



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 45 I, 19/02

Zgłoszono: 27.IX.1965 (P 111 013)

Pierwszeństwo: 28.IX.1964 Stany
Zjednoczone
Ameryki

MKP A 01 n

9/00

Opublikowano: 8.III.1968

UKD 632.954:547

Współtwórcy wynalazku: Thomas F. Wood, Nancy E. Achuff

Właściciel patentu: L. Givaudan Cie S.A., Vernier-Geneve (Szwajcaria)

Środek do zwalczania chwastów

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania chwastów, który jako substancję czynną zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza wodór lub grupę alkilową o 1—3 atomach węgla, R_2 oznacza wodór, grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, grupę acylową lub cykloalkilową, przy czym co najmniej jeden z podstawników R_1 oznacza wodór i co najmniej jeden z podstawników R_2 oznacza grupę acylową.

Z pośród związków o wzorze ogólnym 1 na szczególną uwagę zasługują te, w których rodnik acylowy jest pochodną jednego z niższych kwasów alkanokarboksylowych o 1—6 atomach węgla. Związki takie mogą zawierać również grupy cykloalkilowe najkorzystniej o 3—6 atomach węgla.

Stwierdzono, że pochodne hydrindenu o wzorze 1 wykazują silne działanie chwastobójcze. Działają one jako herbicydy, stosowane przed wzejściem roślin zarówno wobec roślin jednoliściennych jak i dwuliściennych. Pochodne hydrindenu o wzorze 1 można również stosować do zwalczania chwastów wodnych i to zarówno do zwalczania chwastów, które rosną pod wodą jak i tych, które tylko częściowo są zanurzone w wodzie.

Pod pojęciem „herbicyd stosowany przed wzejściem roślin” rozumie się taki środek do zwalczania chwastów, który w znany sposób stosuje się przed wzejściem tego gatunku chwastu, który ma być zwalczany. Środek chwastobójczy można stosować bezpośrednio po sianiu lub gdy rośliny już

2

kiełkują; jednakże najlepiej w takim okresie czasu, w którym niepożądane rośliny jeszcze nie wzeszły.

Pochodne hydrindenu o wzorze 1 można w znany sposób mieszać z substancjami nośnikowymi, zwykle używanymi do wytwarzania środków chwastobójczych. Na przykład mieszaniny nadające się do rozpylania wytwarza się w ten sposób, że substancję czynną miesza się z takimi materiałami, jak talk lub glina. Przez dodanie środków dyspergujących lub zawieszających otrzymuje się proszki dające się zwilżać.

Pochodne hydrindenu o wzorze 1 mogą być użyte także w postaci roztworów do spryskiwania, które wytwarza się przez rozpuszczenie tych związków odpowiednich rozpuszczalnikach, takich jak woda, ksylen, metylowany naftalen, nafta lub inne rozpuszczalniki nadające się do podobnych celów. Wybór rozpuszczalnika jest oczywiście zależny od rozpuszczalności substancji czynnej, przeznaczonej w danym wypadku do użycia. W ogólności pochodne hydrindenu o wzorze 1 są stosunkowo słabo rozpuszczalne we wodzie, a zatem używa się rozpuszczalników organicznych, zwykle stosowanych do wytwarzania preparatów rolniczych.

Ze związków o wzorze 1 z dodatkiem środków zwilżających lub emulgujących można także tworzyć emulsje lub zawiesiny. Otrzymane emulsje lub zawiesiny można wprost rozpylać na przeznaczone do ochrony przed chwastami miejsca i w ten spo-

sób zapobiec niepożądanemu wzrostowi chwastów. O ile dotąd zdołano to stwierdzić, uzyskuje się w przybliżeniu takie samo działanie niezależnie od tego, czy substancja czynna użyta jest w postaci emulsji wodnej czy też jako roztwór organiczny.

Ilość i stężenie użytego herbicydu na jednostkę powierzchni gleby zależne są każdorazowo od specyficznych warunków, na przykład od jakości gleby, od rodzaju i stadium rozwoju chwastu, przeznaczanego do zwalczania i tak dalej. Korzystnie jest sporządzać koncentraty substancji czynnej o stężeniu około 5–60%, które można przed użyciem rozcieńczać dożądanego stężenia. Do bezpośredniego użycia nadają się na przykład preparaty, które zawierają substancję czynną w stężeniu od około 0,1–10%.

Silne działanie chwastobójcze mają następujące związki: 1,1-dwumetylo-4,6-dwuiizopropylindanylo-(5)-etyloketon; 1,1-dwumetylo-4,6-dwuiizopropylindanylo-(7)-etyloketon; 1,1,6-trójmetrylo-4-etyloindanylo-(5)-metryloketon; 1,1,2,4,6-pięciometryloindanylo-(5)-metryloketon; 1,1,4,6-czterometryloindanylo-(5)-etyloketon; 1,1-dwumetylo-4,6-dwuiizopropylindanylo-(5)-izopropylketon i 6-izopropyl-1,1,4-trójmetryloindanylo-(5)-etyloketon.

Węglowodory pochodne hydrindenu o wzorze 1, posiadające aromatyczny pierścień podstawiony rodnikiem acylowym można wytwarzać w znany sposób. Na przykład można stosować do wytwarzania tych węglowodórów niżej podane metody:

1. Metoda polegająca na wprowadzeniu dwóch i trzech grup alkilowych do pochodnych hydrindenu. Bezpośredniego wprowadzania wielu grup alkilowych do pochodnych hydrindenu dokonać można w znany sposób na przykład przy użyciu katalizatorów Friedel — Crafts'a lub oddających proton kwaśnych katalizatorów alkilacji takich jak na przykład H_2F_2 , H_3PO_3 , lub H_2SO_4 .

2. Redukcja pochodnych 1-hydrindonu. Pochodne hydrindonu o wzorze 2, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, a R_2 oznacza wodór, grupę alkilową o 1–6 atomach węgla lub grupę cykloalkilową, przy czym co najmniej jeden z rodników R_3 oznacza wodór — można przeprowadzić na przykład za pomocą poniższych metod w nieacylowane związki o wzorze 1.

