



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

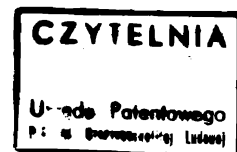
Zgłoszono: 29.11.79 (P. 219993)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.81

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1984

Int. Cl.⁸
A01N 43/40



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Kumiai Chemical Industry Co., Ltd., Tokio
(Japonia)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy zawierający nowe pirydyloksyfenoksyłowe pochodne nienasyconych związków.

Wchodzące w skład środka według wynalazku związki przedstawia wzór 1, w którym Z oznacza grupę $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{COOR}$ lub $-\text{COSR}'$, R oznacza atom wodoru, organiczną lub nieorganiczną sól lub rodnik alkilowy, chlorowcoalkilowy, alkenyloowy, alkinilowy, fenylowy, chlorowcofenylowy, alkilofenylowy, benzyloowy, alkoksyalikilowy, pirydylometyloowy lub alkoksyalikilowy, a R' oznacza rodnik alkilowy.

Ostatnio zaproponowano i wprowadzono do praktycznego użycia dużą liczbę środków chwastobójczych, zmniejszających pracochłonność zabiegów agrotechnicznych.

Stosowanie środków chwastobójczych związane jest z rozlicznymi problemami skuteczności i bezpieczeństwa. Poszukuje się ulepszonych środków chwastobójczych, nie oddziałujących ujemnie na chronione rośliny, natomiast skutecznych, w małej dawce, wobec chwastów bezpiecznych dla środowiska.

Obecnie zsyntetyzowano różne pirydyloksyfenoksyłowe pochodne nienasyconych związków i zbadano ich czynność chwastobójczą.

Nowe pirydyloksyfenoksyłowe pochodne nienasyconych związków o wzorze 1, wykazują czynność chwastobójczą wobec chwastów trawiastych jak chwastnica jednostronna, palusznik krwawy

2

i sorghum halepense, wyższą od czynności związków opisanych w japońskiej nie badanej publikacji patentowej nr. 131540/1977, takich jak pochodne kwasu α -4-3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy/fenoksywalerianowego, np. ester metylowy lub izopropylowy lub sól sodowa oraz opisanych w japońskiej publikacji, takich jak pochodne kwasu α -4-3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy/fenoksy/propionowego, np. ester metylowy lub etylowy lub sól amonowa lub sodowa.

Czynność chwastobójcza nowych związków jest również wyższa od czynności α -4-/3,5,6-trójkloropiryd-2-yloksy/fenoksy/propionianu butoksyetylu opisanego w japońskiej publikacji.

Nowe związki wchodzące w skład środka według wynalazku wykazują wyższą aktywność szczątkową w glebie, przy podawaniu do gleby, długi czas hamowania kiełkowania chwastów, długi czas utrzymywania się efektu hamującego wzrost chwastów przy podawaniu na zielone części roślin, hamowanie wzrostu chwastów wyrosłych oraz znakomitą stabilność tych właściwości przy oddziaływaniu takich czynników, jak opady i wilgoć atmosferyczna i wysoka temperatura.

Nowe związki o wzorze 1 mają podstawnik metylowy w położeniu γ układu pirydyloksyfenoksyizobutenyloвого, który nadaje tym związkom szczególną czynność chwastobójczą, zwłaszcza chwastów trawiastych, jak sorghum halepense, wyczyniec, chwastnica jednostronna i Digitaria adscendens

Heur., przy braku fitotoksyczności wobec szeroko-
listnych roślin uprawnych, takich jak rzodkiew,
soja, fasola adzuki, orzech ziemny, bawełna, len,
burak ćwikłowy, burak cukrowy, ziemniak, rze-
pak, oliwka kapusta sałata, pomidor, oberżyna,
cebula, arbuz, truskawka, piment, słonecznik, her-
bata, kawa, kauczuk, mięta, chmiel i tytoń.

Srodek chwastobójczy według wynalazku nano-
si się żadanymi sposobami, w każdej porze roku
na glebę lub rośliny zielone, przed i po wzej-
ściu.

Do typowych chwastów trawiastych, które mo-
żna zwalczać środkami chwastobójczymi według
wynalazku należą rośliny o następujących naz-
wach angielskich (w nawiasach nazwy polskie
lub łacińskie): johnson grass (sorghum halepense),
quack grass (perz właściwy), para-grass, southern
sandbar, finger grass, bermuda grass, crowfoot
grass, large crab grass (*Digitaria adscendens* Heur.),
crab grass (palusznik krwawy), barnyard grass
(chwastnica jednostronna), jungle rice, cattail
grass, goose grass (przytulica czepna), cogon grass,
wrinkle grass, southern cut grass, bearded splan-
gle top, red splangle top, mexican splangle top,
brown top panicum, sour paspalum, water paspa-
lum, natal grass, raoul grass, green foxtail (włoś-
nica zielona), bristly foxtail, yellow foxtail.

Nowe związki mają niskie ciśnienie pary i nie
wywierają efektu fitotoksycznego wobec rosna-
cych roślin trawiastych, takich jak pszenica, jęcz-
mień, owies i ryż.

Pirydyloksyfenoksylowe pochodne nienasyconych
związków, o wzorze 1 (znaczenie Z wyżej podane)
można wytwarzać działając na nienasycony halo-
genek o wzorze 2 (Z' oznacza Z lub grupę, którą
można przeprowadzić w Z, a Hal oznacza atom
chlorowca) pirydyloksyfenolem o wzorze 3, w obe-
cności zasady, w 0 do 150°C, w ciągu 1 do 20 go-
dzin i, jeżeli to konieczne, przeprowadzając Z' w
Z. Grupami Z' dającymi się przeprowadzić w Z
są cyjanowa, atomy chlorowców i inne grupy
funkcyjne.

Odpowiednimi zasadami są wodorotlenki metali
alkalicznych, jak wodorotlenek sodu lub wodoro-
tlenek potasu, węglany metali alkalicznych, jak
węglan sodu lub węglan potasu, wodorowęglan
sodu, alkoholany, jak etylan sodu i trzeczorzędowe
aminy, jak trójetiloamina, dwumetyloanilina lub
pirydyna.

Odpowiednie środowiska reakcji obejmują wo-
dę, aceton, keton metyloetylowy, metanol, izopro-
panol, butanol, dwumetyloformamid, dwumetylo-
sulfotlenek, czterowodorofuran, benzen, toluen
ksylen, chlorobenzen, chloroform, czterochlorek wę-
gla, dwuchloroetan itp.

Otrzymany związek można przeprowadzić w ża-
daną pirydyloksyfenoksylovą pochodną dalej po-
danymi sposobami.

Pirydyloksyfenoksylowe pochodne nienasyconych
związków, o wzorze 1, można wytwarzać działając
bezpośrednio pirydyloksyfenolem o wzorze 3, na
kwas chlorowcobotenokarboksylowy lub chlorow-
copentenol o wzorze 4, w obecności odpowiednie-
go rozpuszczalnika, w 0 do 150°C, w ciągu 1 do
20 godzin.

Estry nienasyconych kwasów z podstawnikiem
pirydyloksyfenoksylovym, o wzorze 5, można wy-
tworzyć działając pirydyloksyfenolem o wzorze 3
na kwas chlorowcobotenokarboksylowy, z wytwo-
rzeniem związku o wzorze 6, który, ewentualnie
po przeprowadzeniu w halogenek kwasowy, pod-
daje się reakcji ze związkiem o wzorze ROH. Re-
akcję prowadzi się w rozpuszczalniku lub bez roz-
puszczalnika, w 0 do 150°C, w ciągu 1 do 20 go-
dzin.

Halogenek pirydyloksylowej pochodnej niena-
syconego kwasu, o wzorze 7, łatwo można otrzy-
mać działając na kwas o wzorze 6 czynnikiem
chlorowcującym, jak chlorek tionylu lub trójhalo-
genki fosforu.

