

CO 801 55/46



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47439

Kl. 12 p, 10
Kl. internat. C 07 d

J. R. GEIGY A. G.

Bazyleja, Szwajcaria

Sposób wytwarzania nowych pochodnych triazyny o działaniu chwastobójczym

Patent trwa od dnia 11 lutego 1961 r.

Pierzeństwo: 19 lutego 1960 r. (Szwajcaria).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych pochodnych triazyny, o wartościowych właściwościach chwastobójczych.

Stwierdzono, że pochodne sym - triazyny, o wzorze ogólnym 1, w którym *Hal* oznacza chlor, brom lub fluor, R_1 oznacza wodór, niskocząsteczkową resztę alkilową lub alkenylową, R_2 oznacza wodór lub niskocząsteczkową resztę alkilową, alkenylową lub alkoksylową, a *X* oznacza chlor, brom lub fluor lub resztę, o wzorze 2, w którym R_3 oznacza niskocząsteczkową resztę alkilową, alkenylową lub alkoksylową lub resztę niskocząsteczkowego nasyconego lub nienasyconego kwasu tłuszczowego, a R_4 oznacza resztę odpowiadającą znaczeniu R_3 , posiadają działanie chwastobójcze i w przypadku, gdy *X* oznacza atom chlorowca, mają także działanie grzybobójcze.

Do wytwarzania tego rodzaju pochodnych triazyny wprowadza się w reakcję trójhalogenek

kwasu cyjanurowego, jak chlorek cyjanurowy, bromek cyjanurowy lub fluorek cyjanurowy z 1 lub 2 molami soli alkalicznej acyloamidu, o wzorze 3, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie lub kolejno z 1 molem soli alkalicznej różnych acyloamidów w obojętnym rozpuszczalniku organicznym. Jako takie rozpuszczalniki wchodzi w grę np. alifatyczne i aromatyczne węglowodory lub eter. Sole alkaliczne acyloamidów o wzorze ogólnym 3, to znaczy sole litu, sodu i potasu, można wytwarzać w znany sposób, np. przez reakcję odpowiedniego acyloamidu z amidkiem litu lub z sodem w obojętnym organicznym rozpuszczalniku np. w toluenie. Po wytworzeniu soli acyloamidu może zachodzić wprost reakcja np. z chlorkiem cyjanurowym w takim samym rozpuszczalniku bez wydzielania soli.

Jeżeli przeprowadza się reakcję z 1 molem soli acyloamidu, korzystnie jest prowadzić re-

akcję w niskich temperaturach, np. w -15° do 0°C . Jeżeli stosuje się 2 mole soli acyloamidu do reakcji, korzystnie jest drugi atom chlorowca zastąpić resztą acyloaminową w nieco wyższej temperaturze, np. $30-40^{\circ}\text{C}$.

Odpowiednimi produktami wyjściowymi o wzorze ogólnym 3 są np. sole sodu, potasu i litu następujących acyloamidów: N-etyloacetamidu, N-metyloacetamidu, propionylamidu, N-etylopropionylamidu, N-butyloacetamidu, N-etylotrójmetyloacetamidu, N-allyloacetamidu, N-(β -metoksyetylo)-acetamidu i N-(γ -metoksypropylo)-acetamidu, N-metyloformamidu.

Według jednego wariantu sposobu według wynalazku trójhalegenek kwasu cyjanurowego w dogodnej kolejności wprowadza się w reakcję z 1 molem soli alkalicznej acyloamidu o wzorze ogólnym 3 i w obecności środka wiążącego kwas z 1 molem aminy o wzorze ogólnym 4, w którym R_4 ma wyżej podane znaczenie, R_3' oznacza niskocząsteczkową resztę alkilową, alkenylową lub alkoksylalkilową. Jako aminy, o wzorze ogólnym 4 można wymienić: etyloaminę, dwuetyloaminę, izopropylloaminę, allyloaminę i γ -metoksypropylloaminę. Jako środki wiążące kwas można stosować wodorotlenek lub węgiel alkaliczny lub dodatkowy równoważnik wprowadzanej w reakcję aminy.