- Redukcja cynkiem i kwasem solnym (Clemmensen)
- Redukcja za pomocą hydrazyny w obecności zasady (Wolff-Kishnera)
- Uwodornienie za pomocą katalizatorów

Pochodne 1-hydrindonu można wytwarzać, na przykład według kombinowanego sposobu Hart'a i Tebbe'go, J. Am. Chem. Soc., 72, 3286 (1950). Jeżeli wychodzi się z p-ksylenu, otrzymuje się na przykład 4,7-dwumetylo-1-hydrindon; 2,4,7-trójmetrylo-1-hydrindon; 3,4,7-trójmetrylo-1-hydrindon i tak dalej.

3. Metoda odwadniania, połączona z równoczesnym zamknięciem pierścienia:

Przez odwadnianie, połączone z równoczesnym zamknięciem pierścienia uzyskiwać można ze związków o wzorze 1 odpowiednio węglowodory według schematu 1, w którym podstawniki R_1 i R_2 we wzorach mają wyżej podane znaczenie.

Metoda ta pozwala na daleko idące zmienianie wszystkich możliwych podstawników. Według R. Roblin'a Jr., D. Davidson'a i M. T. Bogert'a J. Am. Chem. Soc., 57 152 (1935) można na przykład wytwarzać 1,1,2-trójmetrylohydrinden, 1,1-dwumetylohydrinden; 1,1,3-trójmetrylohydrinden i 1,1,3,3-czterometrylohydrinden.

4. Cykloaddycja olefin do pochodnych styrenu

Ogólną metodę wytwarzania poliakilowych pochodnych hydrindenu drogą przyłączania olefin do pochodnych styrenu w obecności kwasu siarkowego opisano w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.851.501.

Przez odpowiednie przedstawienie stosowanych pochodnych styrenu i olefin można wytwarzać różne, nieacylowane związki o wzorze 1, na przykład: z α , 2,4-trójmetrylostyrenu i 2-metylo-2-buteny według schematu 2, lub z α -metylo-2,4-dwuiizopropyllostyrenu i izobutyleny według schematu 3.

5. Cykloaddycja olefin do podstawionych jonów p-kumylokarboniowych:

Jako przykłady na tę metodę wytwarzania węglowodórów, odpowiadających związkom o ogólnym wzorze 1, można przytoczyć:

wytwarzanie ich na przykład z jonu 2,4-dwuetylo-kumylokarboniowego i izobutyleny według schematu 4 jonu 2,4-dwumetylo-kumylokarboniowego i 2-metylo-2-pentenu. Według schematu 5 z jonu 2,4-dwumetylo-kumylokarboniowego i 2-metylo-2-pentenu według schematu 6.

6. Uwodornienie podstawionych pochodnych indenu. Wychodząc z nienasyconych związków, można wytwarzać pochodne hidrindenu w myśl schematu 7, gdzie we wzorach R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie.

7. Cykloaddycja pochodnych butadienu 1,3 do węglowodórów aromatycznych. Jednostopniową metodę wytwarzania poliaakilowanych pochodnych hydrindenu opisano w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3.152.192 i we francuskim opisie patentowym nr 1.377.388 przy czym reakcja przebiega według schematu 8, gdzie we wzorach R_2 ma wyżej podane znaczenie, a R oznacza wodór lub grupę metylową. Otrzymane węglowodory hydrindenu można następnie w znany sposób acylować, na przykład przy użyciu znanych środków acylujących takich, jak chlorki kwasowe lub bezwodniki kwasowe w obecności kwasu Lewis'a. Jako kwas Lewis'a najlepiej jest użyć chlorku glinu.

W celu wytworzenia pochodnych formylowych (aldehydów) to znaczy związków o wzorze 1, w którym R_2 oznacza jako acyl grupę formylową najlepiej jest użyć mieszaniny złożonej z bezwodnego kwasu chlorowodorowego i tlenku węgla, skutkiem czego tworzy się in situ nietrwały chlorek formylu nadający się do wytwarzania żądanych pochodnych (reakcja Gattermann'a-Koch'a).

Według innej alternatywy, w celu wytwarzania związków formylowych, węglowodory pochodne hydrindenu poddaje się chlorometylowaniu, a następnie grupę chlorometylową przekształca się w znany sposób w grupę formylową.

Działanie chwastobójcze związków o wzorze ogólnym

nym 1 można wykazać na podstawie badań testowych.

Przykład I. Do energicznie mieszanej zawiesiny, składającej się z 185 g 93-procentowego kwasu siarkowego i z 400 g 1,2,4-trójmetylobenzenu, którą oziębiono do temperatury -5°C , dodaje się kroplami w ciągu 4,5 godzin roztwór złożony z 68 g izoprenu i z 118 g 1,2,4-trójmetylobenzenu. W czasie wkraplania utrzymuje się temperaturę reakcji $-6 - 0^{\circ}\text{C}$. Po ukończonym wkraplaniu miesza się dalej w ciągu 40 minut, po czym mieszaninę reakcyjną zostawia się w spokoju. Dolną warstwę zawierającą kwas siarkowy oddziela się a pozostałą warstwę oleistą (212 g) wymywa się kolejno 200 ml wody, 200 ml 5-procentowego roztworu wodorotlenku sodu i 200 ml 5-procentowego wodnego roztworu kwaśnego węgla sodu. 323 g nadmiaru 1,2,4-trójmetylobenzenu oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałą ciecz przedestylowuje się w wysokości próżni. Otrzymuje się 132 g 1,1,4,6,7-pięciometylohydrindenu o temperaturze wrzenia $87-90^{\circ}\text{C}$, przy ciśnieniu 1 mm Hg. Po przekrystalizowaniu z alkoholu etylowego otrzymuje się 102 g substancji, która topi się w temperaturze $75-76^{\circ}\text{C}$. Widmo w podczerwieni tego węglowodoru wykazuje pasmo (maksimum) przy 7,62 mikrona, co jest charakterystyczne dla struktury hydrindenu.