Tioloestry nienasyconych kwasów z podstawni-
kiem pirydyloksyfenoksylovym, o wzorze 8, mo-
żna wytwarzać działając na kwas o wzorze 6 lub
na halogenek kwasowy o wzorze 7 odpowiednim
merkaptanem, w obecności zasady, stanowiącej
czynnikiem wiążący chlorowcowodór. Reakcję prowa-
dzi się w odpowiednim rozpuszczalniku lub bez
roztworu, w -10 do 150°C, w ciągu 1 do
20 godzin.

Pirydyloksyfenoksylopentenole o wzorze 9 można
wytwarzać przez uwodornianie kwasu o wzorze 6,
halogenku kwasowego o wzorze 7 lub estru. Uwo-
dornianie przeprowadza się czynnikiem redukują-
cym, takim jak borowodorek sodu lub wodorek li-
towoglinowy, w odpowiednim obojętnym rozpusz-
czalniku, w -20 do 100°C, w ciągu 1 do 20 go-
dzin.

Reakcją podstawową w wytwarzaniu powyż-
szych związków jest reakcja pirydyloksyfenolu o
wzorze 3 z nienasyconym halogenkiem o wzorze
2. Produkt otrzymany w reakcji podstawowej mo-
żna przekształcać, jak następuje:

a) Działając na nienasycony kwas z podstawni-
kiem pirydyloksyfenoksylovym, o wzorze 6, zwią-
kiem o wzorze ROH, w którym R ma wyżej po-
dane znaczenie, w obecności katalizatora, jak ara-
matyczny kwas sulfonowy, np. benzenosulfonowy,
toluenosulfonowy lub β -naftalenosulfonowy; bez-
wodny siarczan, jak bezwodny siarczan miedzi lub
bezwodny siarczan żelaza; tlenochlorek fosforu,
bezwodnik kwasu fosforowego, trójtlenek boru
lub kwasowy jonit, w 20 do 150°C lub we wrzeniu
pod chłodnicą zwrotną, w ciągu 1 do 20 godzin.

b) Działając na nienasycony kwas z podstawni-
kiem pirydyloksyfenoksylovym, o wzorze 6, za-
sada, jak wodorotlenek metalu alkalicznego, wo-
drotlenek metalu ziem alkalicznych lub zasada
organiczna, jak amina lub związek aminowy, w
środowisku reakcji, w 0 do 100°C, w ciągu 0,5 do
10 godzin.

c) Działając na halogenek kwasu pirydylofeno-
sybutenokarboksylowego, o wzorze 7, związkiem
o wzorze ROH lub R'SH, gdzie R i R' mają wy-
żej podane znaczenia, w obecności zasady wią-
żącej chlorowcowodór, w rozpuszczalniku lub w
nadmiarze związku o wzorze ROH, w -10 do
150°C, w ciągu 1 do 20 godzin.

Odpowiednimi czynnikiem wiążącymi chlorowco-
wodór są nieorganiczne i organiczne zasady, jak
wodorotlenki metali alkalicznych, np. wodorotle-

nek sodu lub wodorotlenek potasu; węglany metali alkalicznych, jak węglan sodu lub węglan potasu; wodorowęglan sodu; alkoholany, jak etylan sodu; i trzeciorzędowe aminy, jak trójetyloamina, dwumetyloanilina lub pirydyna.

Odpowiednie środowiska reakcji stanowią aceton, keton metyloetylowy, dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek, czterowodorofuran, benzen, toluen, ksylen, chlorobenzen, chloroform, czterochlorek węgla i dwuchloroetan.

Halogenek kwasu pirydyloksyfenoksybutenokarboksylowego o wzorze 7 można otrzymać działając na odpowiedni kwas o wzorze 6 chlorkiem tionylu lub trójhalegenkiem fosforu, w rozpuszczalniku.

d) Pochodną kwasu pirydyloksyfenoksybutenokarboksylowego o wzorze 10, w którym M oznacza atom metalu alkalicznego, metalu ziem alkalicznych lub metalu ciężkiego lub grupę aminową, w tym alkiloaminową lub aryloaminową, można łatwo otrzymać przez zobojętnienie kwasu lub chlorku kwasowego odpowiednią zasadą. Reakcję korzystnie prowadzi się w rozpuszczalniku, w temperaturze wyższej od pokojowej.

e) Pirydyloksyfenoksyntenol o wzorze 11, w którym B oznacza atom wodoru lub grupę alkilokarbonylową, chlorowcoalkilokarbonylową, arylokarbonylową, alkiloaminokarbonylową lub aryloaminokarbonylową, łatwo można otrzymać działając na 4-chlorowcopentenol-2 lub na ester tego związku pirydyloksyfenolem o wzorze 3. Reakcję korzystnie prowadzi się w rozpuszczalniku, w obecności zasady.

Wytworzony pirydyloksyfenoksyntenol ($B=H$) można zestryfikować, otrzymując odpowiedni ester.

f) Pirydyloksyfenoksyłowe pochodne nienasyconych związków, o wzorze 9, można otrzymać przez redukcję odpowiednich związków o wzorze 12, w którym A' oznacza grupę OR lub atom chlorowca, otrzymanych według a), b), c), d) lub e), za pomocą wodoru litowoglinowego lub borowodoru sodu. Reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku w -20 do 100°C , w ciągu 1 do 20 godzin. Otrzymane pirydyloksyfenoksyntenol można estryfikować, otrzymując odpowiedni ester.

Poniżej przedstawiono przykłady wytwarzania związków o wzorze 1.

Przykład I. Ester metylowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1.

Do roztworu 12,8 g (0,05 mola) 4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenolu i 11,6 g (0,06 mola) estru metylowego kwasu 3-bromobuteno-1-karboksylowego-1 w 70 ml metanolu dodano 7,6 g (0,055 mola) węglanu potasu i w ciągu 3 godzin utrzymywano mieszaninę we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę reakcyjną ekstrahowano eterem. Eterowy ekstrakt przemyto kolejno wodą, rozcieńczonym kwasem solnym i wodą, odwodniono nad bezwodnym siarczanem sodu i oddestylowano eter i niskowrzące związki. Pozostałość przedestylowano w 140°C pod ciśnieniem 1,3 Pa, otrzymując 16,4 g (wydajność 89,2%) pomarańczowej barwy, lepkiej cieczy; n_D^{20} 1,5548.

Przykład II. Kwas 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowy-1.

Do roztworu etylanu sodu, otrzymanego przez rozpuszczenie 0,9 g (0,04 mola) metalicznego sodu w 70 ml etanolu, dodano 9,0 g (0,035 mola) 4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenolu, a następnie 9,4 g (0,045 mola) estru etylowego kwasu 3-bromobuteno-1-karboksylowego-1. Mieszaninę utrzymywano w ciągu 3 godzin we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną, po czym dodano 24 ml 10% wodnego roztworu wodorotlenku sodu i kontynuowano ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną w ciągu dalszych 30 minut. Mieszaninę reakcyjną wylano do 150 ml wody, otrzymując roztwór soli sodowej kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1. Do roztworu dodano stężonego kwasu solnego, w celu zakwaszenia, otrzymując oleisty produkt, który zestalił się. Stały produkt odsączono, wysuszono i przekrystalizowano z etanolu, otrzymując 9,7 g (wydajność 78,3%) białej barwy, krystalicznego proszku o temperaturze topnienia 157 do 159°C .

Przykład III. Sól sodowa kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1.

17,7 g (0,05 mola) kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1 rozpuszczono w 24,1 g (0,05 mola) 5% wodnego roztworu wodorotlenku sodu. Po oddestylowaniu wody otrzymano 180 g (95,5%) białej barwy krystalicznego proszku o temperaturze topnienia 240 do 245°C .

