

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90 559

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.05.74 (P. 171051)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

MKP A01n 5/00
A01n 9/22

Int. Cl.². A01N 5/00
A01N 9/22

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ciba — Geigy AG.
Bazylea (Szwajcaria)

Środek do hamowania wzrostu roślin

Przedmiotem wynalazku jest środek do hamowania wzrostu roślin, zwłaszcza o właściwościach chwastobójczych, który jako substancję czynną zawiera co najmniej jedną pochodną 5-nitropirymidyny o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza resztę alkilową o 1—6 atomach węgla, resztę alkenylową o nie więcej jak 5 atomach węgla, niższą resztę cykloalkilową, alkoksyalkilową, cyjanoalkilową lub hydroksyalkilową, symbol R_2 i R_3 , każdy, niezależnie, oznacza atom wodoru lub resztę alkilową, o 1—4 atomach węgla, R_4 oznacza niższą resztę alkilową lub cykloalkilową i R_5 oznacza atom wodoru lub niższą resztę alkilową, chlorowcoalkilową, alkoksylową, alkiloaminową lub dwualkiloaminową lub atom chlorowca, ewentualnie w postaci soli addycyjnej z kwasem nieorganicznym lub organicznym.

Pewne spośród pochodnych 2,4-dwu(podstawionych przy grupie aminowej)-pirymidyn są wymienione we francuskim opisie patentowym nr 1 572 620 jako związki o właściwościach grzybobójczych i owadobójczych. W holenderskim wyłożeńiowym opisie patentowym nr 1572620 są wymienione podstawione pirymidyny jako związki o właściwościach grzybobójczych zwłaszcza wobec fitopatogennych grzybów roślin owocowych i warzyw, w niemieckim opisie patentowym DOS 2223644 są omówione 2-alkilotio-5-nitro-4,6-dwuaminopirymidyny jako związki chwastobójcze i hamujące wzrost roślin.

Substancje czynne środka według wynalazku jak i jej sole addycyjne z kwasami wykazują nieoczekiwany wpływ hamujący na metabolizm roślin bez powodowania takich uszkodzeń roślin jakie wywoływane są przez substancje chwastobójcze stosowane po wzejściu roślin i dlatego też pod tym względem znacznie przewyższają właściwości związków wymienionych w niemieckim wyłożeńiowym opisie patentowym DOS nr 2223644.

Jako niższe reszty alkilowe we wzorze 1, odpowiednie są reszty o prostym lub rozgałęzionym łańcuchu zawierające 1—6 atomów węgla, jak np. reszta metylowa, etylowa, n-propylowa, izopropylowa, n-butyłowa, izobutyłowa, II-rzęd.-butylowa, III-rzęd.-butylowa, n-pentylowa, n-heksylowa i izomeryczne reszty alkilowe

o 5–6 atomach węgla. Niższe reszty alkilowe o 1 względnie 2–6 atomach węgla o prostym lub rozgałęzionym łańcuchu węglowym stanowią również część alkilową podstawników alkoksylowych, chlorowcoalkilowych, hydroksyalkilowych, cyjanoalkilowych i alkiloaminowych.

Jako reszty alkenylowe we wzorze 1, odpowiednie są reszty o prostym lub rozgałęzionym łańcuchu węglowym, zawierające 3–5 atomów węgla, jak np. reszta propenylowa, butenylowa, pentenylowa, a zwłaszcza alkilowa, metallilowa, 3-metylobutenylowa lub n-butenylowa.

Jako reszty cykloalkilowe odpowiednie są reszty o 3–6 atomach węgla w pierścieniu jak np. reszta cyklopropylowa, cyklobutyłowa, cyklopentylowa i cykloheksylowa.

Jako reszty chlorowcoalkilowe odpowiednie są zwłaszcza takie jak reszta trójfluorometyłowa i trójchlorometyłowa, a spośród chlorowców zarówno fluor, chlor, brom i jod.

Spośród soli addycyjnych wymienia się sole z kwasami nieorganicznymi i mocnymi kwasami organicznymi, jak zwłaszcza z kwasami chlorowodorowym, bromowodorowym, fluorowym, siarkowym, azotowym, fluoroborowym (HBF_4), nadchlorowym, metylo- lub etylosiarkowym, kwasem chlorowcobenzoowym, trójchlorooctowym i aromatycznymi kwasami sulfonowymi, takimi jak kwas metanosulfonowy lub p-toluenosulfonowy.

Szczególnie korzystną substancję czynną środka według wynalazku stanowią te związki o wzorze 1, w którym R_1 oznacza resztę alkilową o 2–6 atomach węgla, resztę cykloalkilową o 3–5 atomach węgla lub resztę alkenylową o 3 lub 4 atomach węgla, R_2 oznacza atom wodoru, R_3 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, R_4 oznacza grupę metylową, etylową lub izopropylową, a R_5 oznacza resztę metoksyłową, metylową, lub etylową, trójfluorometyłową lub trójchlorometyłową, a zwłaszcza metylową.

Szczególnie korzystną substancję czynną środka według wynalazku stanowią również te związki o wzorze 1, w którym umiejscowione w położeniach 4 i 6 podstawione reszty aminowe są niejednakowe i/lub co najmniej jeden z symboli R_1 lub R_4 oznacza rozgałęzioną resztę alkilową o 3–5 atomach węgla.

