridis*), hønsehirse (HH) (*Echinochloa crusgalli*), floghavre (FH) (*Avena fatua*), ormevindel (OV) (*Ipomoea lacunosa*), indiansk malve (IMa) (*Abutilon theophrasti*), "Indian Mustard" (IMu) (*Brassica juncea*), amarant (A) (*Amaranthus retroflexus*) og jordeple (JE) (*Cyperus esculentus*). Det sås rikelig frø til å få ca. 20-40 frøplanter pr. fure, etter oppkomst, avhengig av størrelsen av plantene.

Under anvendelse av en analysevekt veies 600 mg av den forbindelse som skal utprøves, på et stykke pergamentveiepapir. Papiret og forbindelsen anbringes i en 60 ml klar flaske med vid åpning og oppløses i 45 ml aceton eller substituert løsningsmiddel. Atten milliliter av denne oppløsning overføres til en 60 ml klar flaske med vid åpning og fortynnes med 22 ml av en blanding av vann og aceton (19:1) inneholdende nok polyoksyetylen-sorbitanmonolaurat-emulgeringsmiddel til å gi en endelig oppløsning på 0,5 volum%. Oppløsningen sprøytes så på en tilsådd plantekasse på en lineærspøytningsinnretning kalibrert til å levere 748 l/ha. Påføringsmengden er 4,48 kg/ha.

Etter behandling plasseres plantekassene i veksthuset ved en temperatur på 21-27°C og vannes ved overrisling. To uker etter behandling bestemmes graden av skade eller bekjempelse ved sammenligning med ubehandlede kontrollplanter av samme alder. Skaden, som settes fra 0 til 100%, noteres for hver art som prosent av kontroll, idet 0% representerer ingen skade og 100% representerer fullstendig bekjempelse.

Resultatene av disse tester er vist i den følgende Tabell II.

TABELL II

Før-oppkomst-herbicideaktivitet
Påføringsmengde 4,48 kg/ha

Forb. nr.	GB	HI	FH	OV	IMa	IMu	A	JE
1	100	90	20	40	65	50	35	80
2	80	90	0	30	80	90	20	90
3	0	0	0	40	40	40	0	0
4	100	100	50	35	100	100	90	95
5	100	95	65	35	90	85	50	95
6	50	25	0	25	100	100	35	80
7	80	90	10	60	100	100	100	80
8	95	95	45	40	100	80	95	95
9	95	100	55	30	100	90	100	95
10	100	100	60	20	85	100	100	95
11	85	100	30	40	100	100	100	95
12	85	85	90	75	80	95	90	90
13	85	75	10	10	85	65	95	90
14	40	10	80	0	65	40	65	100
15	40	60	20	30	100	30	75	95
16	80	80	20	55	75	90	40	95
17	20	-	10	25	100	95	85	90
18	65	-	30	70	100	100	85	90
19	45	60	0	30	40	0	20	60
20	30	85	20	40	95	85	40	45
21	80	100	0	80	100	100	95	95
22	20	10	0	20	75	30	45	10
23	45	95	10	0	100	85	100	95
24	-	100	0	25	70	90	-	100
25	-	100	25	80	100	100	-	100

- = Arten spirte ikke av en eller annen ukjent grunn.

Etter-oppkomst-herbicideaktivitet: Denne test utføres på en måte som er identisk med utprøvnings-fremgangsmåten for før-oppkomst-herbicideaktiviteten, bortsett fra at frøene for

156607

8

åtte forskjellige ugrasarter såes 10-12 dager før behandling. Vanning av de behandlede plantekasser begrenses dessuten til jordoverflaten og ikke til de oppkomne planters bladverk.

Resultatene av etter-oppkomst-herbicidtesten er angitt i Tabell III.

TABELL III

Etter-oppkomst-herbicidaktivitet

Påføringsmengde 4,48 kg/ha

Forb. nr.	GB	HH	FH	OV	IMa	IMu	A	JE
1	60	70	20	40	60	60	35	60
2	30	70	0	50	90	85	30	80
3	0	30	0	70	100	90	55	70
4	95	98	20	98	100	100	30	95
5	80	80	75	50	60	80	0	95
6	40	40	10	60	100	100	75	65
7	60	75	40	60	100	75	100	75
8	85	80	75	70	95	80	90	90
9	85	80	75	70	95	80	90	90
10	95	85	90	60	95	95	80	95
11	50	80	35	55	100	100	95	80
12	45	75	50	55	75	60	50	80
13	30	60	20	60	80	50	60	70
14	20	10	20	50	45	40	40	0
15	65	95	0	65	95	30	100	80
16	65	80	20	85	85	30	30	80
17	75	80	30	70	100	100	85	90
18	100	95	10	100	100	100	100	90
19	60	80	40	70	100	75	80	90
20	65	80	10	85	95	95	100	70
21	30	55	0	80	100	80	65	80
22	0	30	0	20	45	0	30	20
23	85	90	40	85	100	95	100	90
24	0	80	0	70	90	74	-	100
25	100	100	75	90	100	100	-	100