Takim samym sposobem można otrzymać sól potasową, stosując wodorotlenek potasu. Sól wapniową, żelazną, cynkową, manganową i glinową można otrzymać działając na wodny roztwór soli sodowej lub potasowej powyższego kwasu solą.

Przykład IV. Sól dwumetyloaminowa kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1.

W 30 ml 5% wodnego roztworu dwumetyloaminy rozpuszczono 14,2 g (0,04 mola) kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego, po czym w obrotowej wyparce oddestylowano nadmiar dwumetyloaminy i wodę, otrzymując 15,6 g (wydajność 97,4%) lepkiej cieczy pomarańczowej barwy.

W taki sam sposób można otrzymać sól amonową, metyloaminową, etyloaminową, n-propyloaminową, izopropyloaminową, dwuetyloaminową, dwu-n-propyloaminową, dwuizopropyloaminową, dwubutyloaminową, trójetyloaminową, pirydynową i pikolinową kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1.

Przykład V. Ester etylowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1.

Mieszaninę 17,7 g (0,05 mola) kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1, 50 ml etanolu, 50 ml benzenu i 3 g stężonego kwasu siarkowego utrzymywano w ciągu 4 godzin we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną, oddestylowując powstającą wodę. Mieszaninę reakcyjną rozcieńczono 100 ml benzenu, przemyto wodą, po czym fazę benzenową odwodniono nad bezwodnym siarczanem sodu, oddestylowano benzen i związki niskowrzące, a pozostałość przedestylowano.

wano w 140°C, pod ciśnieniem 1,3 Pa, otrzymując 15,2 g (wydajność 82,8%) lepkiej cieczy barwy pomarańczowej; n_D^{20} 1,5697.

Przykład VI. Ester IIrzb. butylowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksyłowego-1.

Mieszaninę 10,6 g (0,03 mola) kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksyłowego-1 i 30 ml chlorku tionylu utrzymywano w ciągu 6 godzin we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną. Nadmiar chlorku tionylu oddestylowano z mieszaniny reakcyjnej, a pozostały chlorek kwasowy zmieszano z 30 ml IIrzb. butanolu. Mieszaninę reakcyjną stopniowo podgrzano do 60°C i utrzymywano w tej temperaturze w ciągu 5 godzin. Po oddestylowaniu nadmiaru IIrzb. butanolu otrzymano 10,7 g (wydajność 90,3%) lepkiej cieczy barwy pomarańczowej; n_D^{20} 1,5565.

Przykład VII. Ester allilowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksyłowego-1.

11,2 g (0,03 mola) chlorku kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloro-2-piryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksyłowego-1, otrzymanego jak opisano w przykładzie VI, dodano do mieszaniny 2,3 g (0,04 mola) alkoholu allilowego, 2,6 g (0,033 mola) pirydyny i 100 ml bezwodnego toluenu, przy mieszanii i oziębianiu. Mieszaninę kontynuowano w ciągu 3 godzin w temperaturze pokojowej. Produkt przemyto wodą i odwodniono nad bezwodnym siarczanem sodu, po czym oddestylowano toluen i niskowrzące związki. Pozostałość przedestylowano w 140°C pod ciśnieniem 1,3 Pa, otrzymując 9,8 g (wydajność 86,5%) lepkiej cieczy barwy pomarańczowej; n_D^{20} 1,5706.

Tym samym sposobem, stosując zamiast alkoholu allilowego alkohol 2-butenylowy lub 1-butenylowy, otrzymano ester butenylowy i ester butynylowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksyłowego-1.

Przykład VIII. Ester metoksyetoksyetylowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksyłowego-1.

Mieszaninę 35,5 g (0,1 mola) kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksyłowego-1, 24 g (0,2 mola) 2-(2-metoksyetoksy)etanolu, 100 ml benzenu i 5 g stężonego kwasu siarkowego utrzymywano w ciągu 7,5 godzin we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną, do oddestylowania całości powstającej wody.

Po zakończeniu reakcji fazę benzenową przemyto kolejno wodą, 5% roztworem wodorowęglanu sodu i wodą, odwodniono nad bezwodnym siarczanem sodu, po czym oddestylowano benzen i niskowrzące związki. Pozostałość przedestylowano w 120°C, pod ciśnieniem ~ 8 Pa, otrzymując 38,6 g (wydajność 84,5%) lepkiej cieczy barwy pomarańczowożółtej; n_D^{20} 1,5685.

Estyfikacja przeprowadzona tym samym sposobem, lecz z użyciem zamiast 2-(2-metoksyetoksy)etanolu 2-(2-etoksyetoksy)etanolu lub 2-(2-n-propoksyetoksy)etanolu, dała odpowiednio ester etoksyetylowy i ester n-propoksyetylowy kwasu

3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksyłowego-1.

Przykład IX. Ester pirydyłometylowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksyłowego-1.

Mieszaninę 11,2 g (0,03 mola) chlorku kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksyłowego-1 i 7,1 g (0,065 mola) 3-hydroksymetylopirydyny w 50 ml benzenu ogrzewano w ciągu 4 godzin, przy mieszanii. Po zakończeniu reakcji mieszaninę przemyto kolejno wodą, 5% wodnym roztworem wodorowęglanu sodu, wodą, 5% kwasem solnym i wodą, odwodniono nad bezwodnym siarczanem magnezu i pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowano benzen, otrzymując 12 g (wydajność 92,3%) lepkiej cieczy barwy czerwona-wobrazowej; n_D^{20} 1,5670.

Ekstryfikacja przeprowadzona tym samym sposobem, w której zamiast 3-hydroksymetylopirydyny użyto alkoholu benzyłowego, dała ester benzyłowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksyłowego-1.

Przykład X. Ester 3-metoksy-3-metylobutyłowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksyłowego-1.

W 50 ml ketonu metyloetylowego rozpuszczono 5,1 g (0,02 mola) 4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenolu i 6,1 g (0,022 mola) estru 3-metoksy-3-metylobutyłowego kwasu 3-bromobuteno-1-karboksyłowego-1, do roztworu dodano 3,0 g (0,022 mola) węglanu potasu, przy mieszanii w temperaturze pokojowej, po czym całość w ciągu 5 godzin utrzymywano we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną. Po oziębieniu mieszaninę przesączono, a do przesączu dodano 200 ml benzenu, przemyto go kolejno dwukrotnie 50 ml nasyconego wodnego roztworu wodorowęglanu sodu i trzykrotnie 50 ml wody, odwodniono nad bezwodnym siarczanem sodu i oddestylowano benzen i niskowrzące związki. Pozostałość przedestylowano w 105°C, pod ciśnieniem 15,9 Pa otrzymując 8,1 g (wydajność 89,1%) lepkiej cieczy jasnobrązowej barwy; n_D^{20} 1,5547.

Tym samym sposobem, stosując zamiast estru 3-metoksy-3-metylobutyłowego ester 3-etoksy-3-metylobutyłowy kwasu 3-bromobuteno-1-karboksyłowego-1, otrzymano ester 3-etoksy-3-metylobutyłowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksyłowego-1.

Przykład XI. Ester S-metyłowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-tiokarboksyłowego-1.

Do roztworu 2,9 g (0,06 mola) metylomerkaptanu dodano 7,6 g (0,055 mola) węglanu potasu i przy mieszanii w 5 do 10°C dodano 20,5 g (0,05 mola) bromku kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksyłowego-1. Mieszaninę kontynuowano w ciągu 4 godzin w temperaturze pokojowej. Do mieszaniny reakcyjnej dodano wody, fazę toluenową przemyto wodą i odwodniono nad bezwodnym siarczanem sodu, po czym oddestylowano toluen, otrzymując 16,7 g (wydajność 86,0%) lepkiej cieczy pomarańczowej barwy; n_D^{20} 1,6072.