Dalszy wariant sposobu polega na stosowaniu znanych związków, o wzorze ogólnym 5 i wprowadzaniu ich w reakcję z 1 molem soli alkalicznej acyloamidu, o wzorze ogólnym 3 w obojętnym organicznym rozpuszczalniku.

Zgodnie z odmianą sposobu według wynalazku można odpowiadające wzorowi ogólnemu 1 monoacylowane chlorowcoamino - sym - triazyny, o wzorze ogólnym 6, w którym Hal , R_1 , R_2 mają wyżej podane znaczenie, X' oznacza atom chlorowca lub resztę o wzorze 2', w którym R_3' oznacza niskocząsteczkową resztę alkilową, alkenylową, lub alkoksylową, a R_4 ma wyżej podane znaczenie wytwarzać następująco: związek, o wzorze ogólnym 7, w którym Hal , R_2 i X' mają wyżej podane znaczenie ze zdolną do reakcji funkcjonalną pochodną kwasu karboksylowego o wzorze ogólnym 8, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, zwłaszcza z nadmiarem bezwodnika takiego kwasu, acyluje się przez ogrzewanie w obojętnej, korzystnie we wrzącym w temperaturze $100-150^{\circ}\text{C}$ organicznym rozpuszczalniku. W celu osiągnięcia dobrych wydajności należy przestrzegać wa-

runków reakcji, okresu trwania reakcji, korzystnie 1-5 godzin, tak, żeby następowało monoacylowanie, bez jednoczesnej za daleko posuniętej hydrolizy chlorowca, znajdującego się w rdzeniu w produkcie wyjściowym przez kwas uwolniony przy acylowaniu. Jako zdolne do reakcji funkcjonalne pochodne kwasów karboksylowych, o wzorze ogólnym 8 wchodzi w rachubę np. następujące bezwodniki: bezwodnik octowy, bezwodnik kwasu propionowego, masłowego lub izomasłowego, bezwodnik kwasu krotonowego, kwasu akrylowego, kwasu metakrylowego itd. jak i bezwodnik kwasu mrówkowego i kwasu octowego, jako zdolna do reakcji pochodna kwasu mrówkowego, do wprowadzenia reszty formylowej.

Odpowiednimi produktami wyjściowymi są np.:

- 2,4-dwuchloro-6-metyloamino-1, 3, 5-triazyna
- 2,4-dwuchloro-6-etyloamino-1, 3, 5-triazyna
- 2,4-dwuchloro-6-izopropylloamino-1, 3, 5-triazyna
- 2,4-dwuchloro-6-butyloamino-1, 3, 5-triazyna
- 2,4-dwufluoro-6-etyloamino-1, 3, 5-triazyna
- 2,4-dwuchloro-6-(γ -metoksypropylloamino)-1, 3, 5-triazyna
- 2,4-dwubromo-6-izobutyloamino-1, 3, 5-triazyna
- 2,4-dwuchloro-6-allyloamino-1, 3, 5-triazyna
- 2-chloro-4,6-bis-etyloamino-1, 3, 5-triazyna
- 2-fluoro-4,6-bis-etyloamino-1, 3, 5-triazyna
- 2-fluoro-4,6-bis-izopropylloamino-1, 3, 5-triazyna
- 2-chloro-4,6-bis- II rzęd. butyloamino-1, 3, 5-triazyna
- 2-bromo-4,6-bis-metyloamino-1, 3, 5-triazyna
- 2-chloro-4,6-bis-allyloamino-1, 3, 5-triazyna
- 2-chloro-4-etyloamino-6-izopropylloamino-1, 3, 5-triazyna
- 2-chloro-4-dwutyloamino-6-etyloamino-1, 3, 5-triazyna
- 2-chloro-4-n-propylloamino-6-izopropylloamino-1, 3, 5-triazyna
- 2-chloro-4-allyloamino-6-etyloamino-1, 3, 5-triazyna
- 2-bromo-4-etoksyetyloamino-6-dwumetyloamino-1, 3, 5-triazyna
- 2-chloro-4-etyloamino-6-dwuallyloamino-1, 3, 5-triazyna

Większa część tych produktów wyjściowych jest znana i wytwarza się je znanymi metodami.