Substancje czynne środka według wynalazku oddziałują w rozmaity sposób na wzrost roślin, jak hamująco, opóźniająco, a przede wszystkim uniemożliwiają kiełkowanie. Pochodne pirymidyny o ogólnym wzorze 1, stosowane są w ogólnie przyjętych ilościach i jak niżej podano nie wykazują toksycznego działania na rośliny po ich wzejściu, ale hamują wzrost wzdłużny roślin różnych gatunków i sprzyjają stanom spoczynku pączków. Przy stosowaniu substancji czynnej w bardzo wysokich dawkach rzędu ponad 10 kg/1 hektar rośliny mogą ulegać rozmaitym uszkodzeniom nawet po ich wzejściu, a nawet i zmarnieć.

Niektóre spośród związków określonych wzorem 1, wykazują poza tym również i właściwości grzybobójcze, zwłaszcza wobec grzybowych wyrosli pochodzenia roślinnego.

Nowe substancje czynne są szczególnie odpowiednie w zabiegach przeprowadzanych na zbożu i runi. W przypadku zbóż zostaje zahamowany wzrost wzdłużny bez zmniejszenia plonu i np. jeśli po wzejściu roślin takich jak pszenica jara, żyto, owies i ryż (rośliny w stadium dwuliści) traktuje się je 0,05% zawiesiną co najmniej jednego z następujących substancji czynnych, jak

2-metylo-4-etyloamino-6-(3'-pentyloamino)-5-nitropirymidyna;

2-metoksy-4,6-dwu-etyloamino-5-nitropirymidyna;

2-metylo-4,6-dwu-(etyloamino)-5-nitropirymidyna.

2-metoksy-4-(3'-pentyloamino)-5-nitro-6-etyloaminopirymidyna;

2-metylo-4-(2'-pentyloamino)-6-etyloamino-5-nitropirymidyna

i 2-chloro-4,6-dwu-(izopropylloamino)-5-nitropirymidyna;

to po upływie 21 dni stwierdza się 50–60% zahamowanie wzrostu wzdłużnego, ale rośliny są silne i ciemnozielone. Podobne wyniki uzyskuje się w przypadku roślin ozdobnych jak np. *Impatiens* spp., *Chrysanthemum* i *Soia*, po potraktowaniu 0,1% zawiesiną substancji czynnej. I w tym przypadku stan roślin doświadczalnych po dokonanym zabiegu jest również dobry. Po zabiegu dokonanym na uprawie runi, wzrost wzdłużny rozkrzewionych roślin zostaje opóźniony, przy zwiększeniu rozkrzewiania. Chwasty występujące w runi, jak np. silnie i szybko wysiewające się *Poa annua*, mniszek pospolity, rośliny babkowate (*Plantaginaceae*), osiet itp., po dokonanym zabiegu zostają usunięte z runi w wyniku silnego zahamowania ich kiełkowania i wzejścia. Zahamowanie wzrostu wzdłużnego mieszanki murawy, złożonej z *Poa pratensis*, *Festuca ovina*, *Festuca rubra* i *Lolium* wynosi 30–70% po zastosowaniu substancji czynnej w ilości 5 kg na 1 hektar.

Środek według wynalazku może być również stosowany jako regulator wzrostu dla zmniejszenia ilości plonu lub rozrzedzenia rozmieszczenia owoców, albo do zrywania owoców, np. w przypadku roślin cytrusowych lub do opóźnienia kwitnienia jak również jako środek defoliacyjny oraz zapobiegający wzrostowi pędów bocznych np. tytoniu, pomidorów, roślin ozdobnych, winorośli (*Vitis vinifera* L.).

Do wyżej wymienionego celu szczególnie odpowiednie jest pięć uprzednio wymienionych związków. Należy zwłaszcza podkreślić zdolność tych związków do hamowania wzrostu pędów bocznych roślin tytoniu i hamowania wzrostu pędów magazynowanych bulw, np. bulw roślin ozdobnych, kartofli lub cebuli. Nitropirymi-

dyny stanowiące substancję czynną środka według wynalazku zastosowane w niewielkich ilościach powodują że potraktowane rośliny wykazują większą odporność na suszę, mróz i większe zasolenie gleby, jak również mogą zwiększyć ilość cukru w trzcinie cukrowej.

Środek według wynalazku można jednak stosować również jako środek chwastobójczy przed wzejściem roślin w różnych uprawach, jak zboża, kukurydzy, ryżu, bawełny soi, sorgo, buraków cukrowych, ziemniaków, fasoli orzechów ziemnych itp. środek ten stosuje się w różnych ilościach w zależności od okresu stosowania, zazwyczaj w ilości 0,1–10 kg substancji czynnej na 1 hektar w przypadku zabiegu dokonywanego po wzejściu roślin, a dla upraw runi zwłaszcza w ilości do 5 kg na 1 hektar. W celu odchwaszczania wałów kolejowych, terenów pod instalacje fabryczne oraz ulic itp., zazwyczaj stosuje się 30 kg substancji czynnej na 1 hektar.

Przeważająca ilość związków określonych wzorem 1 i wymienionych przykładowo w niżej podanej tablicy II, stanowiących substancję czynną środka według wynalazku jest związkami nowymi nieopisanymi dotychczas w literaturze, dotychczas znano zaledwie kilka takich związków, tj. takie o wzorze 1, w którym R_5 oznacza wodór lub resztę metylową, a równocześnie R_2 i R_3 oznaczają atomy wodoru z tym, że R_1 i R_4 oznaczają jednakowe niższe reszty alkilowe tj. resztę metylową lub III-rzęd. butylową. Sposób wytwarzania tych znanych związków podany jest w J.Chem.Soc. 1970 str. 494; 1965 str. 3770 i w J.App.Chem. 74 (1954).

