

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

71014

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP A01n 9/20

Zgłoszono: 25.03.1970 (P. 139 587)

Pierwszeństwo: 01.04.1969 dla zastrz. 4, 5
10.11.1969 dla zastrz. 2, 3
Stany Zjednoczone
Ameryki

Int. Cl.² A01N 9/20

Zgłoszenie ogłoszono: 25.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977



Twórcy wynalazku: Don Lester Hunter, Wiliam George Woods, James Douglas Stone,
Cecil Wright Lefevre

Uprawniony z patentu: United States Borax and Chemical Corporation,
Los Angeles (Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek chwastobójczy

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, zawierający jako substancję biologicznie czynną pochodne 2,4-dwunitrofenylenodwuaminy.

Stwierdzono istnienie pewnej klasy związków, których większość jest dotychczas związkami nieznanymi i które posiadają niespodziewaną wartość jako selektywne herbicydy. Związki te należą do grupy 2,4-dwunitrofenylenodwuamin posiadających różne inne podstawniki. Związkami cennymi z uwagi na własności chwastobójcze są związki o wzorze 1, w którym X oznacza atom chlorowca lub grupę trójfluorometylową, zaś każdy z podstawników R_1 , R_2 , R_3 i R_4 stanowi niezależnie atom wodoru lub alifatyczny rodnik węglowodorowy, który z kolei może być podstawiony atomem chlorowca, grupą hydroksylową lub grupą alkoksylową o 1 do 4 atomach węgla. R_1 i R_2 razem lub R_3 i R_4 razem mogą również tworzyć dodatkowo układy heterocykliczne, które obejmują jako atom wchodzący w skład pierścienia heterocyklicznego atom azotu, przy czym co najmniej jeden ze wspomnianych podstawników oznaczonych ogólnie literą R oznacza rodnik węglowodorowy.

Wynalazek dotyczy środka chwastobójczego, zawierającego jako substancję biologicznie czynną co najmniej jeden związek o wzorze 1. Dla wygody przy opisywaniu poszczególnych związków aminowy atom azotu sąsiadujący z grupą halogenową oznaczoną tu jako N^1 , zaś aminowy atom azotu pomiędzy grupami nitrowymi w pierścieniu jako N^3 . I tak podstawniki nitrowe znajdują się w położeniu 2 i 4 pierścienia aromatycznego, zaś grupa halogenowa w położeniu 6. Należy zwrócić uwagę, że z powyższej definicji wynika, że N^1 lub N^3 musi posiadać co najmniej jeden podstawnik węglowodorowy, aby wykluczyć związki posiadające dwie niepodstawione (NH_2) grupy aminowe. Związki, w których wszystkie podstawniki R_1 , R_2 , R_3 i R_4 stanowią atomy wodoru wykazują znacznie mniejszą efektywność jako herbicydy. Typowymi przykładami rodników węglowodorowych, oznaczonych tu symbolami R_1 , R_2 , R_3 , i R_4 są niższe rodniki alkilowe, niższe rodniki alkenylowe i niższe rodniki alkinyłowe posiadające do 6 atomów węgla, włączając w to również cykliczne analogi takich rodników oraz pochodne tych rodników posiadające podstawniki chlorowcowe, hydroksylowe i niższe grupy alkoksylowe. Najbardziej typowymi przykładami są rodniki: metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, n-butyłowy, II-rzęd.-butylowy, n-pentylowy, II-rzęd.-pentylowy, n-heksylowy, allilowy, 2-butenylowy, 2-butylnylowy, 3-butylnylowy, metallilowy, 2-pentylnylowy, 2-hydroksyetyłowy, 4-hydroksy-2-butylnylowy, 2-metoksyetyłowy, 3-etoksypropylowy, 2-chloroallilowy, 2-bromoallilowy, 2-bromoetyłowy, 1-metylo-2-metoksyetyłowy, protynylo-

wy, 4-chloro-2-butenylový, 4-bromo-1-butenylový, 3-jodo-2-pentenylowy, 4-chloro-2-butylylový, cykloheksylový, cyklopropylowy, cyklobutylowy, cykloheksenylowy itp.

Ponadto grupy R_1 i R_2 i/lub R_3 i R_4 mogą stanowić fragment pierścienia, w którym aminowy atom azotu stanowi część tego pierścienia jak ilustruje to wzór -NZ, w którym Z stanowi rodnik alkilenowy o 2 do 6 atomach węgla i ponadto inne dowolne atomy jak tlen i azot. Przykładami tego rodzaju grup są grupy: dwumetylenowa, trójmetylenowa, czterometylenowa, dwuetylenooksy, dwuetylenoiminowa i sześciometylenowa.

Korzystną grupą związków stosowanych jako substancja biologicznie czynna w środku według wynalazku są związki o wzorze 1, w którym X stanowi atom bromu lub chloru, R_1 atom wodoru, R_2 atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1 do 3 atomach węgla, zaś R_3 i R_4 stanowią atom wodoru lub rodnik alkilowy zawierający od 1 do 5 atomów węgla. Najkorzystniej jest jeśli związki te są niesymetryczne, co oznacza, że grupa o wzorze 2 i grupa o wzorze 3 są różne, zaś całkowita liczba atomów węgla zawartych w grupach R_3 i R_4 wynosi od 2 do 8. Typowymi reprezentatywnymi przykładami takich korzystnych związków są: N^1 -etylo- N^3 , N^3 -dwyetylo-2,4-dwunitro-6-bromofenilenodwuamina-1,3; N^1 -metylo- N^3 -II-rzęd.-butylo-2,4-dwunitro-6-chlorofenilenodwuamina-1,3; N^1 -etylo- N^3 -II-rzęd.-butylo-2,4-dwunitro-6-bromofenilenodwuamina-1,3; N -metylo- N^3 , N^3 -dwy-n-propylo-2,4-dwunitro-6-chlorofenilenodwuamina-1,3; N^3 , N^3 -dwy-n-propylo-2,4-dwunitro-6-chlorofenilenodwuamina-1,3; N^1 -metylo- N^3 , N^3 -dwyetylo-2,4-dwunitro-6-chlorofenilenodwuamina-1,3; N^3 , N^3 -dwyetylo-2,4-dwy-nitro-6-bromofenilenodwuamina-1,3 i N^1 -II-rzęd.-pentylo- N^3 , N^3 -dwumetylo-2,4-dwunitro-6-chlorofenilenodwuamina-1,3.

Szczególnie korzystną grupą związków są związki o wzorze 4, w którym X oznacza atom chloru lub bromu i w którym każdy podstawnik oznaczony literą R stanowi atom wodoru lub rodnik alkilowy zawierający od 1 do 5 atomów węgla, przy czym całkowita ilość atomów węgla we wszystkich podstawnikach oznaczonych literą R zawiera się od 3 do 8.