Tym samym sposobem, stosując zamiast metylomerktanu etylomerktanu, propylomerktanu lub butylomerktanu, otrzymano ester S-etylowy, S-propylowy i S-butyłowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1.

Przykład XII. 4-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/penten-2-ol-1.

W 50 ml eteru zawieszono 0,9 g (0,0226 mola) wodoru litowoglinowego, a do zawiesiny wkröpfono w ciągu 30 minut, utrzymując temperaturę 10 do 15°C, roztwór 8,4 g (0,0226 mola) chlorku kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1 w 50 ml eteru. Po zakończeniu wkraplania całość mieszano w ciągu godziny w temperaturze pokojowej, po czym wylano do 100 ml wody z lodem. Fazę eterową przeżyto wodą, odwodniono nad bezwodnym siarczanem sodu i oddestylowano eter, otrzymując 6,0 g (wydajność 77,9%) lepkiej cieczy barwy pomarańczowożółtej; n_D^{20} 1,5784.

Przykład XIII. Ester 2-chloroetylowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1.

W 50 ml benzenu zmieszano 5,6 g (0,015 mola) chlorku kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1 i 1,3 g (0,017 mola) etylenochlorohydryny, a mieszaninę utrzymywano w ciągu 3 godzin we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną, do ukończenia wywiązania się chlorowodoru. Po oziębieniu mieszaninę reakcyjną przeżyto 5% wodnym roztworem wodorotlenku sodu i wodą. Warstwę benzenową odwodniono nad bezwodnym siarczanem sodu, odpędzono benzen i niskowrzące związki, a pozostałość przedestylowano w 110°C/9,3 Pa, otrzymując 5,2 g (wydajność 83,2%) lepkiej cieczy barwy pomarańczowej; n_D^{20} 1,5770.

Tym samym sposobem, stosując zamiast etylenochlorohydryny alkohol 2,2,2-trójkloroetylowy lub alkohol 3-chloropropylowy lub etylenobromohydrynę, otrzymano odpowiednio ester 2,2,2-trójkloroetylowy, 3-chloropropylowy lub 2-bromoetylowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1.

Przykład XIV. Ester p-tolilowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1.

W 20 ml acetonu rozpuszczono 5,6 g (0,015 mola) chlorku kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1. Roztwór wkröpfono do roztworu 1,6 g (0,015 mola) 4-metylofenolu i 1,3 g (0,15 mola) wodorowęglanu sodu w 20 ml acetonu. Wkraplanie prowadzono w ciągu 10 minut, chłodzeniem utrzymując temperaturę 10 do 15°C. Po wkropleniu mieszaninę reakcyjną mieszano w ciągu godziny w temperaturze pokojowej, po czym wylano do wody. Otrzymany oleisty produkt ekstrahowano benzenem. Benzenowy ekstrakt przeżyto 5% wodnym roztworem wodorotlenku sodu i wodą, odwodniono nad bezwodnym siarczanem sodu i oddestylowano benzen i niskowrzące związki, a pozostałość przedestylowano w 100°C/10,6 Pa, otrzymując 5,8 g (wydaj-

ność 86,5%) lepkiej cieczy barwy brązowej; n_D^{20} 1,5699.

Takim samym sposobem, stosując zamiast 4-metylofenolu fenol, 3-metylofenol lub 4-chlorofenol otrzymano odpowiednio ester fenyłowy, 3-metylofenylowy i 4-chlorofenyłowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1.

Poniżej zestawiono typowe związki otrzymane powyższymi sposobami. W dalszej części opisu związki określano według ich numerów.

Związek nr 1

kwas 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowy-1,

krystaliczny proszek barwy białej, temperatura topnienia 157 do 159°C.

Związek nr 2

sól sodowa kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1,

krystaliczny proszek barwy białej, temperatura topnienia 241 do 245°C.

Związek nr 3

sól dwuetyloaminowa kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1,

lepka ciecz barwy pomarańczowej.

Związek nr 4

ester metylowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1,

lepka ciecz barwy pomarańczowej, n_D^{20} 1,5548, temperatura wrzenia >130°C/1,33 Pa.

Związek nr 5

ester etylowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1,

lepka ciecz barwy pomarańczowej, n_D^{20} 1,5697, temperatura wrzenia >135°C/9,3 Pa.

Związek nr 6

ester n-propylowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1,

lepka ciecz barwy pomarańczowej, n_D^{20} 1,5614, temperatura wrzenia >120°C/13,3 Pa.

Związek nr 7

ester izopropylowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1,

lepka ciecz barwy pomarańczowej, n_D^{20} 1,5593, temperatura wrzenia >130°C/1,3 Pa.

Związek nr 8

ester II rz. butylowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1

lepka ciecz barwy pomarańczowej, n_D^{20} 1,5565, temperatura wrzenia >120°C/26,6 Pa.

Związek nr 9

ester 2-chloroetylowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1,

lepka ciecz barwy pomarańczowej, n_D^{20} 1,5770, temperatura wrzenia >110°C/9,3 Pa.

Związek nr 10

ester 2-bromoetylowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1,

lepka ciecz barwy pomarańczowej, n_D^{20} 1,5810, temperatura wrzenia >125°C/13,3 Pa.

Związek nr 11

ester allilowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)-fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1, lepka ciecz barwy pomarańczowej, n_D^{20} 1,5706, temperatura wrzenia $>120^\circ\text{C}/13,3$ Pa.

Związek nr 12

ester propargilowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)-fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1, lepka ciecz barwy pomarańczowej, n_D^{20} 1,5905, temperatura wrzenia $>130^\circ\text{C}/7,9$ Pa.

Związek nr 13

ester fenyłowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)-fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1, lepka ciecz barwy pomarańczowej, n_D^{20} 1,5601, temperatura wrzenia $>110^\circ\text{C}/9,3$ Pa.

Związek nr 14

ester metoksyetoksyetyłowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)-fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1,

lepka ciecz barwy brązowej, n_D^{20} 1,5685, temperatura wrzenia $>125^\circ\text{C}/9,3$ Pa.

Związek nr 15

ester pirydylometylowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)-fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1,

lepka ciecz barwy brązowej, n_D^{20} 1,5670, temperatura wrzenia $>110^\circ\text{C}/9,3$ Pa.

Związek nr 16

ester p-tolilowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)-fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1,

lepka ciecz barwy brązowej, n_D^{20} 1,5699, temperatura wrzenia $>100^\circ\text{C}/10,6$ Pa.

Związek nr 17

ester 3-metoksy-3-metylobutyłowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)-fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1,

lepka ciecz barwy jasnobrązowej, n_D^{20} 1,5547, temperatura wrzenia $>110^\circ\text{C}/13,3$ Pa.

Związek nr 18

ester S-metyłowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)-fenoksy/buteno-1-tiokarboksylowego-1,

lepka ciecz barwy brązowej, n_D^{20} 1,6072

Związek nr 19

ester S-etyłowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)-fenoksy/buteno-1-tiokarboksylowego-1,

lepka ciecz barwy brązowej, n_D^{20} 1,5973.

Związek nr 20

ester S-n-propylowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)-fenoksy/buteno-1-karboksylowego-1,

lepka ciecz barwy brązowej, n_D^{20} 1,6002, temperatura wrzenia $>125^\circ\text{C}/5,3$ Pa.

Związek nr 21

ester S-n-butyłowy kwasu 3-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)-fenoksy/buteno-1-tiokarboksylowego-1,

lepka ciecz barwy brązowej, n_D^{20} 1,6120, temperatura wrzenia $>120^\circ\text{C}/3,9$ Pa.