Analiza: obliczono dla $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$: C = 89,29%
H = 10,71%

znaleziono : C = 89,05%
H = 10,57%

Roztwór złożony z 94 g 1,1,4,6,7-pięciometylohydrindenu w 150 ml czterochlorku węgla dodaje się kroplami do oziębionego do temperatury 0°C roztworu złożonego z 79,8 g bezwodnego chlorku glinu i z 47,5 g chlorku acetylenu w 500 ml czterochlorku węgla. Wkraplania należy dokonywać w ciągu 2,5 godzin i w tym czasie należy utrzymywać temperaturę $1-3^{\circ}\text{C}$. Po ukończonym wkraplaniu miesza się dalej przy tej samej temperaturze w ciągu 2,5 godziny. Mieszaninę reakcyjną wlewa się następnie do energicznie mieszanej mieszaniny złożonej z 500 g pokruszonego lodu i z 250 g lodowatej wody (o temperaturze 0°C). Mieszaninę pozostawia się w spokoju w wyniku czego oddziela się górna warstwa roztworu czterochlorku węgla, którą się oddziela, po czym wymywa kolejno 2 razy 500 ml wody, 2 razy 250 ml 5-procentowego roztworu wodnego węgla sodu i powtórnie 500 ml wody. Po oddestylowaniu czterochlorku węgla pozostaje jako surowy produkt 1,1,4,6,7-pięciometyloindanylo-(5)-metyloketon (137 g), który szybko zaczyna krystalizować. Przez przekrystalizowanie ze 150 ml etanolu otrzymuje się bezbarwny produkt o temperaturze topnienia $64-65^{\circ}\text{C}$.

Analiza: obliczono dla $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$: C = 83,43%
H = 9,63%

znaleziono : C = 83,44%
H = 9,27%

Przykład II. Do energicznie mieszanej zawiesiny złożonej z 400 g 93-procentowego kwasu siarkowego i 1000 g m-dwuiizopropylobenzenu, którą

oziębiono do temperatury -4°C dodaje się kroplami w ciągu 4,5 godzin roztwór, złożony z 150 g izoprenu w 200 g dwuiizopropylobenzenu. Temperaturę reakcji utrzymuje się przy tym poprzez ziębienie w granicach $-4^{\circ}-0^{\circ}\text{C}$. Po ukończonym wkraplaniu miesza się dalej w ciągu 40 minut. Mieszaninę pozostawia się w spokoju, po czym oddziela się dolną warstwę kwasu siarkowego (450 g). Pozostałą warstwę oleistą wymywa się kolejno 200 ml wody, 100 ml 5-procentowego roztworu wodorotlenku sodu i 200 ml 5-procentowego kwaśnego węgla sodu. Nadmiar dwuiizopropylobenzenu oddestylowuje się przy ciśnieniu 2 mm Hg. 4,6-dwuiizopropylo-1,1-dwumetylohydrinden i jego izomery otrzymuje się jako bezbarwną ciecz o temperaturze wrzenia $89-94^{\circ}\text{C}$, przy ciśnieniu 1 mm Hg; $n_{\text{D}}^{20} = 1,5075$, gęstość $25/25^{\circ} = 0,8971$.

Analiza: obliczono dla $\text{C}_{17}\text{H}_{26}$: C = 88,62%
H = 11,38%

znaleziono : C = 83,41%
H = 11,60%

Dwunitropochodna tego związku stanowi jasno-żółtą, bezwoną substancję o temperaturze topnienia $105-106^{\circ}\text{C}$. Otrzymany 4,6-dwuiizopropylo-1,1-dwumetylohydrinden acetyluje się w sposób podany w przykładzie I.

W miejsce czterochlorku węgla stosuje się jako rozpuszczalnik dwuchlorek etylenu. Z 690 g węglowodoru otrzymuje się 637 g acetylowanej pochodnej o temperaturze wrzenia $130-132^{\circ}\text{C}$, przy ciśnieniu 2 mm Hg. Otrzymana przez destylację w próżni bezbarwna substancja została się w odbieralniku (temperatura krepnięcia $48,6-50,6^{\circ}\text{C}$). Uzyskana substancja posiada łagodny zapach podobny do piżma. Tworzy ona w alkoholu przezroczysty roztwór. Za pomocą chromatografii gazowej stwierdzono, że produkt reakcji składa się z dwóch głównych składników i z nieznacznych ilości produktów ubocznych. Składnik główny stanowi około 55% produktu. Na podstawie badania widma w podczerwieni stwierdzono, że składnikiem głównym jest 4,6-dwuiizopropylo-1,1-dwumetyloindanylo-(5)-metyloketon.

Jako drugi główny składnik otrzymuje się związek izomeryczny, a mianowicie 4,6-dwuiizopropylo-1,1-dwumetyloindanylo-(7)-metyloketon.

Po jednokrotnym przekrystalizowaniu mieszaniny reakcyjnej otrzymuje się bezbarwną substancję o temperaturze topnienia $74-75^{\circ}\text{C}$, która również wykazuje łagodny piżmowy zapach.

Analiza: obliczono dla $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}$: C = 83,77%
H = 10,36%

znaleziono : C = 83,41%
H = 10,04%

Przykład III. 4,6-dwuiizopropylo-1,1-dwumetylohydrinden poddaje się acetylowaniu w sposób podany w przykładzie I. W miejsce chlorku acetylenu używa się chlorku propinyli a jako rozpuszczalnik stosuje się dwuchlorek etylenu. Z 575 g węglowodoru uzyskuje się po destylacji w próżni 636 g prawie bezbarwnego produktu o temperaturze wrzenia $132-133^{\circ}\text{C}$, przy ciśnieniu 2 mm Hg. Produkt ten została się w białą o woskowym odcieniu sub-

stancję wykazującą temperaturę krzepnięcia 84°C i temperaturę topnienia 88°. Po przekrystalizowaniu z metanolu otrzymuje się białą substancję o temperaturze topnienia 78–88°C. Za pomocą chromatografii gazowej stwierdzono, że w produkcji reakcji obecne są dwa izomery, przy czym udział jednego wynosi około 55% a drugiego około 45%. Zarówno produkty surowe jak także produkty krystaliczne można stosować jako herbicydy.