Inną korzystną grupą związków stosowanych jako substancja biologicznie czynna w środku według wynalazku są związki o wzorze 1, w którym X oznacza grupę trójfluorometylową, R_1 oznacza atom wodoru, R_2 i R_3 oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe, zawierające 1–5 atomów węgla, zaś R_4 oznacza rodnik alkilowy, zawierający od 1 do 5 atomów węgla. Przykładami takich rodników alkilowych są rodniki: metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, II-rzęd.-butylowy, II-rzęd.-propylowy, itp. Korzystna sumaryczna liczba atomów węgla, zawartych w rodnikach R_1 , R_2 , R_3 i R_4 wynosi od 4 do 8. Związki, w których oba podstawniki oznaczone symbolami R_1 i R_2 są atomami wodoru stanowi szczególnie korzystną grupę związków. Przykładami takich korzystnych związków są: N^1 -II-rzęd.-butylo- N^3 , N^3 -dwumetylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenilenodwuamina-1,3; N^1 -etylo- N^3 , N^3 -dwyetylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenilenodwuamina-1,3; N^1 -metylo- N^3 -II-rzęd.-butylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenilenodwuamina-1,3; N^1 -etylo- N^3 -II-rzęd.-butylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenilenodwuamina-1,3; N^1 -metylo- N^3 , N^3 -dwy-n-propylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenilenodwuamina-1,3; N^3 , N^3 -dwy-n-propylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenilenodwuamina-1,3; N^1 -metylo- N^3 , N^3 -dwyetylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenilenodwuamina-1,3; N^1 -n-propylo- N^3 , N^3 -dwyetylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenilenodwuamina-1,3; N^1 -II-rzęd.-pentylo- N^3 , N^3 -dwumetylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenilenodwuamina-1,3; N^3 , N^3 -dwyetylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenilenodwuamina-1,3, N^3 -(3-pentylo)-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenilenodwuamina-1,3; N^3 -II-rzęd.-butylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenilenodwuamina-1,3; N^3 -(1-metylo-2-metoksyetylo)-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenilenodwuamina-1,3.

Związki będące substancją biologicznie czynną w środku według wynalazku są krystalicznymi ciałami stałymi lub wysokowrzącymi cieczami. Zwykle są one nieco rozpuszczalne w wodzie i umiarkowanie rozpuszczalne w zwykle stosowanych rozpuszczalnikach organicznych jak etanol, aceton, eter i benzen. Związki te można łatwo otrzymać w wyniku reakcji między dwoma aminami lub też między jedną aminą i amoniakiem wraz z 2,4-trójchlorowco-3,5-dwunitrobenzenem zgodnie ze schematem reakcyjnym 1, w którym Y jest reaktywnym atomem chlorowca, takim jak chlor lub brom, R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają podane uprzednio znaczenie, zaś X jest grupą trójfluorometylową lub atomem chlorowca.

Jeśli R_1 i R_2 są takie same jak R_3 i R_4 , to jest jeśli grupa aminowa N^1 ma takie same podstawniki jak grupa aminowa N^3 w ostatecznym produkcie, wówczas reakcja zachodzi w jednym etapie przy użyciu co najmniej dwóch moli aminy na każdy mol 2,4-dwuchlorowco-3,5-dwunitrobenzeny.

Chlorowcowodór można zneutralizować nadmiarem aminy lub aminy III-rzędowej. Jeśli R_1 i R_2 różnią się od R_3 i R_4 wówczas przeprowadzenie reakcji wymaga dwóch etapów, w których różne aminy (lub amoniak) stosuje się w każdym z tych etapów. W pierwszym etapie około 2 mole aminy tworzące grupę w położeniu 3 reagują z około 1 molem 1-chlorowco-2,4-dwuchlorowco-3,5-dwunitrobenzeny.

Jako pierwszy zostaje zastąpiony atom chlorowca znajdujący się pomiędzy grupami nitrowymi w pierścieniu aromatycznym. Etap ten korzystnie przeprowadza się w rozpuszczalniku niepolarnym, takim jak węglowodo-

ry, w którym chlorowcowodorek aminy jest nierozpuszczalny tak, że może zostać usunięty na drodze filtracji. W drugim etapie około dwa mole aminy tworzącej grupę w położeniu 1 reaguje ze związkiem podstawionym jedną grupą aminiową, tworząc niesymetrycznie podstawioną pochodną fenylenodwuaminy-1,3. Drugą reakcję można przeprowadzić w zatopionym lub szczelnie zamkniętym naczyniu, takim jak zatopiona próbówka lub autoklaw, w celu uniknięcia strat aminy oraz zapewnienia sobie łatwej kontroli przebiegu reakcji, lub też pod ciśnieniem atmosferycznym w obecności takich rozpuszczalników jak etanol, w których amina rozpuszcza się bardzo dobrze. W przypadku wysokowrzących amin nie jest konieczne stosowanie szczelnie zamkniętych naczyń dla przeprowadzenia tej reakcji, lecz zasadniczo wystarczające jest prowadzenie jej w obecności odpowiedniego rozpuszczalnika.

Korzystnie jest stosować temperaturę reakcji w granicach od około 20 do 120°C, lub też do około 100°C gdy X oznacza grupę trójfluorometylową, uzyskując wówczas dobrą wydajność pożądanego produktu i zadowalającą szybkość reakcji zarówno w przypadku prowadzenia reakcji w naczyniu zamkniętym jak i w przypadku kontaktowania się reagentów pod ciśnieniem atmosferycznym. Chlorowcowodór tworzy się jako produkt uboczny i w obecności nadmiaru aminy powoduje przekształcenie aminy do chlorowcowodorku aminy, który można łatwo usunąć przez wymywanie wodą lub też na drodze filtracji po rozcieńczeniu produktu odpowiednim rozcieńczalnikiem. Pożądany produkt reakcji można oczyścić znanymi sposobami, jak na przykład na drodze rekrystalizacji.

2,4-dwuchlorowco-3,5-dwunitrotrójfluorometylobenzen stosowany jako surowiec można łatwo otrzymać na drodze nitrowania 2,4-dwuchlorowcotrójfluorometylobenzenu za pomocą mieszaniny dymiącego kwasu azotowego i dymiącego kwasu siarkowego w temperaturze poniżej około 80°C.