Związek nr 22

4-/4-(3,5-dwuchloropiryd-2-yloksy)-fenoksy/penten-2-ol-1

lepka ciecz barwy pomarańczowożółtej, n_D^{20} 1,5784.

Nowe związki według wynalazku, wytwarzane powyższymi sposobami, wykazują znaczną czynność chwastobójczą, przy braku fitotoksyczności

wobec wielu roślin uprawnych i mogą być stosowane w polu, na ryżowisku, w sadach, w lasach i na gruntach nieuprawnych, przez podawanie na glebę lub zielone części roślin, odpowiednio wybranym sposobem i w odpowiedniej dawce składnika czynnego.

Dawka związku czynnego jest zależna od warunków pogodowych, warunków glebowych, postaci kompozycji, pory roku, sposobu podawania, rodzaju rośliny uprawnej i rodzaju chwastów oraz stadium rozwoju chwastów, wynosząc zwykle 0,01 do 10 kg, korzystnie 0,1 do 5 kg, a zwłaszcza 0,5 do 3 kg na hektar, przy podawaniu do gleby lub na zielone części roślin.

Stężenie składnika czynnego w podawanej kompozycji wynosi 10 do 10 000 ppm, korzystnie 100 do 5 000 ppm, a zwłaszcza 250 do 3 000 ppm. W przypadku rozpylania z samolotu, stężenie składnika czynnego w środku chwastobójczym wynosi zwykle 10 000 do 75 000 ppm. Przykładowo, 0,5 do 1,5 kg składnika czynnego rozpyła się w masie kompozycji 20 do 50 litrów/ha.

W przypadku stosowania do celów chwastobójczych, związek o wzorze 1 można podawać jako taki lub w postaci kompozycji, jak granulki, higroskopijny proszek, proszek do opylania, koncentrat emulsji, zawiesina itp.

Przy wytwarzaniu środka chwastobójczego według wynalazku, związek czynny o wzorze 1 można jednorodnie zmieszać lub rozpuścić w odpowiednim adjuwancie, jak stały nośnik, np. talk, bentonit, glina, kaolin, ziemia okrzemkowa, żel krzemionkowy, wermikulit, wapno, piasek krzemionkowy, siarczan amonu lub mocznik; nośnik ciekły, np. alkohol, dioksan, aceton, cykloheksanon, metylonaftalen lub dwumetyloformamid; środki powierzchniowo czynne, jak środki emulgujące, dyspergujące lub zwilżające, np. siarczany alkilu, sulfonian alkilu, etery polioksyetylenoglikolowe, etery polioksyetylenoalkarylowe, jak eter polioksyetylenononylofenolowy lub ester monoalkilowy polioksyetylenosorbitu; karboksymetyloceluloza, guma arabska i inne adjuwanty.

Środki chwastobójcze według wynalazku zawierają składniki czynne, adjuwanty i dodatki w niżej podanych ilościach.

Proszek higroskopijny:

składnik czynny: 5 do 95% wagowych, korzystnie 20 do 50% wagowych,

środek powierzchniowo czynny: 1 do 20% wagowych, korzystnie 5 do 10% wagowych, stały nośnik: 5 do 85% wagowych, korzystnie 40 do 70% wagowych.

Składnik czynny miesza się ze stałym nośnikiem i środkiem powierzchniowo czynnym, a mieszaninę sproszkowuje.

Koncentrat emulsji:

składnik czynny: 5 do 95% wagowych, korzystnie 20 do 70% wagowych,

środek powierzchniowo czynny: 1 do 40% wagowych, korzystnie 5 do 20% wagowych, ciekły nośnik: 5 do 90% wagowych, korzystnie 30 do 60% wagowych.

Składnik czynny rozpuszcza się w ciekłym nośni-

ku i miesza ze środkiem powierzchniowo czynnym.

Proszek do opylania:

składnik czynny: 0,5 do 10% wagowych, korzystnie 1 do 5% wagowych,
stały nośnik: 99,5 do 90% wagowych, korzystnie 99 do 95% wagowych.

Składnik czynny miesza się z dokładnie rozdronionym stałym nośnikiem, a mieszaninę sproszkowuje.

Granulki:

składnik czynny: 0,5 do 40% wagowych, korzystnie 2 do 10% wagowych,
stały nośnik: 99,5 do 60% wagowych, korzystnie 98 do 90% wagowych.

Składnik czynny natryskuje się na stały nośnik lub dalej powleka stałym nośnikiem, z wytworzeniem granulki.

Do środka chwastobójczego według wynalazku można dodawać dalszych związków o działaniu chwastobójczym. Do odpowiednich dodatkowych związków chwastobójczych należą związki typu kwasów karboksylowych, jak kwas 2,3,6-trójklorobenzoesowy i jego sole, kwas 2,3,5,6-czterochlorobenzoesowy i jego sole, kwas 2-metoksy-3,5,6-trójklorobenzoesowy i jego sole, kwas 2-metoksy-3,6-dwuchlorobenzoesowy i jego sole, kwas 2-metylo-3,6-dwuchlorobenzoesowy i jego sole, kwas 2,3-dwuchloro-6-metylobenzoesowy i jego sole, kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy i jego sole, kwas 2,4,5-trójklorofenoksyoctowy i jego sole i estry, kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy i jego sole i estry, kwas 2-(2,4,5-trójklorofenoksy) propionowy i jego sole i estry, kwas 3-(2,4-dwuchlorofenoksy) masłowy i jego sole i estry, kwas 3-(2-metylo-4-chlorofenoksy) masłowy i jego sole i estry, kwas 2,3,6-trójklorofenyllooctowy i jego sole, kwas 3,6-endoketosześciowodoroftalowy i jego sole, 2,3,5,6-czterochlorotereftalan dwumetylu, kwas trójkloropoctowy i jego sole, kwas 1,1-dwuchloropropionowy i jego sole i kwas 1,2-dwuchloroizomasyłowy i jego sole; związki typu kwasu karbaminowego, jak N,N-dwu(n-propylo)tiolokarbaminian S-etylu, N,N-dwu(n-propylo) tiolokarbaminian S-n-propyłu, N-etylo-N(n-butylo)tiolokarbaminian S-etylu, N-etylo-N(n-butylo) tiolokarbaminian S-n-propyłu, N,N-dwuetylodwutiokarbaminian S-2-chloroalilu, N-metylodwutiokarbaminian, ester S-etylowy 1-tiokarboksyzsześciowodoro-1H-azepiny, N,N-dwuetylotiolokarbaminian S-(4-chlorobenzylu), N,N-dwu-II rz. butylotiolokarbaminian S-benzylu, N-fenylokarbaminian izopropylu, N-(3-chlorofenylo) karbaminian izopropylu, N-(3-chlorofenylo) karbaminian 4-chlorobutyn-2-ylu, N-(3,4-dwuchlorofenylo) karbaminian metylu i N-(4-aminobenzenosulfonylo) karbaminian metylu; związki typu fenolu, jak II rz. butylo-4,6-dwunitrofenol i jego sole oraz pięcioklorofenol i jego sole; związki typu mocznika, jak 3-(3,4-dwuchlorofenylo)-1,1-dwumetylomocznik, 3-fenylo-1,1-dwumetylo-3-(3,4-dwuchlorofenylo)-3-metoksy-1,1-dwumetylomocznik, 3-(4-chlorofenylo)-3-metoksy-1,1-dwumetylomocznik, 3-(3,4-dwuchlorofenylo)-1-n-butylo-1-metylomocznik, 3-(3,4-dwuchlorofenylo)-1-metoksy-1-metylomocznik, 3-(4-chlorofenylo)-1-metoksy-1-