Szczególnie aktywnymi substancjami czynnymi są nowe 5-nitropirymidyny o wzorze 1, określone wzorem 2, w którym R'_1 oznacza resztę alkilową o 1–6 atomach węgla resztę alkenylową o nie więcej jak 5 atomach węgla, resztę cykloalkilową lub niższą resztę hydroksyalkilową lub cyjanoalkilową, R'_2 i R'_3 każde, oznacza atom wodoru lub niższą resztę alkilową, R'_4 oznacza resztę alkilową o 2–6 atomach węgla lub resztę cykloalkilową a R'_5 oznacza resztę metyloksylową, resztę alkilową o 1–4 atomach węgla, resztę dwumetyloaminową lub tróchlorowcometylową. Spośród tych związków wybitnie zwiększoną aktywnością charakteryzują się te związki o wzorze 2, w którym R'_5 oznacza niższą resztę alkilową, zwłaszcza metylową, R'_1 i R'_4 oznaczają resztę cykloalkilowe lub alkilowe, z których co najmniej jedna ma rozgałęziony łańcuch węglowy a podstawione reszty aminowe w pozycji 4 i 6 są niejednakowe.

Nowe 5-nitropirymidyny o wzorze 2 można wytworzyć przez kolejne poddanie reakcji odpowiedniej 4,6-dwuchlorowco-5-nitropirymidyny o ogólnym wzorze 3, w którym R'_5 ma znaczenie takie jak określone dla wzoru 2, a Hal oznacza atom chlorowca, korzystnie chloru lub bromu, z aminą o wzorze 4 i/lub o wzorze 5, w których to wzorach R'_1 , R'_2 , R'_3 i R'_4 mają znaczenie takie jak podane dla wzoru 2, prowadzonej w obecności środka wiążącego kwas i ewentualnie rozpuszczalnika i/lub rozcieńczalnika. Przy użyciu różnych amin o wyżej podanych wzorach 4 i 5, proces wymiany prowadzony etapami zależy zarówno od temperatury jak i czasu trwania reakcji oraz użytego rozpuszczalnika. Reakcję zazwyczaj prowadzi się w temperaturze od -60°C do $+120^{\circ}\text{C}$, z tym, że reakcję wymiany pierwszego atomu chlorowca przeprowadza się celowo w temperaturze od -60°C do $+20^{\circ}\text{C}$, a wymianę drugiego atomu chlorowca w temperaturze $10-50^{\circ}\text{C}$ lub w wyższej.

Jako rozpuszczalniki lub rozcieńczalniki stosuje się w tych reakcjach wodę, ketony, jak aceton lub metyloetyloketon, eter i związki typu eteru jak dioksan lub tetrahydrofuran, alifatyczne i aromatyczne węglowodory i chlorowcowęglowodory, dalej nitryle, jak acetonitryl, N,N-dwualkilowane amidy, jak dwumetyloformamid lub sulfotlenki, jak dwumetylosulfotlenek, jak i mieszaniny tych rozpuszczalników.

Jako środek wiążący kwas stosuje się zasady nieorganiczne, takie jak zwłaszcza wodorotlenki, wodorowęglany i węglany metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych. Można jednak również stosować zasady organiczne, jak trzeciorzędowe aminy, takie jak trójkiloamina, dwualkiloamina, pirydyna i zasady pirydynowe. Środkiem wiążącym kwas może być również nadmiar każdej z użytych do reakcji amin o wzorze 4 lub 5, ale zwłaszcza stosuje się wodorotlenek sodu lub wodorotlenek potasu.

Produkty pośrednie otrzymane po wymianie jednego atomu chlorowca na resztę aminy o wzorze 4 lub 5, stanowiące pochodne 4(6)-amino-6(4)-chlorowco-5-nitropirymidyny są w przeważającej części związkami nowymi i można je wyodrębnić ze środowiska reakcji w znany sposób.

W celu wytworzenia pochodnych 4,6-dwuamino-5-nitropirymidyny o wzorze 2, w których R'_5 oznacza resztę dwumetyloaminową lub metoksyłową, jako produkt wyjściowy stosuje się pochodne 2,4,6-tróchlorowco-5-nitropirymidyny lub 2-alkilotio-4,6-dwuchloro-5-nitropirymidyny. Atom chlorowca występujący w tych związkach w położeniu 4 i 6 wymienia się na resztę aminową według wyżej podanego sposobu, a chlorowiec występujący w położeniu 2 otrzymanego związku zastępuje się resztą odpowiedniej aminy lub alkoholu.

Wyżej opisane reakcje prowadzi się w temperaturze $30-120^{\circ}\text{C}$, a jako środek wiążący kwas i rozpuszczalniki albo rozcieńczalniki stosuje się związki uprzednio wymienione.

Wymianę grupy RS w 2-alkilotio-4,6-dwuaminopirymidynie na resztę RO za pomocą alkoholu, jak np. metanolu metalu alkalicznego w obecności rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika prowadzi się zwłaszcza w alkanolu takim jak użyty alkanolan albo w dwumetylosulfotlenku, 2-metoksyetanolu itp., w temperaturze $0-120^{\circ}\text{C}$ otrzymując odpowiednią 4,6-dwuamino-5-nitro-2-alkoksypirymidynę.