Analiza produktu krystalicznego
obliczono dla $C_{26}H_{30}O$: C = 83,86% H = 10,56%
znaleziono : C = 84,35% H = 11,10%

W celu oddzielenia obu izomerów poddano mieszaninę izomerów chromatografowaniu. Składnik główny otrzymano o czystości 98% (temperatura topnienia 116–118°C). Drugi składnik otrzymuje się o czystości 96% (temperatura topnienia 92–94°C). Badanie widm w podczerwieni i widm rezonansu jądrowego wykazało, że wyżej topiący się izomer jest 4, 6-dwuzopropyl-1,1-dwumetyloindanylo-(5)-etyloketonem, a niżej topiący się składnik jest 4, 6-dwuzopropyl-1, 1-dwumetyloindanylo-(7)-etyloketonem.

Przykład IV. Poddając dehydratacji 3-metylopentan-(1)-01-(3) otrzymuje się mieszaninę, która składa się z 3-metylopentadienu-1,3 i 2-etylobutadienu-1,3 o temperaturze wrzenia 114–118°C. Przez cykloaddycję tej mieszaniny do p-cymenu przeprowadzoną w ogólnych warunkach opisanych w przykładach I i II otrzymuje się 1,4-dwumetylo-1-etylo-7-izopropyl-1,4-trójmetylohydrindenu jako bezbarwną ciecz o temperaturze wrzenia 93–98°C, $n_D^{20} = 1,5146$. Przez acylowanie tego węglowodoru sposobem podanym w przykładzie I otrzymuje się 1,4-dwumetylo-1-etylo-7-izopropyl-1,4-trójmetylohydrindenu jako ciecz zabarwioną słabo na żółto o temperaturze wrzenia 137–139°C przy ciśnieniu 2 mm Hg, $n_D^{20} = 1,5336$. Substancja ta posiada przyjemny piżmowy zapach.

Przykład V. Z m-ksylenu i chlorku kwasu β -chloropropionowego otrzymuje się w warunkach opisanych przez Hart'a i Tebbe'go w J. Am. Chem. Soc., 72 3286 (1950) dla wytwarzania 4,7-dwumetylo-1-hydrindonu, 5,7-dwumetylo-1-hydrindonu. Keton ten otrzymuje się w postaci bezbarwnej stałej substancji o temperaturze topnienia 76–79°C. Przez redukcję wg Wolffa'a i Kishner'a modyfikacja Huang-Minlon'a przy użyciu 85 procentowego wodoru hydrazyny, glikolu dwuetylenowego jako rozpuszczalnika i wodorotlenku sodu, otrzymuje się odpowiedni węglowodór, a mianowicie 4,6-dwumetylohydrindenu w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia 61°C przy ciśnieniu 2 mm Hg, $n_D^{20} = 1,5325$.

Przez acetylowanie według sposobu podanego w przykładzie I, przy użyciu dwuchlorku etylenu jako rozpuszczalnika otrzymuje się z 95-procentową wydajnością 4,6-dwumetyloindanylo-(5)-metyloketon jako bezbarwną ciecz o temperaturze wrzenia 106°C przy ciśnieniu 2 mm Hg, $n_D^{20} = 1,5459$

Analiza: obliczono dla $C_{15}H_{18}O$: C = 82,93%
H = 8,57%

znaleziono : C = 83,41%
H = 8,79%

Przykład VI. W analogiczny sposób jak w przykładzie V, tylko przy użyciu pseudokumenu (1,2,4-trójmetylobenzenu) otrzymuje się następujące związki:

a) 4,5,7-trójmetylo-1-hydrindon jako bezbarwną substancję o temperaturze topnienia 111–113°C

b) 4,5,7-trójmetylohydrinden jako bezbarwną ciecz — temperatura wrzenia 79°C przy ciśnieniu 1 mm Hg — która została się bezpośrednio po destylacji, wykazując temperaturę topnienia 46–47°C.

c) 4,5,7-trójmetyloindanylo-(6)-metyloketon jako bezbarwną stałą substancję o temperaturze topnienia po przekrystalizowaniu z metanolu 62–64°C

Analiza: obliczono dla $C_{14}H_{18}O$: C = 83,12%
H = 8,97%

znaleziono : C = 83,69%

H = 9,16%

Przykład VII. Mieszaninę złożoną z 28 g chlorku cynku, 41,5 g paraformaldehydu i 202 g 6-izopropyl-1,1,4-trójmetylohydrindenu ogrzewa się do temperatury 65°C stale mieszając, a następnie przepuszcza się przez nią w ciągu 1 godziny i 40 minut w temperaturze 65–75°C suchy, gazowy chlorowódor. Zużywa się przy tym 56 g kwasu chłorowodorowego. Otrzymany roztwór oziębia się do temperatury 30°C po czym oddziela się dolną warstwę (58 g). Górną warstwę miesza się w ciągu 15 minut z 18 g kwaśnego węglanu sodu. Roztwór następnie przesącza się a przesącz przedestylowuje w próżni w obecności 2 g bezwodnego węglanu sodu. Obok 84 g nieprzereagowanego 6-izopropyl-1,1,4-trójmetylohydrindenu otrzymuje się 143 g 5-chlorometylo-6-izopropyl-1,1,4-trójmetylohydrindenu w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia 112°C przy ciśnieniu 0,5 mm Hg, $n_D^{20} = 1,5375$.

Mieszaninę złożoną z 135 g wyżej opisanego związku, 261 g kwasu octowego, 175 g wody i 244 g sześciometylenocztetraminy ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu trzech godzin, stale mieszając. Do tej mieszaniny dodaje się 261 g 37 procentowego kwasu solnego i ogrzewa w ciągu dalszych 45 minut pod chłodnicą zwrotną, stale mieszając. Mieszaninę oziębia się następnie a wydzielającą się fazę oleistą przeprowadza się do benzeny i wymywa do odczynu obojętnego. Po odpędzeniu benzenu przez destylację, pozostały olej poddaje się destylacji frakcjonowanej. Jako produkt główny otrzymuje się lepki olej o temperaturze wrzenia 121–124°C, który krystalizuje po pewnym czasie. Po przekrystalizowaniu z metanolu otrzymuje się 5-formyl-6-izopropyl-1,1,4-trójmetylohydrinden w postaci białego, krystalicznego związku o temperaturze topnienia 78,5–80,1°C. Związek ten posiada zapach piżma.