Sposób wytwarzania związków stanowiących substancję biologicznie czynną w środku według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. Otrzymywanie N¹, N³-bis-(dwuetylo)-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenylenodwuaminy-1,3. W grubościennnej próbówce o objętości około 50 ml umieszczono 5 g (0,0163 mola) 2,4-dwuchloro-3,5-dwunitrotrójfluorometylobenzenu, 30 ml etanolu i 20 ml dwuetyloaminy. Próbkę zatopiono i ogrzewano w kąpeli o temperaturze 94–99°C przez okres 46,5 godziny. Ochłodzoną próbkę otwarto następnie i zawartość odparowano do sucha otrzymując stałą pozostałość. Pozostałość ekstrahowano za pomocą 200 ml eteru etylowego, zaś nierozpuszczalny chlorowodurek aminy oddzielono na drodze filtracji. Ekstrakt eterowy odparowano do sucha i pozostałość rozpuszczono w 40 ml 95% etanolu i 10 ml wody. Po ochłodzeniu produkt wykrystalizował i został oddzielony na drodze filtracji, przy czym uzyskano z 30% wydajnością produkt żądany w postaci krystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 72,5–74,5°C. Po rekrystalizacji produkt posiadał temperaturę topnienia 74–75°C. Wyniki wykonanej analizy wykazały: obliczono: C-47,61%; H-5,60%; N-14,81%; znaleziono: C-47,34%; H-5,58%; N-14,64%.

Przykład II. Otrzymywanie N¹, N³-bis(dwumetylo)-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenylenodwuaminy-1,3. Związek ten otrzymano w podobny sposób w wyniku reakcji 2,4-dwuchloro-3,5-dwunitrotrójfluorometylobenzenu z dwumetyloaminą. Krystaliczny produkt reakcji posiada temperaturę topnienia 125,5–126,5°C. Wyniki analizy obliczone: C-41,00%; H-4,07%; N-17,39%; znaleziono: C-40,91%; H-4,01%; N-17,54%.

Przykład III. Otrzymywanie N¹, N³-bis(dwu-n-propylo)-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenylenodwuaminy-1,3. Związek ten otrzymano w podobny sposób w wyniku reakcji 2,4-dwuchloro-3,5-dwunitrotrójfluorometylobenzenu z dwu-n-propyloaminą. Produkt otrzymany posiadał postać wysokowrzącego oleju.

Przykład IV. Otrzymywanie N¹, N³-duo-II-rzęd.-butylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenylenodwuaminy-1,3. Do energicznie mieszanego roztworu 5 g (0,0164 mola) 2,4-dwuchloro-3,5-dwunitrotrójfluorometylobenzenu w 25 ml bezwodnego etanolu i 10 ml dioksanu dodano 5,04 g (0,069 mola) II-rzęd.-butyloaminy. Otrzymaną mieszaninę mieszano energicznie ogrzewając pod chłodnicą zwrotną przez okres 24 godzin. Następnie usunięto rozpuszczalnik na drodze odparowania pod zmniejszonym ciśnieniem, zaś pozostałość rozpuszczono w 75 ml chloroformu. Roztwór chloroformowy ekstrahowano dwukrotnie za pomocą 75 ml wody, a następnie wysuszona nad siarczanem sodu. Rozpuszczalnik usunięto na drodze destylacji, zaś pozostałość rozpuszczono w etanolu i roztwór etanolowy odbarwiono za pomocą węgla aktywnego. Etanol odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, zaś pozostałość ekstrahowano wrzącym n-heksanem. Roztwór heksanowy ochłodzono do temperatury 0°C, przy czym wydzielił się olej z roztworu, który zdekantowano otrzymując z wydajnością 60,7% produkt w postaci przejrzystego bursztynowego oleju. Wyniki analizy obliczone: N-14,80%; znalezione: N-15,37%.

Przykład V. a) Otrzymywanie N,N-dwu-propylo-3-chloro-2,6-dwunitro-4-trójfluorometyloaniliny. W grubościennnej próbówce o objętości około 50 ml umieszczono 7 g (0,024 mola) 2,4-dwuchloro-3,5-dwunitrotrójfluorometylobenzenu, 4,64 g (0,0458 mola) dwu-n-propyloaminy oraz 40 ml bezwodnego etanolu. Próbkę zatopiono i ogrzewano w łaźni olejowej o temperaturze od 94 do 99°C przez okres 98 godzin. Ochłodzoną mieszaninę reakcyjną odparowano do sucha otrzymując oleistą pozostałość, którą ekstrahowano za pomocą

wrzącego eteru etylowego. Nierozpuszczalny chlorowodorek dwu-n-propyloaminy usunięto na drodze filtracji i przemyto dodatkową porcją eteru. Połączone roztwory eterowe odparowano uzyskując oleistą, pomarańczową pozostałość, którą rozpuszczono w 100 ml bezwodnego etanolu i odbarwiono za pomocą węgla aktywnego. Etanol i inne lotne zanieczyszczenia usunięto na drodze odparowania pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 6,77 g produktu w postaci lepkiego czerwonego oleju.

b) N³, N³-dwu-n-propylo-2,4-dwunitro-6-trójsfluorometylofenylenodwuaminy-1,3. W szklanej probówce umieszczono 4,0 g (0,0108 mola), N,N-dwu-n-propylo-3-chloro-2,6-dwunitro-4-fluorometyloaniliny, 3,82 g (0,0237 mola) 6,95% etanolowego roztworu amoniaku oraz 35 ml etanolu. Probówkę zatopiono i ogrzewano w piecu w temperaturze 100°C przez okres 68 godzin. Zawartość próbówki ochłodzono i usunięto etanol przez odparowanie. Następnie dodano wody do otrzymanej stałej pozostałości o barwie pomarańczowej celem rozpuszczenia chlorku amonowego, zaś nierozpuszczalny produkt oddzielono na drodze filtracji. Produkt rozpuszczono następnie w 95% etanolu pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu wykryształizowały pomarańczowe igiełkowate kryształy oraz żółty proszek. Żółty proszek zidentyfikowano jako 2,4-dwunitro-6-trójsfluorometylofenylenodwuaminy-1,3 i oddzielono odżądanego produktu na drodze filtracji po ekstrakcji za pomocą wrzącego heksanu. Żądany produkt rozpuszczono w heksanie i wydzielono z filtratu przez odparowanie heksanu. Pozostałość przekryształizowano z 95% etanolu uzyskując pomarańczowe igiełkowate kryształy o temperaturze topnienia 124–125°C. Wyniki analizy obliczone: N-15 99%; znalezione: N-16,00%.