W celu wytworzenia soli addycyjnych, pochodne pirymidyny o wzorze 1, poddaje się w znany sposób reakcji z kwasem nieorganicznym lub organicznym, zwłaszcza z mocnymi kwasami, takimi jak kwas chlorowco-wodorowy, siarkowy, fluoroborowy, fosforowy, alkilosiarkowy itp.

Wiele spośród produktów wyjściowych i pośrednich stosowanych do wytwarzania nowej substancji czynnej o wzorze 2, jest związkami nowymi, nie opisanymi w literaturze i dlatego też właściwości tych związków o wzorze 6, objaśnionym w tablicy 1 podano niżej. Związki te można wytworzyć według metod przytoczonych w jednym z dalej podanych przykładów. W tablicy 1 symbole t.t.lub t.wrz. oznaczają odpowiednio temperaturę topnienia i/lub temperaturę wrzenia w °C.

Wynalazek ilustrują podane przykłady, z których przykłady I—III objaśniają sposób wytwarzania substancji czynnej, przykład IV i V właściwości chwastobójcze substancji czynnej przy stosowaniu przed wzejściem roślin i po wzejściu roślin, natomiast przykład VI sposób wytwarzania niektórych postaci środka według wynalazku.

Przykład I. Do roztworu 60,0 g 2-metylotio-4,6-dwuchloro-5-nitropirymidyny, w 750 ml absolutnego metanolu, w temperaturze około 35°C, bez chłodzenia, wprowadzono powoli 50 g etyloaminy w postaci gazowej, po czym mieszaninę mieszano jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej, a następnie odparowano do sucha pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 45°C. Pozostałość zawieszono w 500 ml wody, po czym oddzielono od wody i przemyto wodą. Produkt przekrystalizowano z mieszaniny heksanu z pentanem użytych w proporcji jak 10 : 1. Otrzymana 2-metylotio-4,6-dwu-etyloamino-5-nitropirymidyna wykazuje temperaturę topnienia 130—131°C.

11,25 g 4,6-dwu-etyloamino-2-metylotio-5-nitropirymidyny zadano 200 ml absolutnego metanolu, po czym dodano 20 ml trójetyloaminy, a w końcu 3,2 g metylanu sodu rozpuszczonego w 50 ml absolutnego metanolu i mieszając utrzymywano w temperaturze 90°C pod chłodnicą zwrotną w ciągu 20 godzin, a następnie ochłodzono do temperatury pokojowej. Roztwór wlało następnie do 2 litrów lodowej wody utrzymując mieszaninę w temperaturze 25°C za pomocą dodania małej ilości lodu. Wytrącone kryształy odsączono, przemyto wodą i suszono w ciągu 10 godzin w temperaturze 70°C nad KOH pod ciśnieniem obniżonym za pomocą pompki wodnej. Otrzymano 9,3 g 2-metoksy-4-dwu-etyloamino-5-nitropirymidyny o temperaturze topnienia 98—100°C. Po rekryształizacji z eteru izopropylowego otrzymano żółtawe kryształy o temperaturze topnienia 103—105°C.

Przykład II. Do roztworu 3,7 g 2,4,6-trójkloro-5-nitropirymidyny w 50 ml etanolu, w temperaturze 0°C wprowadzono 3 g gazowej etyloaminy i roztwór utrzymywano w ciągu 30 minut w temperaturze 5—10°C w końcu odparowano do sucha w temperaturze 30°C pod obniżonym ciśnieniem. Pozostały osad przemyto wodą i wysuszono. Otrzymana 2-chloro-4,6-dwu-etyloaminopirymidyna wykazywała temperaturę topnienia 130—132°C. Jeżeli metanolowy roztwór 2-chloro-4,6-dwu-etyloamino-5-nitropirymidyny ogrzewa się w obecności metylanu sodu, to postępując według drugiej części przykładu I otrzymuje się 2-metoksy-4,6-dwu-etyloamino-5-nitropirymidynę.

Przykład III. 30 g (0,114)2-metylomerkapto-4-etyloamino-5-nitro-6-(3-pentyloamino)-pirymidyny rozpuszczono w 400 ml metanolu, po czym do otrzymanego roztworu dodano 8,1 g (0,1514) metylanu sodu rozpuszczonego w 100 ml metanolu, razem z 20 ml trójetyloaminy. Mieszaninę utrzymywano w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 16 godzin, po czym odparowano, zadano 200 ml wody, trzykrotnie wyekstrahowano eterem, ekstrakty eterowe wysuszono MgSO₄, odsączono i odparowano eter. Jako pozostałość otrzymano 21,1 g 2-metoksy-4-etyloamino-5-nitro-6-(3-pentyloamino)-pirymidyny o temperaturze wrzenia 162°C/0,001 tora. Wydajność reakcji wyniosła 74,5% wydajności teoretycznej.

Analiza

Obliczono:	50,87% C	7,47% H,	24,72% N, — %S;
Znaleziono:	51,53% C,	7,66% H,	24,45% N, < 0,3%S.

W podobny sposób wytworzono związki wymienione w tablicy II, w której określono znaczenie symboli R₁—R₅ dla poszczególnych związków o wzorze 1 jak i własności fizyczne otrzymanych związków. W tablicy tej symbole t.t i t.wrz. oznaczają odpowiednio temperaturę topnienia i temperaturę wrzenia w °C.

Przykład IV. Określanie właściwości chwastobójczych substancji czynnej środka według wynalazku przy zastosowaniu środka przed wzejściem roślin.