-- = Arten spirte ikke av en eller annen grunn

Forbindelsene ifølge den foreliggende oppfinnelse er egnede som herbicider, spesielt som før-oppkomst-herbicider, og kan påføres på mange forskjellige måter i forskjellige konsentrasjoner. I praksis utformes de forbindelser som er beskrevet i det foreliggende, til herbicide midler ved at de i mengder som er effektive som herbicider blandes med de hjelpestoffer og bærere som vanligvis anvendes for å lette spredningen av aktive bestanddeler for landbruksanvendelser, idet man er klar over at utformningen og påføringsmåten for et giftig stoff kan påvirke aktiviteten hos materialene i en gitt påføring. Disse aktive herbicide forbindelser kan således utformes som granuler med forholdsvis stor partikkelstørrelse, som fuktbare pulvere, som emulgerbare konsentrater, som pulverstøv, som løsninger eller som en hvilken som helst av flere andre kjente utformningstyper, avhengig av den ønskede anvendelsesmåte. Foretrukne utformninger av før-oppkomst-herbicidepreparater er fuktbare pulvere, emulgerbare konsentrater og granuler. Disse utformninger kan inneholde så lite som fra ca. 0,5 vekt% til så mye som ca. 95 vekt% eller mer av aktiv bestanddel. En herbicide effektiv mengde avhenger av beskaffenheten av de frø eller planter som skal bekjempes, og påføringsmengden varierer fra ca. 0,056 til ca. 28 kg/ha, fortrinnsvis fra ca. 0,112 til ca. 11,2 kg/ha.

Fuktbare pulvere er i form av findelte partikler som lett dispergeres i vann eller andre dispergeringsmidler. Det fuktbare pulver påføres til slutt på jorden enten som et tørt støv eller som en dispersjon i vann eller annen væske. Typiske bærere for fuktbare pulvere innbefatter valkejord, kaolinleiretyper, silisiumdioksydtyper og andre organiske eller uorganiske fortynningsmidler som er lette å fukte. Fuktbare pulvere fremstilles vanligvis med et innhold av fra ca. 5% til ca. 95% av den aktive bestanddel og inneholder vanligvis også en liten mengde fukte-, dispergerings- eller emulgeringsmiddel for å lette fukting og dispergering.

Emulgerbare konsentrater er homogene, flytende materialer som er dispergerbare i vann eller annet dispergeringsmiddel og kan bestå fullstendig av den aktive forbindelse med et flytende eller fast emulgeringsmiddel, eller kan også

inneholde en flytende bærer såsom xylen, tung aromatisk nafta, isoforon og andre ikke-flyktige organiske løsningsmidler. For herbicid påføring dispergeres disse konsentrater i vann eller annen flytende bærer og påføres normalt som en dusj på det område som skal behandles. Vektprosentandelen av den aktive hovedbestanddel kan variere i henhold til den måte på hvilken midlet skal påføres, men omfatter vanligvis ca. 0,5-95 vekt% aktiv bestanddel av det herbicide middel.

Granulære utformninger hvor det giftige middel bæres på forholdsvis grove partikler påføres vanligvis uten fortykning på det område hvor hemning av vegetasjon ønskes. Typiske bærere for granulære utformninger innbefatter sand, valkejord, bentonitt-leirarter, vermikulitt, perlitt og andre organiske eller uorganiske materialer som absorberer eller som kan belegges med det giftige stoff. Granulære preparater fremstilles normalt med et innhold av fra ca. 5 til ca. 25% aktive bestanddeler som kan innbefatte overflateaktive midler såsom tunge aromatiske naftaer, kerosen eller andre petroleumsfraksjoner eller vegetabiliske oljer, og/eller klebemidler såsom dekstriner, lim eller syntetisk harpiks.

Typiske fukte-, dispergerings- eller emulgeringsmidler som anvendes i jordbrukspreparater, innbefatter for eksempel alkyl- og alkylaryl-sulfonatene og -sulfatene og deres natriumsalter; flerverdige alkoholer; og andre typer overflateaktive midler, hvorav mange er kommersielt tilgjengelige. Det overflateaktive middel omfatter, når dette anvendes, fra 0,1 til 15 vekt% av det herbicide middel.

Støvtyper, som er frittstrømmende blandinger av den aktive bestanddel med findelte faststoffer såsom talk, leirarter, pulvere og andre organiske og uorganiske faststoffer som virker som dispergeringsmidler og bærere for det giftige stoff, er egnede preparater for jord-inkorporerings-anvendelse.

Pastaer, som er homogene suspensjoner av et findelt fast giftig stoff i en flytende bærer såsom vann eller olje, anvendes for spesielle formål. Disse preparater inneholder normalt fra ca. 5 til ca. 95 vekt% aktiv bestanddel og kan også inneholde små mengder av et fukte-, dispergerings-

eller emulgeringsmiddel for å lette dispergeringen. For påføring fortynnes pastaene normalt og påføres som en dusj på det område som skal påvirkes.