Analiza: obliczono dla $C_{16}H_{22}O$: C = 83,43%
H = 9,63%

znaleziono : C = 82,98%
H = 9,66%

Przykład VIII. W cieplarni wysiano co najmniej dwóch przedstawicieli niżej wymienionych gatunków chwastów: Avena fatua, Bromus secaltinus, Setaria faberii, Echinochloa crusgalli, Digitaria

ria ischaemum, Cyperus esculentus, Sorghum halepense, Rumex crispus, Barbarea vulgaris, Stellaria media, Amaranthus retroflexus, Abutilon theophrasti i Chenopodium album. Bezpośrednio po wysianiu spryskano powierzchnię ziemi wodnym roztworem lub wodną zawiesiną ciał czynnych. Na hektar powierzchni zużyto mniej więcej 18 kg ciała czynnego. Wodne roztwory lub zawiesiny wytwarza się w ten sposób, że roztwory substancji ciał czynnych w acetonie i/lub alkoholu wlewa się, stale mieszając, do wody. Trzy tygodnie po spryskaniu stwierdzono działanie chwastobójcze zastosowanych substancji przez porównanie z kontrolną powierzchnią nie spryskaną. W niżej umieszczonej tablicy przedstawiono uzyskane wyniki, przy czym przeciętną aktywność podano w odniesieniu do dwóch lub więcej rodzajów chwastów.

Tablica I

L.p.	Związek	Zahamowanie wzrostu chwastu w %
1	Próba kontrolna	0
2	1, 1, 4, 7-czterometyloindanylo-(5)-metyloketon	95
3	1, 1, 4, 6-czterometyloindanylo-(5)-metyloketon	100
4	1, 1, 2, 4, 6-pięciometyloindanylo-(5)-metyloketon	100
5	1, 1, 4, 6, 7-pięciometyloindanylo-(5)-metyloketon	100
6	1, 1-dwumetylo-4, 7-dwumetyloindanylo-(6)-metyloketon	100
7	1, 1-dwumetylo-4, 6, 7-trójetyloindanylo-(5)-metyloketon	100
8	1, 1, 2, 4-czterometyloindanylo-(5)-metyloketon	100
9	1, 1, 4-trójetylo-7-izopropylindanylo-(5)-metyloketon	100
10	1, 4-dwumetylo-1-etylo-7-izopropylindanylo-(6)-metyloketon	100
11	1, 1, 4-trójetylo-6-izopropylindanylo-(5)-metyloketon	100
12	1, 1, 4, 5-czterometylo-7-izopropylindanylo-(6)-metyloketon	100
13	1, 1, 2-trójetylo-6-izopropylindanylo-(4)-metyloketon	100
14	1, 1, 4, 6-czterometylo-7-izopropylindanylo-(5)-metyloketon	95
15	1, 1, 4, 7-czterometylo-6-izopropylindanylo-(5)-metyloketon	100
16	1, 1-dwumetylo-4-etylo-7-izopropylindanylo-(5)-metyloketon	100
17	1, 1-dwumetylo-4, 6-dwuiizopropylindanylo-(5)-metyloketon	100
18	1, 1-dwumetylo-4, 6, 7-trójizopropylindanylo-(5)-metyloketon	100
19	1, 1, 4, 6-czterometyloindanylo-(5)-etyloketon	100
20	1, 1, 4, 7-czterometyloindanylo-(6)-etyloketon	100

L.p.	Związek	Zahamowanie wzrostu chwastu w %
21	1, 1, 8-trójetyloindanylo-(5)-metyloketon	45
22	1, 1-dwumetylo-4, 6-dwuiizopropylindanylo-(5)-etyloketon	100
23	1, 1, 4, 7-czterometyloindanylo-(6)-n-propyloketon	95
24	1, 1, 4, 6-czterometyloindanylo-(5)-i-propyloketon	100
25	1, 1, 4, 7-czterometyloindanylo-(5)-i-propyloketon	100
26	1, 1, 4, 7-czterometyloindanylo-(6)-i-propyloketon	100
27	1, 1-dwumetylo-4, 6-dwuiizopropylindanylo-(5)-i-propyloketon	100
28	1, 1, 4, 6-czterometyloindanylo-(5)-n-propyloketon	100
29	1, 1-dwumetylo-4, 6-dwuiizopropylindanylo-(5)-n-propyloketon	100
30	1, 1, 4, 7-czterometyloindanylo-(6)-metyloketon	95
31	1, 4-dwumetylo-1-etylo-7-izopropylindanylo-(5)-metyloketon	100
32	1, 1, 4, 7-czterometyloindanylo-(5)-etyloketon	100
33	1, 1, 5, 6-czterometyloindanylo-(4)-metyloketon	95
34	1, 1, 5, 6-czterometyloindanylo-(4)-etyloketon	100
35	1, 1, 5, 6-czterometyloindanylo-(4)-n-propyloketon	95
36	1, 1, 5, 6-czterometyloindanylo-(4)-izopropylketon	95
37	1, 1, 2, 5, 6-pięciometyloindanylo-(4)-metyloketon	100
38	1, 1-dwumetylo-6-izopropylindanylo-(4)-metyloketon	95
39	1, 1-dwumetylo-6-izopropylindanylo-(4)-metyloketon	100
40	1, 1-dwumetylo-6-izopropylindanylo-(4)-n-propyloketon	90
41	1, 1-dwumetylo-6-izopropylindanylo-(4)-izopropylketon	100
42	1, 1, 4, 6, 7-pięciometyloindanylo-(5)-etyloketon	100
43	1, 1, 4, 6, 7-pięciometyloindanylo-(5)-n-propyloketon	100
44	1, 1, 4, 6, 7-pięciometyloindanylo-(5)-izopropylketon	100
45	1, 1-dwumetylo-4-etyloindanylo-(5)-metyloketon	100
46	1, 1, 6-trójetylo-4-etyloindanylo-(5)-metyloketon	100
47	1, 1-dwumetylo-4, 6-dwuiizopropylindanylo-(7)-etyloketon	100
47a	1, 1, 2, 3, 4, 6-sześciometyloindanylo-(3)-cykloheksyloketon	90
47b	1, 1, 2, 3, 3, 7-sześciometylo-5-cykloheksyloindanylo (6)-n-amylketon	90

W poniższych przykładach wykazano, że można stosować środki według wynalazku także i w stosunkowo niskich stężeniach.