A. Substancję czynną środka według wynalazku zmieszano ze skompostowaną ziemią stosując 32 mg substancji czynnej na 1 litr ziemi, co odpowiada użyciu substancji w ilości 16 kg na 1 hektar, oraz w ilości 8 mg substancji czynnej na 1 litr ziemi, co odpowiada wartości 4 kg substancji na 1 hektar. Ziemią tą wypełniono doniczki o głębokości 5 cm, w których wysiano badane następujące rośliny: *solanum lycopersianum*, *setaria italica*, *Avena sativa*, *Lolium perenne*, *Sinapis alba* i *Stellaria media*.

Doniczki utrzymywano w cieplarni w temperaturze 22—25°C przy 50—70% wilgotności względnej powietrza. Po upływie 20 dni przeprowadzono ocenę uzyskanych wyników według następującej skali ocen:

1 = rośliny obumarłe

2–8 = kolejne stopnie zmniejszających się uszkodzeń

9 = rośliny nieuszkodzone (kontrolne).

B. Bezpośrednio po wysianiu badanych roślin powierzchnię gleby w doniczkach spryskano wodną zawiesiną substancji czynnej, wytworzoną z 25% proszku do spryskiwania. Doniczki utrzymywano w cieplarni w temperaturze 22–25°C przy 50–70% wilgotności względnej powietrza. Ocenę uzyskanych wyników przeprowadzono po upływie 28 dni.

Jako rośliny doświadczalne zastosowano następujące: chwasty, jak *Cyperus esculentus*, *Lolium multiflorum*, *Alopecurus myosuroides*, *Digitaria sanguinalis*, *Amaranthus docendens*, *Setaria italica*, *Echinochloa crus galli* i *Rotboellia exalt*,

a jako rośliny uprawne: soję (*Glycine hirsuta*), bawełnę (*Gossypium herbaceum*), kukurydzę (*Zea mays*), pszenicę (*Triticum vulgare*), lucernę (*Medicago sativa*), ryż (*Oryza*), buraki cukrowe (*Beta*) i sorgo (*Sorghum hybridum*).

Ocenę uzyskanych wyników przeprowadzono według skali podanej w części A przykładu, z tym, że substancję czynną stosowano w ilości odpowiadającej użyciu 2 kg i 4 kg substancji na 1 hektar.

W wyniku przeprowadzonego badania stwierdzono wybitne chwastobójcze działanie środka według wynalazku na wyżej wymienione chwasty, przy nie uszkodzeniu roślin uprawnych.

Według metody opisanej powyżej w części przykładu oznaczonej symbolem B, przebadano związki wymienione w tablicy II przykładu III, stosując te związki odpowiednio w ilości 4 kg na 1 hektar i 2 kg na 1 hektar. Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicach III i IV, przy czym tablica III ilustruje wyniki uzyskane przy postępowaniu według metody opisanej powyżej w części przykładu oznaczonej symbolem A, a w tablicy 4 wyniki dla postępowania według metody B, z tym że w tablicy 4 wyniki uzyskane przy stosowaniu substancji czynnej w ilości 4 kg na 1 hektar podano przed przecinkiem, a wyniki uzyskane przy stosowaniu 2 kg substancji czynnej podano po przecinku w oddzielnych kolumnach.

Z przebadanych związków, szczególnie dobre właściwości chwastobójcze przy stosowaniu przed wzejściem roślin wykazują następujące:

2-chloro-4-izopropylamino-6-pentyl-(3)-amino-5-nitropirymidyna,

2-chloro-4,6-dwu-izopropylamino-5-nitropirymidyna,

2-metoksy-4,6-dwu-etylamino-5-nitropirymidyna,

2-metoksy-4-III-rzęd-butylamino-6-metylamino-5-nitropirymidyna,

2-metoksy-4-etylamino-6-III-rzęd-butylamino-5-nitropirymidyna,

2-metoksy-4,6-dwu-izopropylamino-5-nitropirymidyna,

2-metoksy-4-III-rzęd-butylamino-6-etylamino-5-nitropirymidyna,

2-metoksy-4-pentyl-(3)-amino-6-etylamino-5-nitropirymidyna,

2-metylo-4-pentyl-(3)-amino-6-etylamino-5-nitropirymidyna,

2-metoksy-4-izopropylamino-6-pentyl-(3)-amino-5-nitropirymidyna,

2-dwumetylamino-4-izopropylamino-6-pentyl-(3)-amino-5-nitropirymidyna

i odpowiednie 2-izopropyl- i 2-trójkfluorometylo-pirymidyny.

P r z y k ł a d V. Określenie właściwości chwastobójczych substancji czynnej środka według wynalazku przy zastosowaniu środka po wzejściu roślin.

Niektóre spośród substancji czynnych środka według wynalazku wykazują zdolność zwalczania chwastów, przy stosowaniu po wzejściu roślin i rozwiązania problemu chwastów *Avena fatua* (dziki owies) w uprawach zbóż takich jak pszenica, jęczmień i owies i w związku z tą właściwością znacznie przewyższają 2-metylotio-4-[pentyl-(3)-amino]-6-izopropylamino-5-nitropirymidyny opisane w niemieckim wyłożeniowym opisie patentowym DOS 2 223 644, jak i ester etylowy kwasu N-benzoylo-N-(3',4',dwuchlorofenyl)-2-aminopropionowego znany pod nazwą „Suffix”. Powyższe właściwości wykazują zwłaszcza 2-metylo-4-[pentyl-(3)-amino]-6-etylamino-5-nitropirymidyna stanowiąca nową substancję czynną środka według wynalazku – określona nr 62 w tablicy 2.