Przykład VI. a) Otrzymywanie N-(3-pentylo)-3,4-dwuchloro-2,6-dwunitroaniliny. 6 g (0,0688 mola) 3-pentyloaminy dodano do intensywnie mieszanego roztworu 9,338 g (0,0344 mola) 1,2,4-trójschloro-3,5-dwunitrobenzenu w 200 ml cykloheksanu. Dodawanie prowadzono w okresie 15 minut. Po utrzymywaniu mieszania w temperaturze pokojowej przez okres 1 godziny mieszaninę reakcyjną ogrzewano do temperatury wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez okres 17 godzin, a następnie odparowano do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość ekstrahowano za pomocą 250 ml wrzącego cykloheksanu, który następnie zdekantowano. Pozostałość przeniesiono następnie do chloroformu i ekstrahowano za pomocą 3 n roztworu kwasu chlorowodorowego, a następnie wody, po czym wysuszono siarczanem sodu, odfiltrowano i chloroform usunięto na drodze destylacji. Pozostałość w postaci oleju rozpuszczono w 25 ml n-heksanu, ochłodzono i odfiltrowano uzyskując 0,5 g nieprzereagowanego materiału wyjściowego. Filtrat rozdzielono uzyskując: 9,24 g (83,3%) N-(3-pentylo)-3,4-dwuchloro-2,6-dwunitroaniliny w postaci oleju, której budowę zidentyfikowano na podstawie widma magnetycznego rezonansu jądrowego.

b) N³-(3-pentylo)-6-chloro-2,4-dwunitrofenylenodwuaminy-1,3. Mieszaninę 5 g (0,0155 mola) N-(3-pentylo)-3,4-dwuchloro-2,6-dwunitroaniliny i 6,89 g (0,0310 mola) 7,66% roztworu amoniaku w bezwodnym etanolu zatopiono w probówce z dodatkiem około 30 ml bezwodnego alkoholu etylowego. Po ogrzewaniu w temperaturze 94°C przez okres 72 godzin mieszaninę reakcyjną rozdzielono i pozostałość zadano 500 ml wody. Odfiltrowanie i następnie kryształizacja ciała stałego z etanolu dała 1,89 g (40 3%) surowego produktu o temperaturze topnienia 118,5–121,5°C. Produkt ten przeniesiono do gorącego cykloheksanu, odfiltrowano i pozostałość przekryształizowano z 95% etanolu uzyskując produkt w postaci prostokątnych kryształków o barwie pomarańczowej i temperaturze topnienia 119,3–120,6°C.

Przykład VII. Otrzymywanie N³, N³-dwuetylo-6-chloro-2,4-dwunitrofenylenodwuaminy-1,3. Związek ten otrzymano w podobny sposób w wyniku reakcji N,N-dwuetylo-3,4-dwuchloro-2,6-dwunitroaniliny z amoniakiem. Uzyskany kryształiczny produkt posiadał temperaturę topnienia 110–111°C.

Przykład VIII. Otrzymywanie N³, N³-dwu-n-propylo-6-bromo-2,4-dwunitrofenylenodwuaminy-1,3. Związek ten otrzymano w podobny sposób w wyniku reakcji N, N-dwu-n-propylo-3,4-dwubromo-2,6-dwunitroaniliny z amoniakiem. Uzyskany produkt kryształiczny posiadał temperaturę topnienia 119–120°C.

Przykład IX. Otrzymywanie N¹, N³-dwuetylo-6-chloro-2,4-dwunitrofenylenodwuaminy-1,3. Do energicznie mieszanej mieszaniny 20 ml 70% wodnego roztworu etyloaminy i 50 ml etanolu dodano po kropli w temperaturze pokojowej roztwór zawierający 6,79 g (0,025 mola) 1,2,4-trójschloro-3,5-dwunitrobenzenu rozpuszczonego w 200 ml etanolu. Następnie dodano do stale mieszanej mieszaniny 20 ml 70% wodnego roztworu etyloaminy. Uzyskany roztwór ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez okres 1 godziny, a następnie mieszano intensywnie w temperaturze pokojowej przez noc. Następnie mieszaninę reakcyjną ochłodzono na łaźni lodowej, po czym odfiltrowano w celu otrzymania 5,70 g żądanego produktu w postaci pomarańczowego ciała stałego o temperaturze topnienia 96,5–98°C. Po rekryształizacji z etanolu związek ten topił się w temperaturze 97,5–98,5°C.

Najbardziej efektywnymi herbicydami spośród związków o wzorze 1 są następujące związki:

N³, N³-dwu-n-propylo-2,4-dwunitro-6-trójsfluorometylofenylenodwuamina-1,3 o temperaturze topnienia 124–125°C;

N³, N³-dwytylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenylenodwuamina-1,3 o temperaturze topnienia 98–99°C;
N³-II-rzęd.-butylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenylenodwuamina-1,3 o temperaturze topnienia 126,5–127,5°C;
N³-etylo-N³-propylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenylenodwuamina-1,3;
N³-(pent-3-ylo)-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenylenodwuamina-1,3 o temperaturze topnienia 119,5–120,5°C;
N³-(1-metylo-2-metoksyetylo)-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenylenodwuamina-1,3;
N³, N³-dwaallilo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenylenodwuamina-1,3 o temperaturze topnienia 72–73°C;
N³-etylo-N³-butylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenylenodwuamina-1,3;
N³, N³-dwytylo-2,4-dwunitro-6-chlorofenylenodwuamina-1,3;
N³, N³-dwa-n-propylo-2,4-dwunitro-6-chlorofenylenodwuamina-1,3.

Związki o wzorze 1 są doskonałymi środkami chwastobójczymi i w szczególności są użyteczne jako selektywne herbicydy do ograniczania wzrostu chwastów w obecności pożądanych roślin innego typu, w szczególności do zwalczania chwastów typu trawiastego, jak na przykład wyczyniec, trawa wodna i palusznik krwawy. Wiele spośród związków, o wzorze 1, w szczególności tych w których X oznacza grupę trójfluorometylową można stosować przy zwalczaniu chwastów w pożądanych roślinach typu trawiastego jak na przykład zboża lub ryż, jak również przy drobnych zbożach, a także przy takich roślinach liściastych, jak bawełna czy soja. Podobnie wiele z tych związków jest efektywnymi środkami do zwalczania takich chwastów jak owiesek (głuchy owies), który to chwast stanowi poważny problem przy uprawianiu takich zbóż jak pszenica lub jęczmień.

Trawa wodna i podobne chwasty stanowią poważny problem przy uprawie ryżu i wynalezienie efektywnego, selektywnego środka chwastobóczego celem rozwiązania tego problemu jest poważnym osiągnięciem. Odkrycie to jest niespodziewane z punktu widzenia fitotoksyczności wielu innych związków aromatycznych, będących pochodnymi amin w odniesieniu do takich zbóż trawiastych jak ryż. Stwierdzono także, że te szczególne fenylenodwuaminy będące substancją biologicznie czynną w środku według wynalazku są znacznie mniej lotne niż inne podstawione aminy aromatyczne i mogą lepiej rozprzestrzeniać się w glebie; posiadają one również większą odporność na działanie promieniowania nadfioletowego.