Przykład IX. Glebę świeżo obsianą *Digitaria ischaemum*, *Lolium perenne*, *Echinochloa crusgalli*, *Sorghum halapense*, *Panicum capillare*, *Bromus secalinus*, *Avena fatua* i *Setaria faberii* opryskano wodno-etanolowym roztworem, 1, 1-dwumetylo-4, 6-dwuizopropylindanylo-(5)-metyloketonu. Na hektar spryskanej ziemi zużywa się około 3 kg substancji czynnej. Po upływie około dwóch i pół tygodni po opryskaniu, stwierdzono że wzrost chwastów został zahamowany w porównaniu z nieopryskaną powierzchnią w 90—100%.

Przykład X. Ziemię świeżo obsianą *Avena fatua*, *Digitaria ischaemum*, *Echinochloa crusgalli* i *Setaria faberii* spryskano roztworem 1, 1-dwumetylo-4-etylo-7-izopropylindanylo-(5)-metyloketonu (rozpuszczonego w mieszaninie: metylowany naftalen — alkohol). Na hektar spryskanej gleby zużywa się około 4 kg substancji czynnej. Trzy tygodnie po spryskaniu stwierdzono, że wzrost chwastów został w porównaniu z niespryskaną powierzchnią zahamowany w 90—100%.

Przykład XI. Ziemię obsianą *Avena fatua*, *Digitaria ischaemum*, *Setaria faberii*, *Echinochloa crusgalli* i *Bromus secalinus* spryskano wodnoolejową emulsją 1, 1-dwumetylo-4, 6-dwuizopropylindanylo-(5)-etyloketonu. Na hektar spryskanej gleby zużyto około 4 kg substancji czynnej. W czasie w którym dokonano spryskania, na opryskanej glebie nie rosły jeszcze żadne rośliny. Po upływie około 3 tygodni po spryskaniu stwierdzono, że wzrost chwastów, w porównaniu z powierzchnią niespryskaną został zahamowany w 95—100%.

Przykład XII. Do ziemi wsadzono nasiona ryżu i nasiona *Echinochloa crusgalli*, a bezpośrednio po tym obsadzoną glebę spryskano wodą zawieszoną 1, 1-dwumetylo-4, 6-dwuizopropylindanylo-(5)-etyloketonu.

Na hektar spryskanej powierzchni zużyto około 3 kg substancji czynnej. Po upływie około 12 tygodni po spryskaniu stwierdzono, że wzrost chwastów został zahamowany w około 95 %, przy czym nie można było stwierdzić żadnego zmniejszenia plonu (zbioru) ryżu.

Przykład XIII. Glebę obsadzoną ryżem obsiano *Echinochloa crusgalli*, a następnie spryskano wodną emulsją 1,1-dwumetylo-4,6-dwuizopropylindanylo-(5)-etyloketonu. Na hektar spryskanej powierzchni użyto około 2 kg substancji czynnej. W czasie, w którym dokonano spryskania gleby, rośliny ryżu miały przeciętnie 20 cm wysokości, a wiele z nich posiadało pędy o długości około 7—10 cm. 7 tygodni po opryskaniu środkiem o działaniu herbicydowym stwierdzono, że wzrost chwastów został zahamowany w 100%, przy czym nie można było stwierdzić szkodliwego wpływu na zbiór ryżu.

Powyższe przykłady wykazują, że środek chwastobójczy według wynalazku powoduje daleko idące zahamowanie wzrostu chwastów już w niskich stężeniach. Aby osiągnąć całkowite zahamowanie wzrostu chwastów celowe jest niejednokrotnie użycie tego środka w ilości około 20—40 kg substancji

czynnej na hektar traktowanej nim powierzchni. Poniższe przykłady wykazują, że środki według wynalazku można zastosować także do zwalczania chwastów rosnących w wodzie.

Przykład XIV. Do wody, w której rosły *Salvinia rotundifolia* dodano różnych substancji czynnych. Na milion części wody dodawano każdorazowo 10 części substancji czynnej. Jako substancję czynną stosowano następujące związki:

1, 1, 4, 7-czterometylo-6-izopropylindanylo-(5)-metyloketon; 1, 1, 4, 5-czterometylo-7-izopropylindanylo-(6)-metyloketon; 1, 1, 4, 6, 7-pięciometyloindanylo-(5)-metyloketon; 1, 1-dwumetylo-6-izopropylindanylo-(4)-metyloketon; 1, 1, 5, 6-czterometyloindanylo-(4)-etyloketon; 1, 1, 4, 6-czterometyloindanylo-(5)-etyloketon; 1, 1, 4, 7-czterometyloindanylo-(5)-etyloketon.

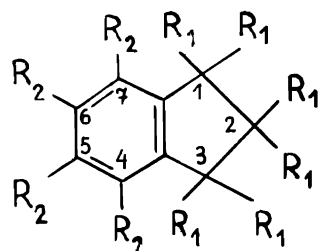
We wszystkich tych przypadkach po upływie około 3 tygodni po spryskaniu gleby można było stwierdzić, że wzrost chwastów zostaje zahamowany w 90—100%.

Przykład XV. 10 części 1, 1, 6-trójmetylo-4-etyloindanylo-(5)-metyloketonu dodano do miliona części wody, w której rosła pod wodą (pod powierzchnią wody) *Elodea canadensis*. Mniej więcej 3 tygodnie po dodaniu tego związku stwierdzono, że wzrost chwastu został zahamowany w 90%.