Andre egnede utformninger for herbicid påføring innbefatter enkle løsninger av den aktive bestanddel i et dispergeringsmiddel hvori den er fullstendig oppløselig i den ønskede konsentrasjon, såsom aceton, alkylerte naftalener, xylen og andre organiske løsningsmidler. Finsprøytningsmidler, typisk aerosoler, hvori den aktive bestanddel er dispergert i findelt form som et resultat av fordampning av en dispergerings-løsningsmiddelbærer med lavt kokepunkt, såsom freonene, kan også anvendes.

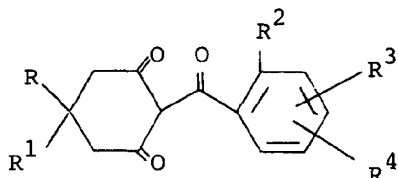
De fytotoksiske midler ifølge denne oppfinnelse påføres på plantene på konvensjonell måte. De støvformige og flytende midler kan således påføres på planten ved anvendelse av motorforstøvere, bom- og håndsprøyteanordninger og sprøyteforstøvere. Midlene kan også påføres fra fly som et støv eller en dusj fordi de er effektive i meget lave doseringer. For modifisering eller bekjempelse av veksten av spirende frø eller oppkommende frøplanter påføres som et typisk eksempel de støvformige og flytende midler på jorden i henhold til konvensjonelle metoder og spredes i jorden i en dybde på minst 1,25 cm under jordoverflaten. Det er ikke nødvendig at de fytotoksiske midler blandes med jordpartiklene siden disse midler også kan påføres kun ved sprøyting eller overrisling av jordens overflate. De fytotoksiske midler ifølge denne oppfinnelse kan også påføres ved tilsetning til overrislingsvann som tilføres det område som skal behandles. Denne påføringsmetode muliggjør inntrengning av midlene i jorden ettersom vannet absorberes i denne. Støvformige stoffer, granulære stoffer eller flytende preparater som påføres overflaten av jorden, kan spredes under overflaten av jorden på konvensjonelle måter såsom ved skålharve-, harve- eller blandeoperasjoner.

De fytotoksiske midler ifølge denne oppfinnelse kan også inneholde andre tilsatsstoffer, for eksempel kunstgjødsel, pesticider og lignende, anvendt som hjelpestoff eller i kombinasjon med hvilket som helst av de ovenfor beskrevne hjelpestoffer. Andre fytotoksiske forbindelser

som er egnede i kombinasjon med de ovenfor beskrevne forbindelser, innbefatter for eksempel 2,4-diklorfenoksyeddiksyre, 2,4,5-triklorfenoksyeddiksyre, 2-metyl-4-klorfenoksyeddiksyre og saltene, esterne og amidene derav, triazinderivater såsom 2,4-bis(3-metoksypropylamino)-6-metyltio-s-triazin, 2-klor-4-etyl-amino-6-isopropyl-amino-s-triazin og 2-etyl-amino-4-isopropyl-amino-6-metyl-merkaptio-s-triazin; ureaderivater såsom 3-(3,5-diklorfenyl)-1,1-dimetylurea og 3-(p-klorfenyl)-1,1-dimetylurea; og acetamider såsom N,N-diallyl-kloracetamid og lignende; benzosyrer såsom 3-amino-2,5-diklorbenzoesyre; tiokarbamater såsom S-propyl-N,N-dipropyltiokarbamat, S-etyl-N,N-dipropyltiokarbamat, S-etyl-cykloheksyletyl-tiokarbamat, S-etylheksahydro-1H-azepin-1-karbotioat og lignende; aniliner såsom 4-(metylsulfonyl)-2,6-dinitro-N,N-substituert anilin, 4-trifluormetyl-2,6-dinitro-N,N-dipropylanilin og 4-trifluormetyl-2,6-dinitro-N-etyl-N,N-dibutylanilin. Kunstgjødningsstoffer som er egnede i kombinasjon med de aktive bestanddeler, innbefatter for eksempel ammoniumnitrat, urea og superfosfat. Andre egnede tilsettsstoffer innbefatter materialer hvori planteorganismer slår rot og vokser, såsom kompost, gjødsel, humus, sand og lignende.

P a t e n t k r a v :

1. Kjemisk forbindelse, karakterisert ved at den har strukturformelen



hvor

- R og R¹ er hydrogen eller C₁-C₄-alkyl;
 R² er klor, brom eller jod;
 R³ er hydrogen eller halogen; og
 R⁴ er hydrogen, klor, brom, jod, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoksy, nitro eller trifluormetyl.
2. Forbindelse ifølge krav 1, karakterisert ved at R er hydrogen, R¹ er hydrogen, R² er 2-klor, R³ er 3-klor og R⁴ er 4-klor.
3. Forbindelse ifølge krav 1, karakterisert ved at R er hydrogen, R¹ er hydrogen, R² er 2-klor, R³ er 3-klor og R⁴ er 4-metoksy.
4. Forbindelse ifølge krav 1, karakterisert ved at R er hydrogen, R¹ er hydrogen, R² er 2-klor, R³ er hydrogen og R⁴ er 4-brom.
5. Anvendelse av forbindelser ifølge krav 1, 2, 3 eller 4 for bekjempelse av uønsket plantevekst.