Badania aktywności chwastobójczej przy stosowaniu środka według wynalazku po wzejściu roślin przeprowadzono na chwastach *Avena fatua* w zbożach. Rośliny zbóż i chwastu *Avena fatua* wysiano w różnych doniczkach o wymiarach 18–18–20 cm i utrzymywano w cieplarni w temperaturze 15–17°C aż do osiągnięcia stadium 2 liści, po czym rośliny hodowano dalej w temperaturze dziennej 15–20°C i nocnej 5–7°C aż do osiągnięcia stadium 3 lub 4 liści. Po uzyskaniu roślin w stadium 3–4 liści spryskano rośliny i glebę wodną zawiesiną substancji czynnej stosując w tych badaniach 5 różnych stężeń substancji czynnej. Rośliny utrzymywano dalej w temperaturze dziennej 15–20°C i po upływie 66 dni od dokonanej zabiegu przeprowadzono ocenę

uzyskanych wyników.

Badania przeprowadzono przy stosowaniu zbóż, jak pszenica /pszenica twarda, gatunku „Probus” i „Zenith”, oraz chwastu *Avena fatua* (typ Francja, Szwajcaria i Maroko).

Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 5 gdzie symbol A oznacza substancję czynną środka według wynalazku oznaczono nr 62 w tablicy 2, symbol B oznacza 2-metylotio-4-[pentylo-(3)-amino]-6-izopropylamino-5-nitropirymidynę znaną z niemieckiego wyłożeniowego opisu patentowego DOS 2 223 644, symbol C oznacza „Suffix” — stanowiący znaną substancję porównawczą. Substancje czynne stosowano w ilościach: 8, 4, 2, 1 i 0,5 kg na 1 hektar co odpowiada ilościom: 0,8; 0,4; 0,2; 0,1 i 0,05 g na 1 m². Ocenę przeprowadzono według skali:

- 1 = rośliny całkowicie obumarłe
- 9 = rośliny nieuszkodzone (stan normalny zgodny z kontrolą)
- 1–8 = kolejne stopnie uszkodzeń.

Jak wynika z przedstawionych danych związek A w porównaniu ze znanymi związkami B i C tolerowany jest równie dobrze a nawet i nieco lepiej przez wszystkie gatunki pszenicy, przy czym wykazuje wyraźnie lepsze działanie chwastobójcze wobec różnych typów chwastu *Avena fatua*.

Przykład VI. Wytwarzanie środka według wynalazku. Środek według wynalazku wytwarza się według ogólnie znanych metod, przez staranne zmieszanie substancji czynnej o wzorze 1, z odpowiednim nośnikiem ewentualnie przy dodaniu obojętnych wobec substancji czynnej rozpuszczalników lub zawiesin. Środek może być wytwarzany w postaci preparatów stałych, jak proszki do rozpylania, rozsiewania, granulaty, granulaty z otoczką, granulaty napawane i granulaty jednorodne, albo w postaci koncentratów zdolnych do tworzenia zawiesin w wodzie, takich jak proszek zwilżalny, pasty i emulsje lub w postaci ciekłych preparatów, jak roztwory. Wszystkie wymienione wyżej preparaty wytwarza się według ogólnie znanych zasad. Środek według wynalazku może również zawierać inne biologicznie czynne substancje, jak substancje owadobójcze, grzybobójcze, bakteriobójcze, bakteriostatyczne lub nicieniobójcze, w celu poszerzenia zakresu biologicznego działania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do hamowania wzrostu roślin zwłaszcza o właściwościach chwastobójczych, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jedną pochodną 5-nitropirymidyny o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza resztę alkilową o 1–6 atomach węgla, resztę alkenylową o nie więcej jak 5 atomów węgla, niższą resztę cykloalkilową, alkoksylalkilową, cyanoalkilową lub hydroksylalkilową, symbol R₂ i R₃ każdy, niezależnie, oznacza atom wodoru lub resztę alkilową o 1–4 atomach węgla, R₄ oznacza niższą resztę alkilową lub cykloalkilową, a R₅ oznacza atom wodoru lub niższą resztę alkilową, chloroalkilową, alkoksylową, alkiloaminową lub dwualkiloaminową, albo atom chlorowca, ewentualnie w postaci soli addycyjnej z kwasem nieorganicznym lub organicznym.

2. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera 2-metylo-4-[pentylo-(3)-amino]-6-etyloamino-5-nitropirymidynę.

3. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera 2-chloro-4-izopropylamino-6-pentylo-(3)-amino-5-nitropirymidynę.

4. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera 2-chloro-4,6-dwuzopropylamino-5-nitropirymidynę.

Tablica 1

A	B	C	Własności fizyczne
Cl	Cl	SCH ₃	t.t. 58–60°
C ₂ H ₅ NH–	Cl	CH ₃	t.t. 61–63°
3-pentylo-NH–	Cl	CH ₃	t.t. 42–44°
II-rzęd., C ₄ H ₉ –NH–	Cl	H	t.wrz. 87/0,001 tora
i-C ₃ H ₇ –NH	Cl	Cl	t.t. 72–74°