Zastrzeżenia patentowe

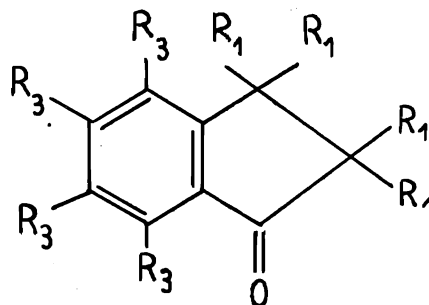
1. Środek do zwalczania chwastów, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza wodór lub grupę alkilową o 1—3 atomach węgla, R_2 oznacza wodór, grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, grupę acylową lub grupę cykloalilową, przy czym co najmniej jeden z podstawników R_1 oznacza wodór i co najmniej jeden z podstawników R_2 oznacza grupę acylową.
2. Środek do zwalczania chwastów według zastr. 1 **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym grupa acylowa jest pochodną niższego kwasu alkanokarboksylowego o 1—6 atomach węgla.
3. Środek do zwalczania chwastów według zastr. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 1, 1-dwumetylo-4, 6-dwuizopropylindanylo-(5)-etyloketon.
4. Środek do zwalczania chwastów według zastr. 2 **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 1, 1-dwumetylo-4, 6-dwuizopropylindanylo-(7)-etyloketon.
5. Środek do zwalczania chwastów według zastr. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 1, 1, 6-trójmetylo-4-etyloindanylo-(5)-metyloketon.
6. Środek do zwalczania chwastów według zastr. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 1, 1, 2, 4, 6-pięciometyloindanylo-(5)-metyloketon.
7. Środek do zwalczania chwastów według zastr. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 1, 1, 4, 6-czterometyloindanylo-(5)-etyloketon.

8. Środek do zwalczania chwastów według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 1, 1-dwumetylo-4, 6-dwuizopropylindanylo-(5)-izopropylketon.

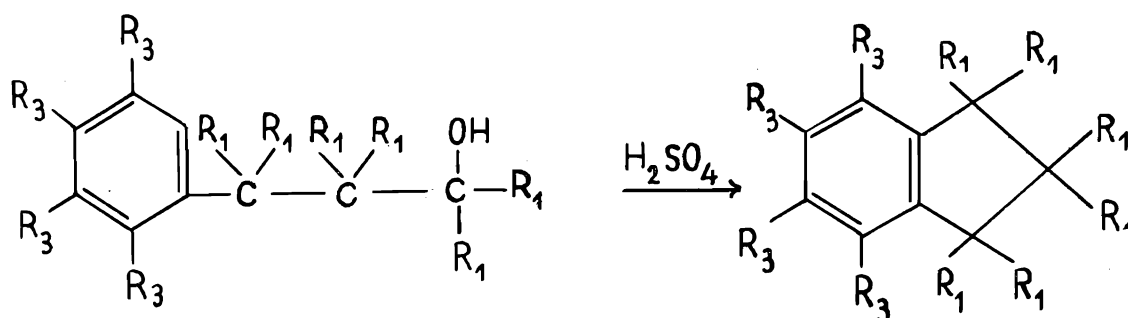


Wzór 1

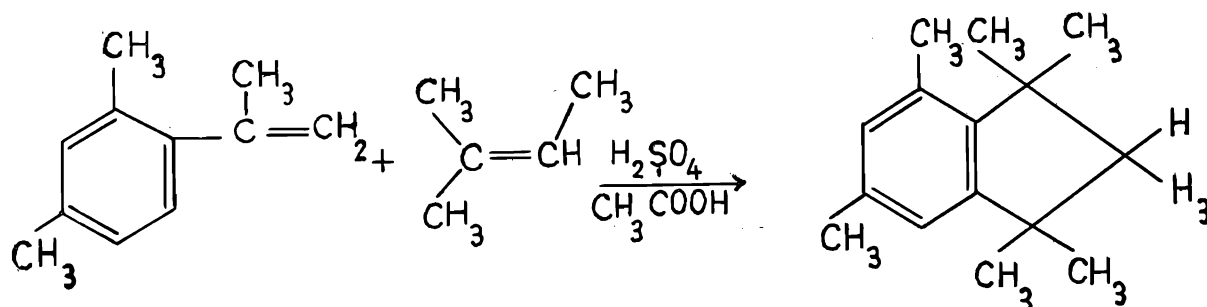
9. Środek do zwalczania chwastów według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 6-izopropyl-1, 1, 4-trójmetyloindanylo-(5)-etyloketon.