-metylomocznik, 3-(3,4-dwuchlorofenylo)-1,1,3-trójmetylomocznik, 3-(3,4-dwuchlorofenylo)-1,1-dwuetylomocznik, 1-(2-metylocykloheksylo)-3-fenylo-1,1,3-trójmetylomocznik, 1-(5-III rz. butylo-1,3,4-triadiazol-2-ylu)-1,3-dwumetylomocznik, 3-(3-chloro-4-metylofenylo)-1,1-dwumetylomocznik, 3-(3-chloro-4-metoksyfenylo)-1,1-dwumetylomocznik; związki typu triazyny, jak 2-chloro-4,6-bis(etyloamino)-s-triazyna, 2-chloro-4-etyloamino-6-izopropylamino-s-triazyna, 2-chloro-4,6-bis(metoksypropylamino)-s-triazyna, 2-metoksy-4,6-bis(izopropylamino)-s-triazyna, 2-metylomerkapt-4,6-bis(izopropylamino)-s-triazyna, 2-metylomerkapt-4,6-bis(etyloamino)-s-triazyna, 2-metylomerkapt-4-etyloamino-6-izopropylamino-s-triazyna, 2-chloro-4,6-bis(izopropylamino)-s-triazyna, 2-metoksy-4,6-bis(etyloamino)-s-triazyna, 2-metoksy-4-etyloamino-6-izopropylamino-s-triazyna, 2-metylomerkapt-4-(2-metoksyetyloamino)-6-izopropylamino-s-triazyna, 2-(2-chloro-4-etyloamino-s-triazyn-6-ylu)amino-1-metylopropionitryl, 4-amino-6-III rz.-butylo-3-metylotio-1,2,4-triazyno(4H)-on-5- i 3-cykloheksylo-6-dwumetyloamino-1-metylo-s-triazyno(1H, 3H)dion-2,4; związki typu eteru, jak eter 2,4-dwuchloro-4'-nitrodwufenyloowy, eter 2,4,6-trójkchloro-4'-nitrodwufenyloowy, eter 2,4-dwuchloro-6-fluoro-4'-nitrodwufenyloowy, eter 3-metylo-4'-nitrodwufenyloowy, eter 3,5-dwumetylo-4'-nitrodwufenyloowy, eter 2,4'-dwunitro-4-trójkfluorometylo-4'-nitrodwufenyloowy, eter 2,4-dwuchloro-3'-metoksy-4'-nitrodwufenyloowy, eter 2-chloro-4-trójkfluorometylo-4'-nitrodwufenyloowy, eter 2-chloro-4-trójkfluorometylo-3'-etoksy-4'-nitrodwufenyloowy, eter 2-chloro-4-trójkfluorometylo-3'-etoksykarbonylo-4'-nitrodwufenyloowy i eter 2-chloro-4-trójkfluorometylo-3'-etoksykarbonylo-4'-nitrodwufenyloowy; związki typu anilidów, jak N-(3,4-dwuchlorofenylo)propionamid, N-(3,4-dwuchlorofenylo)-2-metyloakrylamid, N-(3-chloro-4-metylofenylo)-2-metylopentamid, N-(3,4-dwuchlorofenylo)trójmetyloacetamid, N-(3,4-dwuchlorofenylo)-2,2-dwumetylowaleramid, N-izopropyl-N-fenylchloroacetamid, N-n-butoksymetylo-N-(2,6-dwuetylofenylo)chloroacetamid i N-n-metoksymetylo-N-(2,6-dwuetylofenylo)chloroacetamid; związki typu uracylu, jak 5-bromo-3-III rz.-butylo-6-metylouracyl, 5-bromo-3-cykloheksylo-1,6-dwumetylouracyl, 3-cykloheksylo-5,6-trójmetylenouracyl, 5-bromo-6-metylouracyl i 3-III rz. butylo-5-chloro-6-metylouracyl; związki typu nitrylu jak 2,6-dwuchlorobenzonitryl, dwufenyloacetoni-tryl, 3,5-dwubromo-4-hydroksybenzonitryl i 3,5-dwujodo-4-hydroksybenzonitryl; inne, jak 2-chloro-N,N-dwualliloacetamid, N-(1,1-dwumetylopropynylo)-3,5-dwuchlorobenzamid, hydrazyd kwasu maleinowego, 3-amino-1,2,4-triazol, metanoarsonian jednosodowy, metanoarsonian dwusodowy, N,N-dwu-metylo-dwufenyloacetamid, N,N-dwu(n-propylo)-2,6-dwunitro-4-trójkfluorometyloanilina, N,N-dwu(n-propylo)-2,6-dwunitro-4-metylosulfonyloanilina, ester 0-(2,4-dwuchlorofenylo)-0-metylowy N-izopropylamidu kwasu tiofosforowego, kwas 4-amino-3,5,6-trójkchloropikolinowy, 2,3-dwuchloro-1,4-naftochinon, dwusiarczek dwumetoksytiokarbonylu, 2,2-dwutlenek 3-izopropylu-1H-2,1,3-benzotiadiazyno (3H)-nu-4, sól 6,7-dwu-wodorodwupirydo-1,2-a:2':1'-

Tablica 6 (próba 2—1)

Związek nr	Dawka składnika czynnego, kg/ha	Ric.	Mai.	Wh.	So.	Cot.	Ra.	B.G.	Cr.G	D.F.	J.G.	G.F.
1	0,25	3	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	10	10	10	8	0
2	0,25	3	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	10	10	10	8	0
3	0,25	3	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	10	10	10	7	0
4	0,25	2	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
5	0,25	2	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
6	0,25	1	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
7	0,25	2	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	10	10	10	9	0
8	0,25	1	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	10	10	10	7	0
9	0,25	2	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	10	10	10	6	0
11	0,25	2	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	10	10	10	9	0
A	0,25	2	3	2	0	0	0	4	5	5	2	0
	0,125	1	2	1	0	0	0	2	3	3	1	0
B	0,25	4	3	3	0	0	0	5	6	6	3	0
	0,125	2	1	2	0	0	0	3	3	4	0	0
C	0,25	3	2	2	0	0	0	5	6	6	3	0
	0,125	1	0	1	0	0	0	2	2	3	1	0
D	0,25	4	3	3	0	0	0	5	5	6	4	0
	0,125	1	1	2	0	0	0	3	2	2	2	0
E	0,25	6	5	4	0	0	0	7	7	7	6	0
	0,125	2	2	3	0	0	0	2	3	4	4	0

Tablica 7 (próba 2—2)

Związek nr	Dawka składnika czynnego, kg/ha	Ric.	Mai.	So.	Wh.	Cot.	Ra.	B.G.	Cr.G.	D.F.	J.G.	G.F.
14	0,25	2	1	1	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	1	0	0	0	0	0	10	10	10	9	0
	0,0625	0	0	0	0	0	0	6	7	7	6	0
15	0,25	2	1	1	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	9	9	9	8	0
	0,0625	0	0	0	0	0	0	4	5	6	4	0
16	0,25	2	1	1	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	1	0	0	0	0	0	9	9	10	8	0
	0,0625	0	0	0	0	0	0	6	7	7	6	0

Tablica 8 (próba 2—3)

Związek nr	Dawka składnika czynnego, kg/ha	Ric.	Mai.	Wh.	So.	Cot.	Ra.	B.G.	Cr.G.	D.F.	J.G.	G.F.
17	0,25	2	1	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,0625	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0

Tablica 9 (próba 2—4)

Związek nr	Dawka składnika czynnego, kg/ha	Ric.	Mai.	Wh.	So.	Cot.	Ra.	B.G.	Cr.G.	D.F.	J.G.	G.F.
18	0,25	4	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
19	0,25	4	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
F	0,25	2	3	1	0	0	0	2	4	3	2	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	0	2	1	1	0

Tablica 10 (próba 3—1)

Związek nr	Stężenie (ppm)	Wh.	Ba.	So.	Ra.	B.G.	Cr.G.
1	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
2	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
3	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
4	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
5	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
6	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
7	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
8	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
9	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
11	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
A	500	2	3	0	0	6	7
	250	1	1	0	0	2	4
B	500	3	4	0	0	6	6
	250	2	1	0	0	3	2
C	500	2	3	0	0	4	4
	250	0	1	0	0	1	2
D	500	3	4	0	0	5	6
	250	2	2	0	0	6	4
E	500	4	4	0	0	6	6
	250	3	3	0	0	3	4

Mai:	kukurydza,
Wh.:	pszenica,
So.:	soja,
Cot.:	bawełna,
Ra.:	rzodkiew,
B.G.:	chwasznica jednostronna (<i>panicum crus-</i> <i>-galli</i> Linn.)
Cr.G.:	palusznik krwawy (<i>digitaria sanguinalis</i> <i>scopoli</i>),
D.F.:	<i>alopecurus aequalis sobolewski</i> var. <i>amu-</i> <i>rensis</i> Ohwi,
J.G.:	<i>sorghum halepense</i> ,
G.F.:	komosa biała (<i>chenopodium album</i> Linn. var. <i>centrorubrum</i> Makino).