Związki powyższe można stosować zarówno jako czynnik chwastobójczy stosowany przed kiełkowaniem, jak i po kiełkowaniu roślin. To znaczy, że może być on stosowany do gleby, w której chwasty wyrosną lub może też być użyty do zniszczenia lub zahamowania wzrostu chwastów lub też zniszczenia lub zapobiegania wykiełkowaniu nasion niepożądanych roślin. Tak więc związki można stosować w celu regulowania wzrostu chwastów przez stosowanie ich w ilościach fitotoksycznych, przy użyciu jednego lub większej liczby aktywnych związków, w miejscu, które ma być chronione. Oznacza to, że stosuje się je na glebie, w której chwasty rosną lub mogą wyrosnąć lub też już po wykiełkowaniu roślin. Termin „chwasty” używany w niniejszym opisie odnosi się do wszystkich niepożądanych roślin.

Ogólnie biorąc stosowane ilości czynnych związków wynoszą od 0,11 do około 27,5 kilogramów jednego lub większej liczby związków na hektar celem efektywnego regulowania wzrostu poszczególnych roślin. Najkorzystniejszą ilością stosowanych związków jest ilość od 0,3 do około 5,5 kilogramów na hektar. Przy takich ilościach niepożądane chwasty zostają zniszczone bądź też wzrost ich zostaje zahamowany z niewielkim lub całkowitym brakiem uszkodzenia pożądanych roślin.

Podane dalej przykłady ilustrują aktywność chwastobójczą typowych związków będących substancją biologicznie czynną w środku według wynalazku.

P r z y k ł a d X. Poddane testowi związki oceniono jako związki chwastobójcze w odniesieniu do szerokiej klasy różnych chwastów i roślin użytecznych. Związki te używano jako stosowane przed wykiełkowaniem roślin środki chwastobójcze. W cieplarni zasadzono lebiodę, stokłosa, owiesek, wyczyniec, powój, trawę wodną, ryż, buraki cukrowe, bawełnę, kukurydzę, jęczmień i soję. Tego samego dnia kiedy rośliny te zostały zasadzone glebę w cieplarni spryskano etanolowym roztworem badanych związków w ilości 2,2 kilograma na hektar. Skrzynki w których rosły rośliny utrzymywano w cieplarni i podlewano w miarę potrzeby. Po 21 dniach od zasadzenia rośliny oceniano z punktu widzenia aktywności chwastobójczej zastosowanych związków i oznaczano w skali od 0 do 9, w której 0 oznaczało brak jakiegokolwiek wpływu, 5 zasadnicze uszkodzenia roślin z niewielkim ich zniszczeniem i 9 całkowite zniszczenie roślin. Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 1.

P r z y k ł a d XI. Badane związki oceniano zarówno jako środki chwastobójcze stosowane przed i po wykiełkowaniu roślin w odniesieniu do szerokiej klasy chwastów i roślin użytecznych. Skrzynki w cieplarni podobnie jak w przykładzie X zostały obsadzone różnymi roślinami, a następnie tego samego dnia spryskane etanolowym roztworem badanego związku w ilości 2,2 kilograma na hektar. Inny zespół skrzynek z takimi samymi roślinami został spryskany po wykiełkowaniu roślin gdy miały one około 2,5 cm wysokości. Skrzynki te również spryskiwano etanolowym roztworem badanego związku w ilości 2,2 kilograma na hektar w celu

określenia aktywności chwastobójczej związku przy tego typu podawaniu. 22 dni po spryskaniu środkiem chwastobójczym, rośliny oceniane były w sposób opisany w przykładzie X. Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 2.

Związek A = N^1 -metylo- N^3 , N^3 -dwu-n-propylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylo-fenylendwuamina-1,3.

Związek B = N^3 , N^3 -dwu-n-propylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenylenodwuamina-1,3.

Związek C = N^1 -metylo- N^3 , N^3 -dwuetylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylo-fenylendwuamina-1,3.

Przykład XII. W skrzynkach umieszczonych w cieplarni zasadzono lebiodę, palusznik krwawy, owiesek, wyczyniec olbrzymi, sorgo (proso afrykańskie), trawę wodną, ryż, sorgo aleppskie, bawełnę, kukurydzę, jęczmień i soję. Tego samego dnia skrzynki spryskano etanolemowym roztworem badanego związku w ilości 1,1 kilograma na hektar. Skrzynki trzymano w cieplarni i podlewano w miarę potrzeby. Po 16 dniach rośliny oceniano z punktu widzenia aktywności chwastobójczej w sposób opisany w przykładzie X. Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 3.

Przykład XIII. N^3 -(1-metylo-2-metoksyetylo)-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenylenodwuamina-1,3 jest szczególnie pożytecznym związkiem do zwalczania chwastów rosnących na zasiewach kukurydzy i bawełny. Dla przykładu etanolemowy roztwór tego związku podano do gleby w ilości 0,3 kilograma na hektar, a następnie wprowadzono przez zmieszanie do cieplarni. Tego samego dnia w tak przygotowanej glebie zasadzono wyczyniec, owiesek, trawę wodną, proso, palusznik krwawy, komosę, kłosówkę i kukurydzę. Skrzynki utrzymywano w cieplarni i podlewano w miarę potrzeby. Po 14 dniach skrzynki zbadano i oceniono rośliny z punktu widzenia aktywności chwastobójczej badanego związku w sposób opisany w przykładzie X. Wyniki uzyskane przedstawiono w tablicy 4.

Przykład XIV. W skrzynkach cieplarni zasadzono soję, kłosówkę, owiesek i len. Tego samego dnia skrzynki spryskano etanolemowym roztworem badanego związku w ilości 5,5 kilograma na hektar. Skrzynki utrzymywano w cieplarni i podlewano w miarę potrzeby. Po 21 dniach rośliny zbadano z punktu widzenia aktywności chwastobójczej badanych związków i oceniono zgodnie z metodą opisaną w przykładzie X. Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 5.

Przykład XV. N^1 , N^1 , N^3 , N^3 -czterometylo-2,4-dwunitro-6-chlorofenylenodwuaminę-1,3 stosowano zarówno jako środek chwastobójczy przed wykiełkowaniem roślin jak i po ich wykiełkowaniu w odniesieniu do kukurydzy, prosa, żyta, owiesku, grochu, gorzycy, ogórków i fasoli bezwłóknistej. Związek stosowano w postaci roztworu w mieszaninie acetonu i metanolu w ilości 27,5 kilograma na hektar. Rośliny trzymano w cieplarni i podlewano w miarę potrzeby. Po 30 dniach rośliny zbadano i oceniono je z punktu widzenia aktywności chwastobójczej badanego związku w skali od 0 do 10, w której 0 oznaczało brak jakiegokolwiek wpływu, zaś 10 całkowite zniszczenie rośliny. Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 6.