Tablica 2

Związek nr	R ₁	R ₂	R ₄	R ₃	R ₅	R ₃	Własności fizyczne °C	
							6	7
1	2	3	4	5	6	7		
1	CH ₃	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	t.t. 169–170°		
2	i-C ₃ H ₇	H	i-C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	t.t. 55–60°		
3	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	t.t. 65–68°		
4	-CH(C ₂ H ₅) ₂	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ = 1,5635		
5	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ = 1,5893		
6	CH ₂ =CH-CH- CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅			
7	-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ = 1,5640		
8	-CH(CH ₃) ₂	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ = 1,5620		
9	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ = 1,5760		
10	-C(CH ₃) ₃	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ = 1,5615		
11	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	i-C ₃ H ₇	t.t. 50–52°		
12	i-C ₃ H ₇	H	i-C ₃ H ₇	H	i-C ₃ H ₇	t.t. 45°		
13	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	i-C ₃ H ₇	t.t. 28°		
14	-CH(CH ₃)-C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	H	i-C ₃ H ₇	n _D ²⁰ = 1,5532		
15	CH ₃	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	t.t. 101–102°		
16	i-C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	H	i-C ₃ H ₇	n _D ²⁰ = 1,5660		
17	-CH(C ₂ H ₅) ₂	H	C ₂ H ₅	H	i-C ₃ H ₇	n _D ²⁰ = 1,555		
18	-CH-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	H	C ₂ H ₅	H	i-C ₃ H ₇	n _D ²⁰ = 1,5558		
19	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	t.t. 30–31°		
20	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	CF ₃	n _D ²⁰ = 1,5209		
21	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	CF ₃	t.t. 65–70°		
22	i-C ₃ H ₇	H	i-C ₃ H ₇	H	CF ₃	t.t. 60–65°		
23	-CH(C ₂ H ₅) ₂	H	C ₂ H ₅	H	CF ₃	n _D ²⁰ = 1,5175		
24	CH ₃	H	CH ₃	H	CF ₃	t.t. 140–142°		
25	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	CCl ₃			
26	i-C ₃ H ₇	H	i-C ₃ H ₇	H	CCl ₃			

1	2	3	4	5	6	7
27	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	H	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	CCl_3	t.t. 98–99°
28	$\text{II-rzęd.}-\text{C}_4\text{H}_9$	H	CH_3	H	$-\text{OCH}_3$	t.t. 77–78°
29	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	$-\text{OCH}_3$	t.t. 59–60°
30	$\text{III-rzęd.}-\text{C}_4\text{H}_9$	H	C_2H_5	H	$-\text{OCH}_3$	t.wrz. 157°/0,001 Tor
31	$\text{II-rzęd.}-\text{C}_4\text{H}_9$	H	$\text{II-rzęd.}-\text{C}_4\text{H}_9$	H	$-\text{OCH}_3$	t.t. 103–105°
32	C_2H_5	H	C_2H_5	H	$-\text{OCH}_3$	t.wrz. 162°/0,001 Tor
33	$-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	H	C_2H_5	H	$-\text{OCH}_3$	t.wrz. 138°/0,001 Tor
34	$\text{II-rzęd.}-\text{C}_4\text{H}_9$	H	C_2H_5	H	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	t.t. 45–47°
35	$-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	H	$-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	H	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	t.wrz. 145°/0,001 Tor
36	$-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	H	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	$-\text{OCH}_3$	t.wrz. 160°/0,05 Tor
37	$\text{II-rzęd.}-\text{C}_4\text{H}_9$	H	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	$-\text{OCH}_3$	t.wrz. 150°/0,04 Tor
38	$-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	H	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	t.wrz. 185°/0,05 Tor
39	C_2H_5	H	C_2H_5	H	$-\text{OC}_4\text{H}_9$	t.t. 167–168°
40	CH_3	H	CH_3	H	$-\text{OCH}_3$	t.t. 128–130°
41	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	Cl	t.t. 130–132°
42	C_2H_5	H	C_2H_5	H	Cl	t.t. 58–60°
43	$-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	H	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	Cl	t.t. 58–50°
44	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	H	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	H	$-\text{NHC}_6\text{H}_{13} \text{ (n)}$	t.wrz. 185°/0,001 Tor
45	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	$-\text{NH}-i\text{-C}_3\text{H}_7$	t.t. (surowy) 102–105°
46	C_2H_5	H	C_2H_5	H	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	t.t. 160°/0,001 Tor
47	$-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	H	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	t.t. 155–157°
48	CH_3	H	CH_3	H	$-\text{NHCH}_3$	t.wrz. 104°/0,001 Tor
49	$\text{II-rzęd.}-\text{C}_4\text{H}_9$	H	$\text{II-rzęd.}-\text{C}_4\text{H}_9$	H	H	t.t. 80–81°
50	C_2H_5	H	C_2H_5	H	H	t.wrz. 120°/0,001 Tor
51	$-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	H	CH_3	CH_3	H	
52	$-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	H	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	H	t.t. 106–107°
53	$\text{III-rzęd.}-\text{C}_4\text{H}_9$	H	$\text{III-rzęd.}-\text{C}_4\text{H}_9$	H	H	t.t. 96–97°
54	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	t.t. 192–193°
55	CH_3	H	CH_3	H	H	
56	$-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	H	C_2H_5	H	H	
57	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	H	C_2H_5	H	H	t.t. 70–72°
58	$\text{CH}_3=\text{CH}-\text{CH}_2-$	H	$\text{CH}_3=\text{CH}-\text{CH}_3-$	H	CH_3	t.t. 147–148°
59	Cyklopropyl	H	Cyklopropyl	H	CH_3	t.t. 99–101°
60	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	CH_3	