Jako obojętne rozpuszczalniki stosuje się przede wszystkim następujące, wrzące w tempera-

turach 100—150°C związki: n — oktan, metylo-
cykloheksan, frakcje benzenowe, toluen, ksylen,
etylobenzen, eter dwubutyłowy, anizol, dioksan,
acetal, metyloizobutyloketon, octan butylu, chlo-
robenzen, tetrachloroetan, tetrachloroetylen, ni-
trometan, dwuchlorek 1, 3-propanu i heksa-
non-2.

Według wariantu tego sposobu otrzymuje się
związki o wzorze ogólnym 1, gdy dokonuje się
monoacylowania związku, o wzorze ogólnym 7
przez reakcję z niskocząstkowym alifatycz-
nym ketenem, przede wszystkim z karbomety-
lenem w obecności katalizatora, np. małych
ilości kwasu mineralnego.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej spo-
sób wytwarzania nowych związków. Części o-
znaczają części wagowe. Temperatury podane
są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 9,2 części (2 równoważniki) sodu
w 1000 częściach absolutnego toluenu sproszko-
wuje się w temperaturze 110°, po czym wkrap-
la się w tej temperaturze 36 części (2 równo-
ważniki) N-etyloacetamidu, rozpuszczonego w
500 częściach toluenu. Po zakończeniu reakcji
wkrapla się 38 części (1 równoważnik) chlorku
cyjanurowego w 200 częściach toluenu w tem-
peraturze —15°. Zawiesinę miesza się w ciągu
20 godzin, w temperaturze 20°, a następnie 23
godziny w temperaturze 50°. Po oziębieniu za-
daje się wodą, oddziela fazy i fazę organiczną
przemywa wodą, suszy siarczanem sodowym
i oddestylowuje toluen. Pozostałość destyluje
się. Otrzymana 2-chloro-4,6-bis-(N-acetyloetylo-
amino)-1, 3, 5-triazyna wrze w temperaturze
124—128°/0,003 mm. W analogiczny sposób otrzy-
muje się stosując 2 równoważniki soli acyloa-
midu i 1 równoważnik halogenku cyjanurowe-
go, następujące związki:

- 2-chloro-4,6-bis-(N-acetylo- n -butyloamino)-1, 3,
5-triazynę, $Kp_{0,002}$ 140°,
- 2-fluoro- 4,6 - bis- (N-acetyloetyloamino)-1, 3, 5-
-triazynę, $Kp_{0,08}$ 106—115°,
- 2-chloro-4,6-bis-(N-krotonyloetyloamino)-1, 3, 5-
-triazynę $Kp_{0,004}$ 155—156°,
- 2-chloro-4,6-bis-(N-formyloamino)-1, 3, 5-
-triazynę,
- 2-chloro-4,6-bis- [N-acetylo- (γ -metoksypropylo-
amino)]-1, 3, 5-triazynę, $Kp_{0,03}$ 150°
(z rozkładem)
- 2-chloro-4,6-bis- (N-acetyloalliloamino)-1, 3, 5-
-triazynę, $Kp_{0,008}$ 150—160°

Przykład II. 46 części amidku litowego za-
wieszają się w 5000 częściach toluenu. Do zawie-
siny tej wkrapla się 180 części N-etyloacetami-
du (1 równoważnik). Utworzoną zawiesinę ogrze-
wa się 40 godzin do temperatury 110°, wkrapla
380 części chlorku cyjanurowego (1 równoważ-
nik) w 2000 częściach toluenu w temperaturze
—15°. Po 24-godzinnym ogrzewaniu do tempe-
ratyry 40—50° przemywa się wodą, obojętny
roztwór suszy i odparowuje rozpuszczalnik,
Pozostałość destyluje się. Otrzymana 2,4-dwu-
chloro-6-(N-acetyloetyloamino)-1, 3, 5-triazyna
wrze w temperaturze 83—93°/0,0005 mm Hg
i topnieje po przekrystalizowaniu w eterze naf-
towym w temperaturze 49—51°.