Przykład XVI. Badane związki oceniano jako środki chwastobójcze, stosowane przed wykiełkowaniem roślin w odniesieniu do szerokiej grupy chwastów i roślin użytecznych. Skrzynki cieplarniane spryskano etanolemowym roztworem związku w ilości 0,55 kilograma na hektar i podany środek był wymieszany z glebą do głębokości 2,5 cm. Następnie w skrzynkach zasadzono: wyczyniec, owiesek, proso, trawę wodną, palusznik krwawy, fasolę karłowatą, powój, pomidory, kukurydzę, ryż, soję, bawełnę, jęczmień, len oraz lebiodę. Skrzynki trzymano w cieplarni i podlewano w miarę potrzeby. Po 21 dniach od zasadzenia roślin oceniano je z punktu widzenia aktywności chwastobójczej w skali od 0 do 9, w której 0 oznaczało brak jakiegokolwiek wpływu, 5 istotne uszkodzenie roślin i niewielkie ich zniszczenie, zaś 9 całkowite zniszczenie roślin. Wyniki uzyskane przedstawiono w tablicy 7.

Ponieważ niewielkie ilości jednego lub większej liczby aktywnych 2,4-dwunitrofenylenodwuamin-1,3 można w sposób jednorodny rozprowadzić na całej powierzchni uprawy, związki te korzystnie jest stosować w postaci naniesionej na konwencjonalne nośniki środków chwastobójczych, zarówno w postaci cieczy jak i ciał stałych. I tak związkami tymi można impregnować, bądź też można je mieszać z proszkowatymi stałymi nośnikami jak kreda, talk, glinki, bentonit, chlorek wapnia, wermikulit, węgiel wapnia itp. Alternatywnie związki te można rozpuszczać lub tworzyć ich zawiesiny w nośnikach ciekłych, takich jak woda, kerosen, alkohole, olej napędowy, ksylen, benzen, glikole, ketony itp. Korzystne jest dodanie środka powierzchniowo-czynnego w celu ułatwienia dyspersji, zemulgowania i pokrycia nośnika materiałem aktywnym. Stosowany środek powierzchniowo-czynny może być środkiem jonowym lub niejonowym i może mieć postać ciekłą lub stałą. Pod terminem „środek powierzchniowo-czynny” tu użytym należy rozumieć takie związki, które normalnie nazywane są środkami zwilżającymi, dyspergującymi lub emulgującymi. Typowymi środkami powierzchniowo-czynnymi są alkiloarylosulfoniany, siarczany alkoholi tłuszczowych, sole sodowe lub sam kwas naftalenosulfonowy, alkiloarylopolieteroalkohole, długołańcuchowe IV rzędowe związki amoniowe, sole sodowe lub naftowe pochodne kwasów alkilosulfonowych, jednolaurynian polioksyetylosorbitanu itp. Takie czynniki dyspergujące lub zwilżające są dostępne w handlu pod różnymi nazwami handlowymi i mogą stanowić zarówno czyste związki, jak i różne

mieszaniny związków należących do tej samej zasadniczo grupy lub też mieszaniny różniących się związków. Takie środki powierzchniowo-czynne mogą także stanowić składnik środków chwastobójczych zawierających stały, obojętny nośnik.

Mogą być również wytwarzane koncentraty środków chwastobójczych, które należy odpowiednio rozcieńczyć na przykład wodą do pożądanego stężenia przed zastosowaniem ich do spryskiwania lub napyłania roślin lub gleby. Zaletą takich skoncentrowanych środków jest to, że mogą one być wytwarzane w postaci koncentratów, zaś użytkownik musi zmieszać je jedynie z dostępnym łatwo w miejscu stosowania nośnikiem, najkorzystniej wodą, co przynosi oszczędności na kosztach ich transportu. Koncentraty takie mogą zawierać od około 5 do 99% wagowych jednego lub kilku aktywnych pochodnych 2,4-dwunitrofenylenodwuaminy-1,3 wraz z nośnikiem lub środkiem rozcieńczającym, który może być cieczą lub ciałem stałym. Mogą być stosowane ciekłe nośniki, które mieszają się ze składnikiem aktywnym lub innymi cieczami, w których związek może być zdyspergowany w postaci zawiesiny. Środek powierzchniowo-czynny stanowiący składnik mieszaniny ma na celu ułatwienie rozcieńczania lub dyspersji składnika w wodzie. Środek powierzchniowo-czynny może również stanowić sam przez się nośnik w tego rodzaju koncentratkach.

Środek chwastobójczy może również zawierać inne korzystne domieszki jak na przykład środki zwilżające, oleje lub środki ułatwiające kontaktowanie. Do kompozycji chwastobójczej można także włączyć inne środki chwastobójcze, jak borany sodu, chloran sodu, kwasy chlorofenoksyoctowe, pochodne uracylu i mocznika, triazyne, benzimidazole, karbaminiany, amidy i kwasy chlorowcoalkilokarboksylowe.

Podane niżej przykłady przedstawiono w celu zilustrowania sposobu przygotowania środka chwastobójczego według wynalazku.

Przykład XVII. 5% N³, N³-dwo-n-propylo-2,4-dwunitro-6-chlorofenylenodwuamina-1,3 (sproszkowana), 95% granulowana glina. Granulowany środek chwastobójczy można otrzymać przez zmieszanie na sucho podanych wyżej składników do otrzymywania jednorodnej mieszaniny za pomocą mieszalnika obrotowego. Drobną rozpyloną strumień wody spryskuje mieszaninę podczas jej mieszania w celu ułatwienia połączenia się związku składnika czynnego z gliną. Uzyskany produkt suszono następnie na powietrzu jednocześnie mieszając w celu uzyskania granulowanego środka chwastobójczego, który następnie może być rozprowadzany na samą glebę lub rośliny ręcznie lub za pomocą mechanicznego siewnika (rozpylacza).

Przykład XVIII. 85% N³, N³-dwoetylo-2,4-dwunitro-6-bromofenylenodwuaminy-1,3, 14% glinki betonitowej, 1% soli sodowej kwasu laurylosulfonowego. Środek chwastobójczy o postaci zwilżalnego proszku można otrzymać przez rozdrabnianie z jednoczesnym mieszaniem 2,4-dwunitrofenylenodwuaminy-1,3 ze sproszkowaną gliną bentonitową oraz sproszkowanym laurylosulfonianem sodowym. Zwilżalny proszek można dodać następnie do wody, oleju węglowodorowego i mechanicznie mieszając w celu uzyskania jednorodnej zawiesiny rozprowadzać konwencjonalnymi metodami na glebę lub rośliny.