1	2	3	4	5	6	7
61	II-rzęd-C ₄ H ₉	H	II-rzęd-C ₄ H ₉	H	CH ₃	t.t. 36-30°
62	-CH(C ₂ H ₅) ₂	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	t.wrz. 140°/0,001 Tor
63	-CH(C ₂ H ₅) ₂	H	i-C ₃ H ₇	H	CH ₃	t.wrz. 100°/0,02 Tor
64,	n=C ₆ H ₁₃	H	n-C ₆ H ₁₃	H	CH ₃ *	t.t. 41-53°
65	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	t.t. 109-111°
66	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	t.t. 58-60°
67	Cyklopentyl	H	Cyklopentyl	H	CH ₃	t.t. 71-73°
68	-C(CH ₃) ₂ CN	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	t.t. 76-78°
69	-CH ₂ -CH ₂ -OH	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	t.t. 128-130°
70	-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	t.t. 64-66°
71	CH ₂ =CH-CH ₂	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	t.t. 77-79°
72	Cyklopropyl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	t.t. 118-119°
73	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	H	i-C ₃ H ₇	H	CH ₃	t.t. 40-42°
74	n-C ₄ H ₉	H	n-C ₄ H ₉	H	CH ₃	t.t. 60-62°
75	Cykloheksyl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	t.t. 78-80°
76	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	t.t. 98-99°
77	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	CH ₃	t.wrz. 180°/0,001 Tor
78	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	t.t. 200-101°
79	-CH(CH ₃)-CH ₂ -OCH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	
80	-CH(CH ₃)C ₃ H ₇	H	i-C ₃ H ₇	H	CH ₃	n _D ²⁰ = 1,5590

Tablica 3

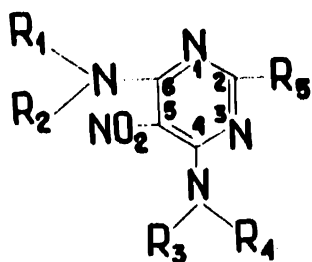
Związek nr	Stężenie kg/ha	Salanum	Sataria	Avena sat	Latium	Sinapis	Stallaria
28	16	2	1	7	3	8	6
33	16	2	1	3	1	3	1
36	16	2	1	3	2	5	1
43	16	7	1	6	1	8	9
49	16	4	2	6	3	7	6
62	16	—	—	1	—	2	—
62	4	—	1	2	—	4	2

Tablica 4

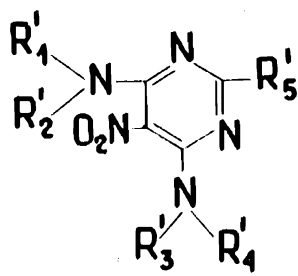
Związek nr	Rośliny uprawne										Chwasty						
	Beta buraki cukrowe	Bawełna	Soja glycine	Wodny ryż (Oryza)	Suchy ryż (Oryza)	Sorgo	Kukurydza (Zea)	Pszemica (Triticum)	Lucerna (Medicago)	Cyperus esculentus	Lolium multiflorum	Alopecurus myos	Digitaria sanguin	Amaranthus	Setaria italica	Echinochloa crusgalli	Rottboellia exalt.
13	6,7	9,9	9,9		6,8	6,7	6,6	6,8	9,9	1	8,8	7,7	1,3	3,4	2,6	2,3	4,3
33	4,9	7,9	7,8	1,1	2,7	8,8	9,9	7,9	8,9	9	2,3	2,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
36	6,7	9,9	7,9	1,2	3,8	2,2	3,7	9,9	9,9	9	1,2	1,1	1,1	2,2	1,1	1,1	1,1
38	9,9	9,9	9,9		6,6	4,7	8,8	5,7	9,9		3,3	2,3	2,2	3,4	1,2	1,1	2,3
43	9,9	9,9	2,9	3,4	6,7	8,8	9,9	9,9	9,9		3,5	2,3	1,3	2,2	7,7	1,2	6,7
47	8,9	9,9	9,9		4,5	9,9	9,9	9,9	8,9		3,3	2,2	2,3	5,9	4,7	2,2	6,8
58	8,9	9,9	9,9		2,6	6,9	8,9	7,8	7,8	8	2,6	2,8	1,1	3,4	4,5	1,2	2,4
59	7,9	9,9	9,9		6,6	8,8	8,9	3,8	7,9		7,8	7,8	2,2	3,4	2,8	2,3	6,6
62	2,2	7,9	9,9		3,3	2,6	7,8	5,6	5,6	8	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	2,2
63	3,7	7,8	9,9		7,7	1,2	3,6	2,3	6,8	7	1,2	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	2,2

Tablica 5

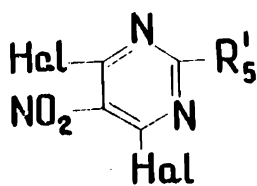
Stężenie	Rośliny uprawne (pszenica)															Avena fatua					Maroko									
	Twarda					„Zenith”					„Probus”					Francja						Szwajcaria								
kg/ha	8	4	2	1	0,5	8	4	2	1	0,5	8	4	2	1	0,5	8	4	2	1	0,5	8	4	2	1	0,5	8	4	2	1	0,5
Związek																														
A	8	9	9	9	9											1	1	1	1	1										
B	4	4	6	8	9											1	2	2	4	4										
C	6	7	9	9	9											3	4	6	6	9										



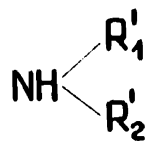
Wzór 1



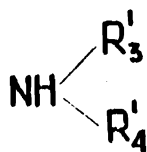
Wzór 2



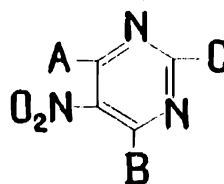
Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5



Wzór 6