Próby przeprowadzono oddzielnie, jak przedstawiono w tablicach.

Próba 3. Działanie na rośliny uprawne i chwasty przy podawaniu na zielone części roślin (po wzejściu lub wykiełkowaniu).

W doniczkach o pojemności 600 cm³, wypełnionych glebą, na głębokości 0,5 cm od powierzchni wysiano nasiona pszenicy, jęczmienia, soi, rzodkwi, chwastnicy jednostronnej i palusznika krwawego. Koncentrat emulsji (sporządzony jak kompozycja nr 2) rozcieńczono wodą, a roztworem opryskano chwasty trawiaste w stadium 3 liścia, a chwasty szerokolistne w stadium pierwszego rozdzielania. Opryskiwania dokonywano roztworem w objętości odpowiadającej 100 litrów/ha, przy założonym stężeniu składnika czynnego.

W 15 dni po zabiegu oceniono czynność chwastobójczą i fitotoksyczność wobec roślin uprawnych. Ocenę przeprowadzono według skali jak w próbie 1.

Wh.:	pszenica,
Ba.:	jęczmień,
So.:	soja,
Ra.:	rzodkiew,
B.G.:	chwasznica jednostronna (<i>panicum crus-</i> <i>-galli</i> Linn.),
Cr.G.:	palusznik krwawy (<i>digitaria sanguinalis</i> <i>scopoli</i>).

Próby przeprowadzono oddzielnie, jak podano w tablicach.

Tablica 11 (próba 3—2)

Związek nr	Stężenie (ppm)	Wh.	Ba.	So.	Ra.	B.G.	Cr.G.
14	500	10	10	0	0	10	10
	250	10	10	0	0	10	10
15	500	10	10	0	0	10	10
	250	10	10	0	0	10	10
16	500	10	10	0	0	10	10
	250	10	10	0	0	10	10

Tablica 12 (próba 3—3)

Związek nr	Stężenie (ppm)	Wh.	Ba.	So.	Ra.	B.G.	Cr.G.
17	500	3	2	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10

Tablica 13 (próba 3—4)

Związek nr	Stężenie (ppm)	Wh.	Ba.	So.	Ra.	B.G.	Cr.G.
18	500	2	2	0	0	10	10
	250	0	1	0	0	10	10
19	500	10	9	0	0	10	10
	250	6	8	0	0	10	10
F	500	4	4	6	7	10	10
	250	2	2	3	3	10	10

Tablica 14 (próba 3—5)

Związek nr	Stężenie (ppm)	Wh.	Ba.	So.	Ra.	B.G.	Cr.G.
22	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10

Próba 4. Działanie na rośliny uprawne i chwasty przy podawaniu na zielone części roślin (po wzejściu).

W doniczkach polietylenowych o pojemności 2000 cm³, wypełnionych glebą, na głębokości 0,5 cm od powierzchni wysiano nasiona ryżu, kukurydzy, soi, bawełny, rzodkwi, chwastnicy jednostronnej, palusznika krwawego, *alopecurus aequalis*, *sorghum halepense* i komosy białej (po 25 nasion każdej rośliny). Koncentrat emulsji (sporządzony jak kompozycja nr. 2) rozcieńczono wodą do stężenia 125, 62,5 i 31,25 ppm, a rozcieńczony roztwór jednorodnie rozpylono w dawce po 20,0 ml na doniczkę, gdy rośliny były w stadium rozwoju 2 do 4 liścia.

W 20 dni po zabiegu oceniono czynność chwastobójczą i efekt fitotoksyczny w stosunku do roślin uprawnych, według skali jak w próbie 1.

Ric.:	ryż,
Mai.:	kukurydza,
Wh.:	pszenica,
So.:	soja,
Cot.:	bawełna,
Ra.:	rzodkiew,
B.G.:	chwasznica jednostronna (<i>panicum crus-</i> <i>-galli</i> Linn.),
Cr.G.:	palusznik krwawy (<i>digitaria sanguinalis</i> <i>scopoli</i>),
D.F.:	<i>alopecurus aequalis sobolewski</i> var. <i>amu-</i> <i>rensis</i> Ohwi,
J.G.:	<i>sorghum halepense</i> ,
G.F.:	komosa biała (<i>chenopodium album</i> Linn. var. <i>centrorubrum</i> Makino).

Tablica 15 (próba 4—1)

Związek nr	Stężenie ppm	Wh.	So.	Cot.	Ra.	B.G.	Cr.G.	D.F.	J.G.	G.F.
1	125	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	0	0	0	0	10	10	10	9	0
2	125	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	0	0	0	0	10	10	10	9	0
3	125	0	0	0	0	10	10	10	9	0
	62,5	0	0	0	0	10	10	10	8	0
4	125	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	0	0	0	0	10	10	10	10	0
5	125	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	0	0	0	0	10	10	10	10	0
6	125	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	0	0	0	0	10	10	10	10	0
7	125	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	0	0	0	0	10	10	10	9	0
8	125	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	0	0	0	0	10	10	10	10	0
9	125	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	0	0	0	0	10	10	10	8	0
11	125	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	0	0	0	0	10	10	10	7	0
A	125	2	0	0	0	3	4	4	4	0
	62,5	1	0	0	0	1	2	2	1	0
B	125	3	0	0	0	5	6	6	5	0
	62,5	2	0	0	0	3	4	3	2	0
C	125	2	0	0	0	4	5	6	4	0
	62,5	0	0	0	0	2	2	3	2	0
D	125	2	0	0	0	5	5	5	4	0
	62,5	1	0	0	0	3	2	3	1	0
E	125	3	0	0	0	6	7	7	6	0
	62,5	2	0	0	0	4	4	3	4	0

Tablica 16 (próba 4—2)

Związek nr	Stężenie ppm	Ric.	Mai.	Wh.	Cot.	Ra.	So.	B.G.	Cr.G.	D.F.	J.G.	G.F.
14	125	10	10	7	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	7	6	3	0	0	0	10	10	10	10	0
	31,25	4	3	0	0	0	0	10	10	10	10	0
15	125	10	10	6	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	6	5	3	0	0	0	10	10	10	10	0
	31,25	3	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
16	125	10	10	6	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	6	5	3	0	0	0	10	10	10	10	0
	31,25	3	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0

Tablica 17 (próba 4—3)

Związek nr	Stężenie ppm	Ric.	Mai.	Wh.	So.	Cot.	Ra.	B.G.	Cr.G.	D.F.	J.G.
17	125	1	0	0	0	0	0	10	10	10	10
	62,5	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10
	31,25	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10

Tablica 18 (próba 4—4)