Przykład XIX. 25% N¹-etylo-N³, N³-dwoetylo-2,4-dwunitro-6-bromofenylenodwuamina-1,3, 5% środek powierzchniowo-czynny typu kondensatu aromatycznego sulfoniano-tlenku, 70% ksylenu. 2,4-dwunitrofenylenodwuaminę-1,3 rozpuszczono w ksylenie tworząc stężony roztwór. Środek emulgujący rozpuszczono następnie i otrzymano ciekły środek chwastobójczy o zdolnościach tworzenia emulsji. Koncentrat ten można następnie dodać do wody w celu jego rozcieńczenia do pożądanego stężenia, a następnie rozpylać konwencjonalnymi metodami na glebę lub rośliny.

Przykład XX. 5% N-propargilo-N³, N³-dwumetylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenylenodwuamina-1,3 (sproszkowana), 95% granulowana glina. Środek chwastobójczy granulowany można uzyskać przez suche mieszanie podanych wyżej składników do uzyskania jednorodnej mieszaniny za pomocą mieszalnika obrotowego. Podczas mieszania spryskiwano mieszaninę rozpylonym drobno strumieniem wody w celu ułatwienia przylegania składnika aktywnego do gliny. Uzyskany produkt suszono następnie na powietrzu uzyskując granulowany środek chwastobójczy, który można stosować do napyłania gleby lub roślin ręcznie lub za pomocą mechanicznego urządzenia rozpylającego.

Przykład XXI. 85% N³, N³-dwo-n-propylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenylenodwuaminy-1,3, 4% glinki bentonitowej, 1% laurylosulfonianu sodowego (środek powierzchniowo-czynny).

Zwilżalny sproszkowany środek chwastobójczy otrzymać można przez rozdrabnianie z jednoczesnym mieszaniem 2,4-dwunitrofenylenodwuaminy-1,3, ze sproszkowaną gliną bentonitową i sproszkowanym laurylosulfonianem sodowym. Zwilżalny proszek można dodać do wody lub oleju węglowodorowego i mechanicznie mieszając, w celu uzyskania jednorodnej zawiesiny, można go rozprowadzać za pomocą konwencjonalnych urządzeń na glebę lub rośliny.

Przykład XXII. 25% N¹-etylo-N³, N³-dwumetylo-2,4-dwunitro-6-trójfluorometylofenylenodwuaminy-1,3, 5% środka powierzchniowo-czynnego typu kondensatu aromatycznego sulfoniano-tlenku, 70% ksylenu.

2,4-dwunitrofenylenodwuaminę-1,3 rozpuszczono w ksylenie uzyskując stężony roztwór. Czynnik emulgujący rozpuszczono i uzyskano ciekły skoncentrowany i dający się emulgować środek chwastobójczy. Emulgujący się koncentrat można dodać do wody celem jego rozcieńczenia dożądanego stężenia, a następnie rozpylać w konwencjonalny sposób na glebę lub rośliny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję biologicznie czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym X oznacza atom chlorowca lub grupę trójfluorometylową, każdy z podstawników oznaczonych symbolami R_1 , R_2 , R_3 lub R_4 stanowi niezależnie atom wodoru lub alifatyczny rodnik węglowodorowy, który może być podstawiony atomem chlorowca, grupą wodorotlenową lub grupą alkoksylową zawierającą od 1 do 4 atomów węgla, lub też obie grupy R_1 i R_2 lub obie grupy R_3 i R_4 zawierają atomy węgla stanowiące część pierścienia heterocyklicznego obejmującego atom azotu jako część pierścienia, przy czym przynajmniej jeden z podstawników oznaczonych literami R oznacza rodnik węglowodorowy.

2. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję biologicznie czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym X oznacza atom bromu lub chloru, R_1 oznacza atom wodoru, R_2 oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy zawierający od 1 do 3 atomów węgla, zaś R_3 i R_4 oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe zawierające od 1 do 5 atomów węgla.

3. Środek według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję biologicznie czynną zawiera związek o wzorze 4, w którym X oznacza atom bromu lub chloru, zaś każdy z podstawników oznaczonych symbolem R oznacza albo atom wodoru, albo rodnik alkilowy zawierający od 1 do 5 atomów węgla, przy czym całkowita liczba atomów węgla w tych grupach wynosi od 3 do 8.

4. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję biologicznie czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym X oznacza grupę trójfluorometylową, R_1 oznacza atom wodoru, zaś R_2 i R_3 oznaczają albo atom wodoru, albo rodnik alkilowy zawierający od 1 do 5 atomów węgla, a R_4 oznacza rodnik alkilowy zawierający od 1 do 5 atomów węgla.

5. Środek według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję biologicznie czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R_1 i R_2 oznaczają atomy wodoru, R_3 oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy zawierający od 1 do 5 atomów węgla, zaś R_4 oznacza rodnik alkilowy zawierający od 1 do 5 atomów węgla.

6. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że oprócz substancji biologicznie czynnej zawiera rozpuszczalnik tej substancji lub inną ciecz rozcieńczającą oraz środek powierzchniowo-czynny.

7. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że oprócz substancji biologicznie czynnej zawiera dokładnie rozdrobniony stały nośnik.

8. Środek według zastrz. 7, z n a m i e n n y t y m, że zawiera także środek powierzchniowo-czynny.

Tablica 1

Związek	Aktywność*											
(DTP = 2,4-dwunitro-6-trójfł uorometylofenyleno-dwuamina-1,3)	P	CH	WO	F	M	W	R	SB	CO	CR	B	SO
N ¹ -etylo-N ³ -II-rzęd.-butylo-DTP	9	0	5	9	0	9	0	4	3	1	0	0
N ¹ -metylo-N ³ -II-rzęd.-butylo-DTP	9	1	8	9	1	9	0	4	1	4	0	1
N ¹ , N ¹ -dwumetylo-N ³ , N ³ -dwumetylo-DTP	9	1	2	7	0	9	0	3	0	0	0	0
N ¹ -II-rzęd.-butylo-N ³ , N ³ -dwumetylo-DTP	9	3	8	9	1	9	0	1	0	1	1	1
N ¹ -II-rzęd.-butylo-N ³ , N ³ -dwumetylo-DTP	2	0	3	9	0	7	0	0	0	0	1	0
N ¹ , N ¹ -dwumetyleno-N ³ , N ³ -dwu-n-propylo-DTP	8	1	5	6	0	4	0	1	1	0	0	0

*) P = lebioda
CH = stokłosa
WO = owiesek
F = wyczyniec

M = powój
W = trawa wodna
R = ryż
SB = burak cukrowy

CO = bawełna
CR = kukurydza
B = jęczmień
SO = soja

Tablica 2

Roślina	Związek A		Związek B		Związek C	
	Przed kiełkowaniem	Po kiełkowaniu	Przed kiełkowaniem	Po kiełkowaniu	Przed kiełkowaniem	Po kiełkowaniu
Lebioda	8	4	9	4	8	3
Stokłosa	2	2	3	0	3	2
Owiesek	9	3	9	3	9	3
Wyczyniec	9	8	9	8	9	5
Powój	0	3	4	4	0	3
Trawa wodna	9	8	9	9	9	7
Ryż	0	0	0	0	0	0
Buraki cukrowe	6	1	9	4	2	1
Bawełna	0	6	4	4	0	3
Kukurydza	0	0	4	2	0	0
Jęczmień	0	0	1	0	0	1
Soja	0	3	3	4	0	3