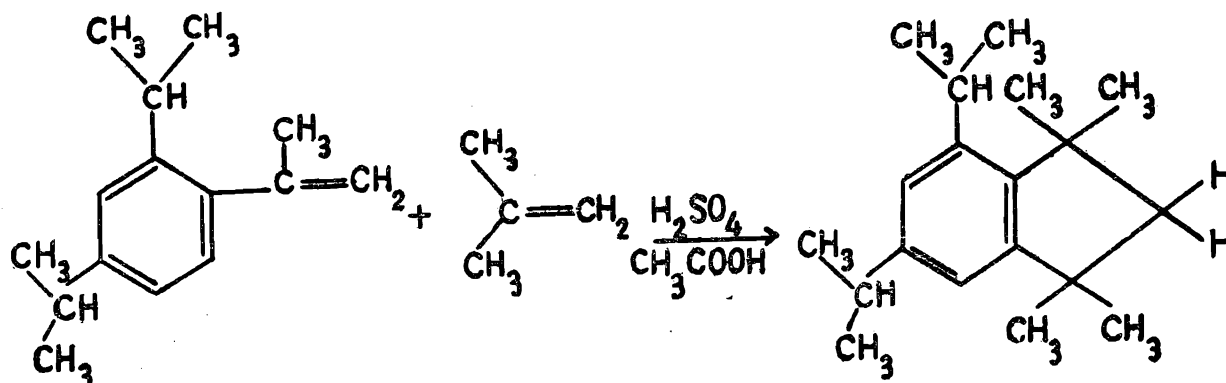
Wzór 2



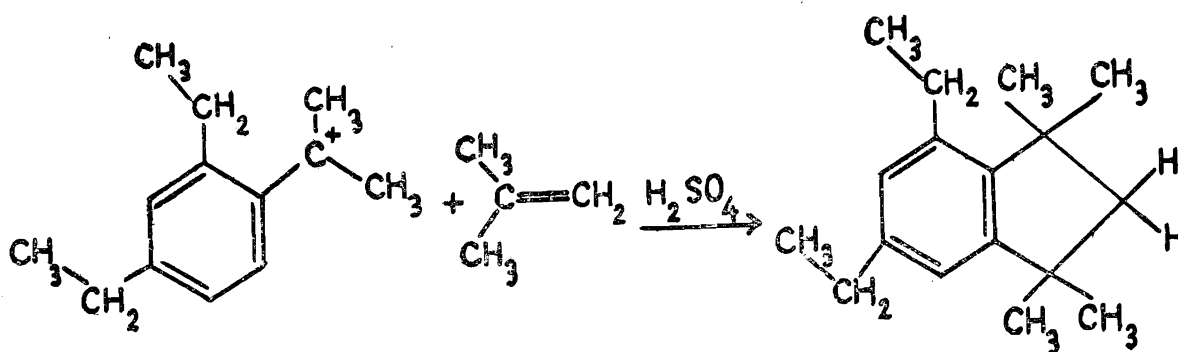
Schemat 1



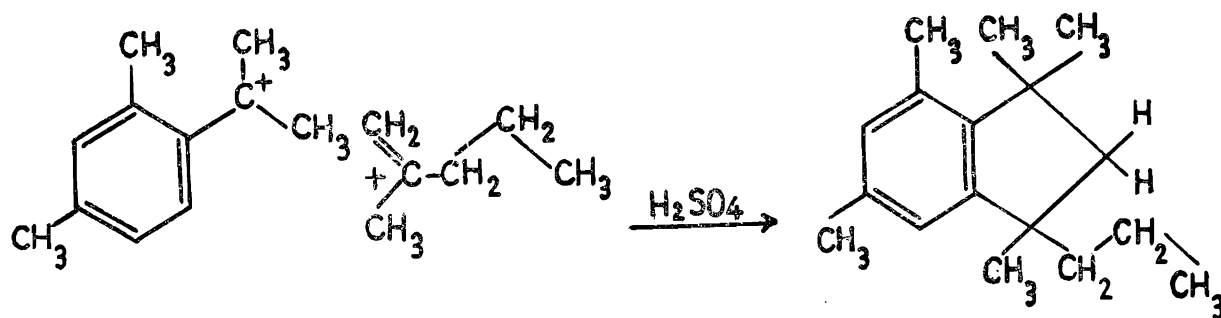
Schemat 2



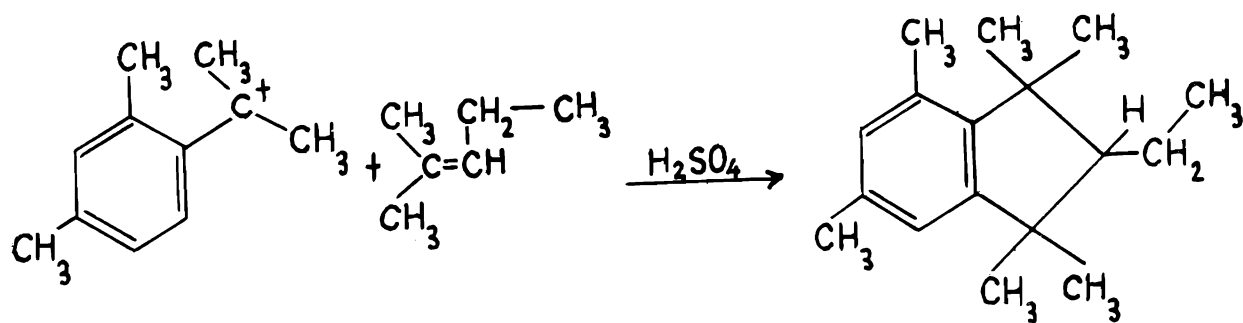
Schemat 3



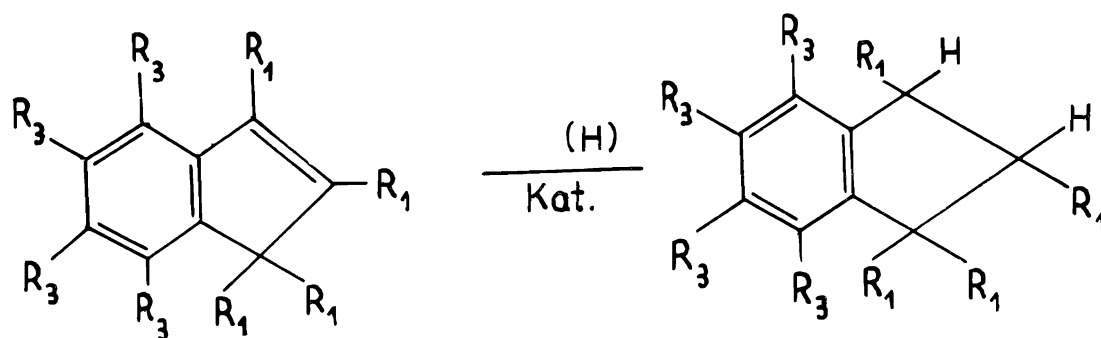
Schemat 4



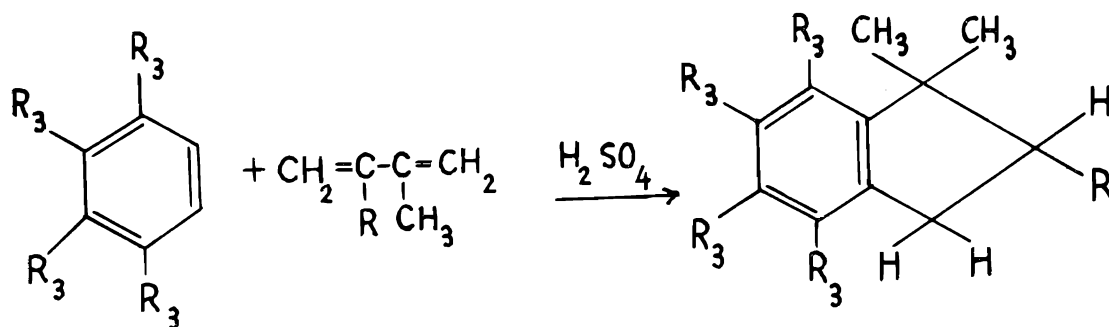
Schemat 5



Schemat 6



Schemat 7



Schemat 8