Związek nr	Stężenie, ppm	Ric.	Mai.	Wh.	So.	Cot.	Ra.	B.G.	Cr.G.	D.F.	J.G.	G.F.
18	125	4	5	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
19	125	3	5	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
20	125	3	5	0	0	0	0	10	10	10	10	0
21	125	4	6	0	0	0	0	10	10	10	10	0
F	125	3	2	4	0	0	0	4	4	5	3	0
	62,5	1	0	2	0	0	0	2	3	4	1	0

Tablica 19 (próba 4—5)

Związek nr	Stężenie ppm	Ric.	Mai.	Wh.	So.	Cot.	Ra.	B.G.	Cr.G.	D.F.	J.G.	G.F.
22	125	1	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0

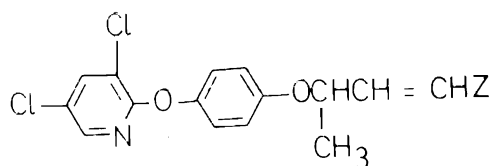
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że zawiera nośnik i/lub rozcieńczalnik, a jako substancję czynną pirydyluksyfenoksyłową pochodną nienasyconego związku o wzorze 1, w którym Z oznacza grupę $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{COOR}$ lub $-\text{COSR}'$, R oznacza atom wodoru, organiczną lub nieorganiczną sól lub rodnik alkilowy, chlorowcoalkilowy, alkenylowy, alkinyłowy, fenylowy, chlorowcofenylowy, alkilofenylowy, benzyłowy, alkoksyalکیلeno-
ksyalکیلowy, pirydylometylowy lub alkoksyalکیلowy, a R' oznacza rodnik alkilowy.

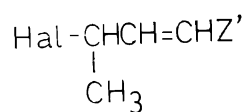
2. Środek chwastobójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera w chwastobójczo skutecznej dawce składnik czynny podawany do gleby lub na zielone części roślin.

3. Środek chwastobójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera w chwastobójczo skutecznej dawce składnik czynny w ilości 0,01 do 10 kg/ha podawany do gleby lub na zielone części roślin.

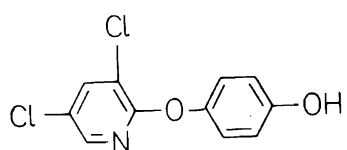
4. Środek chwastobójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera w chwastobójczo skutecznej dawce składnik czynny w stężeniu 10 do 10 000 ppm. podawany na zielone części roślin.



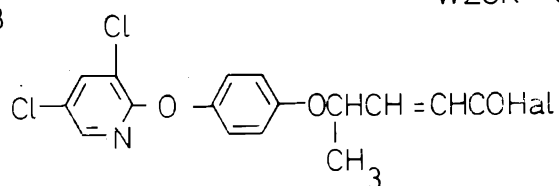
WZOR 1



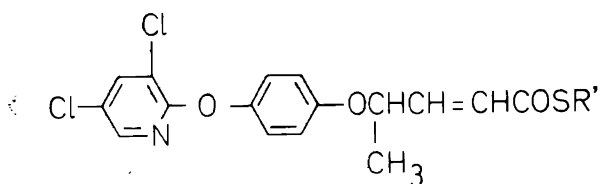
WZOR 2



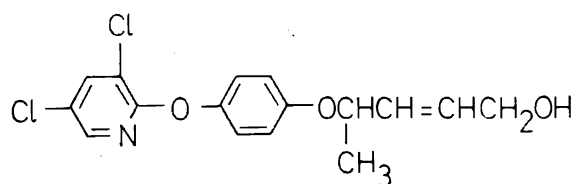
WZOR 3



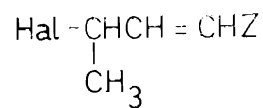
WZOR 7



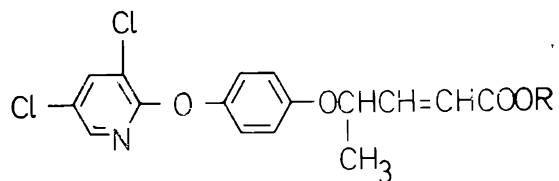
WZOR 8



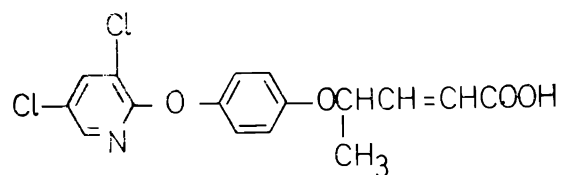
WZOR 9



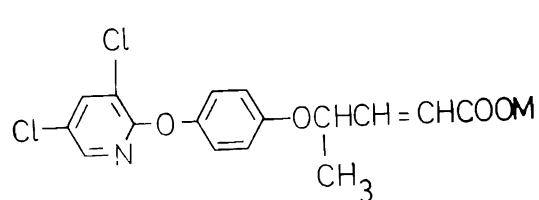
WZOR 4



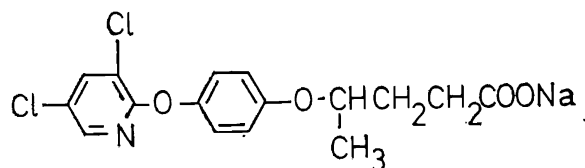
WZOR 5



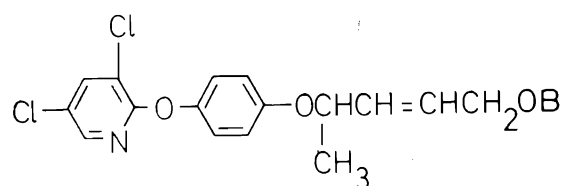
WZOR 6



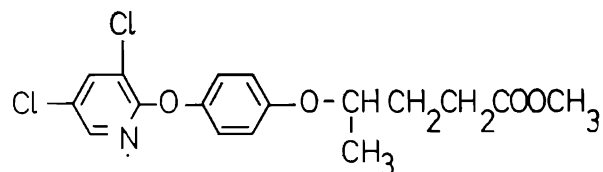
WZÓR 10



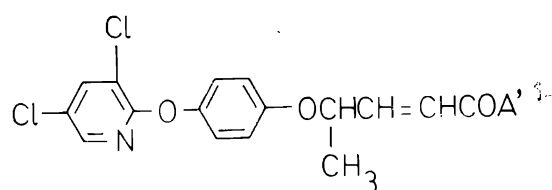
WZÓR 13



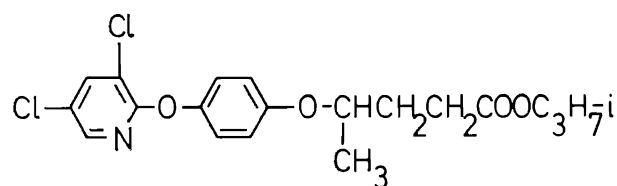
WZÓR 11



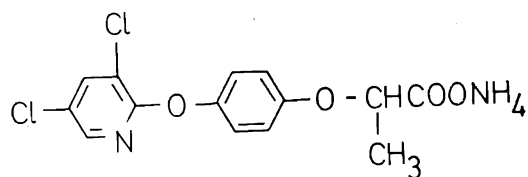
WZÓR 14



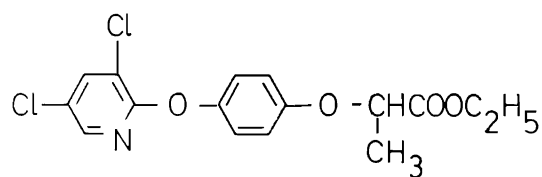
WZÓR 12



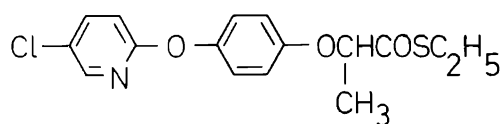
WZÓR 15



WZÓR 16



WZÓR 17



WZÓR 18