Tablica 3

Związek	Aktywność*											
(DTP = 2,4-dwunitro-6-trófluoro-metylofenyleno-dwuamina-1,3)	P	CB	WO	F	SG	W	R	JG	CO	CR	B	SO
N ¹ , N ³ -dwyetylo-DTP	4	5	1	3	3	2	0	4	1	0	0	0
N ¹ , N ³ -dwaallilo-DTP	0	2	1	2	0	1	0	2	0	0	0	0
N ¹ , N ³ -dwo-n-propylo-DTP	0	5	2	7	1	3	0	5	1	0	0	1
N ¹ -etylo-N ³ , N ³ -dwyetylo-DTP	5	6	4	8	0	8	0	5	0	0	0	0
N ¹ etylo-N ³ , N ³ -dwo-n-propylo-DTP	3	5	5	7	0	6	0	5	0	0	0	0

* P = lebioda

SG = sorgo

CO = bawełna

CB = palusznik krwawy

W = trawa wodna

CR = kukurydza

WO = owiesek

R = ryż

B = jęczmień

F = wyczyniec

JG = sorgo aleppskie

SO = soja

Tablica 4

Roślina	Aktywność umowna
Wyczyniec	8
Owiesek	8
Proso	9
Trawa wodna	9
Palusznik krwawy	9
Lebioda	9
Kłósówka	5
Kukurydza	0
Bawełna	0

Tablica 6

Roślina	Aktywność umowna	
	Przed wykiełkowaniem	Po wykiełkowaniu
Proso	4	0
Trawa żyta	9	3
Owies	7	3
Groch	0	0
Gorczyca	9	9
Ogórki	5	6
Fasola bezwłóknista	0	3
Kukurydza	2	0

Tablica 5

Związek (DPD = 2,4-dwunitrofenylenodwu- amina-1,3)	Aktywność*			
	SO	VL	O	MI
N ³ , N ³ -dwyetylo-6-bromo-DPD	3	8	3	9
N ³ , N ³ -dwy-n-propylo-6-chloro-DPD	1	4	2	9
N ¹ -metylo-N ³ , N ³ -dwyetylo-6-chloro-DPD	0	0	2	9
N ¹ -etylo-N ³ , N ³ -dwyetylo-6-chloro-DPD	0	0	1	9
N ³ , N ³ -dwy-n-propylo-6-bromo-DPD	2	5	3	9
N ³ -II-rzęd.-butylo-6-chloro-DPD	2	3	1	9
N ¹ , N ³ -dwyetylo-6-bromo-DPD	0	0	0	4
N ³ , N ³ -dwyetylo-6-chloro-DPD	0	3	3	9
N ¹ , N ³ -dwyetylo-6-chloro-DPD	2	0	2	6
N ³ -(3-pentylo)-6-chloro-DPD	2	5	6	9
N ³ , N ³ -pięciometyleno-6-chloro-DPD	0	0	2	7
N ³ -(1-metylo-2-metoksyetylo)-6-chloro-DPD	2	4	2	9
N ³ , N ³ -dwy-n-propylo-6-fluoro-DPD	2	5	8	9
N ³ -II-rzęd.-amilo-6-bromo-DPD	0	3	2	9
N ³ , N ³ -dwumetylo-6-bromo-DPD	0	0	0	8
N ³ -etylo-6-bromo-DPD	0	0	0	9
N ³ -izopropylo-6-bromo-DPD	1	4	0	9
N ¹ -metylo-N ³ -II-rzęd.-butylo-6-chloro-DPD	3	5	3	9

* SO = soja

O = owies

VL = kłosówka

MI = proso

Tablica 7

Związek (DPD = 2,4-dwunitrofenyleno-dwu- amina-1,3)	Aktywność*														
	F	WO	MI	W	CB	BB	M	T	C	R	CO	B	FX	P	SO
N ³ -II-rzęd.-butylo-6-chloro-DPD	2	2	7	6	8	0	2	1	0	1	1	0	0	7	1
N ³ -II-rzęd.-butylo-6-bromo-DPD	3	5	7	8	9	0	3	2	0	1	1	0	0	6	2
N ¹ -metylo-N ³ , N ³ -dwyetylo-6-chloro-DPD	5	5	2	6	8	0	2	0	0	0	0	0	0	4	0
N ¹ , N ¹ -dwumetylo-N ³ , N ³ -dwyetylo-6-chloro-DPD	2	5	2	7	9	1	3	2	0	0	0	0	0	6	0

* F = wyczyniec

BB = fasola karłowa

CO = bawełna

WO = owiesek

M = powój

B = jęczmień

MI = proso

T = pomidory

FX = len

W = trawa wodna

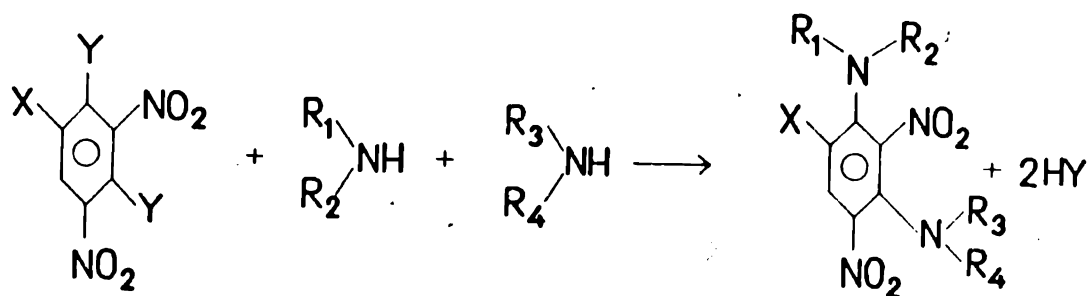
C = kukurydza

P = lebioda

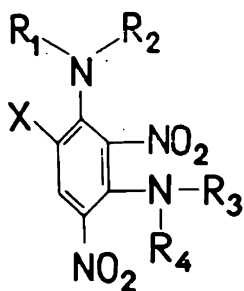
CB = palusznik krwawy

R = ryż

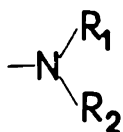
SO = soja



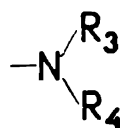
Schemat 1



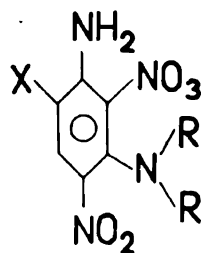
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4