Przez reakcję tylko z 1 równoważnikiem so-
li acyloamidu i 1 równoważnikiem halogenku
cyjanurowego można w analogiczny sposób wy-
tworzyć następujące związki:

- 2,4-dwuchloro-6- (N-n-butyryloamino)-1,
3, 5-triazynę, $Kp_{0,01}$ 108—116°,
- 2,4-dwuchloro-6-(N-formyloamino)-1, 3, 5-
-triazynę, temperatura topnienia 125°,
- 2,4-dwuchloro-6-(N-krotonyloetyloamino)-1, 3, 5-
-triazynę, $Kp_{0,001}$ 118°,
- 2,4-dwuchloro-6-(N-acetyloalliloamino)-1, 3, 5-
triazynę, $Kp_{0,004}$ 102—105°,
- 2,4-dwufluoro-6-(N-acetyloamino)-1, 3, 5-triazy-
nę, $Kp_{0,02}$ 43—46°,
- 2,4-dwuchloro-6- [N-acetylo- (γ -metoksypropylo-
amino)]-1, 3, 5-triazynę, $Kp_{0,05}$
137—140°.

Przykład III. Do wytwarzania soli sodowej
acyloamidu sproszkowuje się 23 części sodu w
3000 części toluenu i do mieszaniny tej dodaje
się kroplami w temperaturze 100° 87 części N-e-
tyloacetamidu rozpuszczonego w 1000 częściach
toluenu. Po zakończeniu reakcji dodaje się kro-
plami roztwór 221 części znanego związku 2,4-
dwuchloro-6-dwuetyloamino-1, 3, 5-triazyny w
500 częściach toluenu. Po 24-godzinnym miesza-
niu w temperaturze 60° oziębia się i mieszaninę
reakcyjną poddaje obróbce w sposób opisany
w przykładzie I. Otrzymana 2-chloro-4-dwuetylo-
amino-6-(N-acetyloetyloamino)-1, 3, 5-triazy-
na wrze w temperaturze 125°/0,0009 mm Hg.

Przykład IV. 2,4-dwuchloro-6-(N-acetyloetylo-
amino-1, 3, 5-triazynę wytwarza się sposobem
z przykładu II stosując sproszkowany sól za-
miast amidku litu z 1 równoważnikiem chlorku
cyjanurowego i 1 równoważnikiem N-etylo-
acetamidu, 235 części otrzymanej 2,4-dwuchlo-

ro-6-(N-acetyloetyloamino)-1, 3, 5-triazyny rozpuszcza się w 2000 częściach benzenu i do tego roztworu dodaje kroplami w temperaturze pokojowej roztwór z 118 części izopropylaminy (nadmiar, w celu związania kwasu solnego) w 500 częściach benzenu. Po 16-godzinym ogrzewaniu do wrzenia pod chłodnicą zwrotną odśadcza się, benzen oddestylowuje i pozostałość krystalizuje w eterze naftowym. Otrzymana 2-chloro-4-izopropylamino-6- (N-acetyloetyloamino)-1, 3, 5-triazyna topnieje w temperaturze 94–97°. Przez reakcję 1 mola soli acyloamidu z 1 molem aminy, o wzorze ogólnym 4 w tej lub innej kolejności można wytwarzać wychodząc z halogenków cyjanurowych dalsze, wymienione w przykładzie V związki.

Przykład V. 100 części 2-chloro-4,6-bis-etyloamino-1, 3, 5-triazynę ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin z 105 częściami bezwodnika octowego w 500 częściach, chlorobenzenu. Po oddestylowaniu połowę jeszcze gorącego rozpuszczalnika odśadcza się od nieprzereagowanej 2-chloro-4,6-bis-etyloamino-1, 3, 5-triazyny i przesącz odparowuje w próżni do sucha. Krystaliczną pozostałość rozpuszcza się w 250 częściach acetonu. Roztwór przesącza się, mieszając wlewa do 1500 części wody lodowej. Otrzymana w postaci bezbarwnego osadu 2-chloro-4-etyloamino-6-(N-acetyloetyloamino)-1, 3, 5-triazyna topnieje w temperaturze 104–105° i można ją w eterze naftowym przekrystalizować.

W analogiczny sposób otrzymuje się:

- 2-chloro-4-dwudwuetloamino-6- (N-acetyloamino) 1, 3,5-triazynę, temp. topnienia 100–102°,
- 2-chloro-4-etyloamino-6- (N-propionyloetyloamino)-1, 3, 5-triazynę, temp. topnienia 89–91°,
- 2-chloro-4-etyloamino-6- (N-izobutyryloetyloamino)-1, 3, 5-triazynę, temp. topnienia 97–100°,
- 2-fluoro-4-etyloamino-6- (N-acetyloetyloamino)-1, 3, 5-triazynę, temp. topnienia 114–116°,
- 2-chloro-4- [γ-metoksypropyloamino]-6- (N-acetylo-(γ-metoksypropyloamino))-1, 3, 5-triazynę, temperatura topnienia 61–64°
- 2-bromo-4-etyloamino-6- (N-acetyloetyloamino)-1, 3, 5-triazynę, temp. topnienia 113–115°,
- 2-chloro-4-izopropylamino-6- (N-acetyloetyloamino)-1, 3, 5-triazynę, temperatura topnienia 94–97°,
- 2-chloro-4-allyloamino-6-(N-acetyloallyloamino)-1, 3, 5-triazynę, temp. topnienia 74–77°.

Przykład VI. 23 części 2-chloro-4-dwuetloamino-6-etyloamino-1, 3, 5-triazyny i 2 części stężonego kwasu siarkowego rozpuszcza się w 200 częściach benzenu. Do roztworu wprowadza się w celu monoacylowania w temperaturze 60° gazowy karbometylen (keten) w ciągu 2 godzin. Po reakcji benzenowy roztwór przemywa się roztworem sody i suszy nad siarczanem sodowym. Po oddestylowaniu benzenu pozostałość destyluje się. Otrzymana 2-chloro-4-dwuetloamino-6-(N-acetyloetyloamino)-1, 3, 5-triazyna wrze w temperaturze 115–125° przy 0,0009 mm Hg i jest identyczna z otrzymanym w przykładzie III związkiem. W stanie czystym produkt jest krystaliczny.

W podobny sposób otrzymuje się z ketenu i 2-chloro-4,6-bis-(metyloamino)-1, 3, 5-triazyny, w acetonie jako rozpuszczalniku 2-chloro-4-metyloamino-6-(N-acetylometyloamino)-1, 3, 5-triazynę, o temperaturze topnienia 156–158°, z ketenu i 2-chloro-4,6-bis-(etyloamino)-1, 3, 5-triazyny otrzymuje się 2-chloro-4-etyloamino-6-(N-acetyloamino)-1, 3, 5-triazynę, o temperaturze topnienia 104–105°, $K_{p_{0,05}}$, 135–138°.

Poprzednio wymienione jak i dalsze związki odpowiadające wzorowi ogólnemu 1 są odpowiednio jako substancje czynne w środkach chwastobójczych, zarówno do selektywnego tłumienia i tępienia chwastów w roślinach uprawnych jak i do całkowitego zabijania i przeszkadzania w niepożądanym wzroście roślin. Jako chwasty rozumie się tu także niepożądane np. poprzednio uprawiane kultury roślinne. Wyżej omówione związki są również odpowiednio jako substancje czynne do wywierania innego hamującego wpływu na wzrost roślin, zwłaszcza do usuwania liści np. roślin bawełny, przyspieszania dojrzewania przez przedwczesne wysuszenie np. roślin kartofli, jak i zmniejszenia zawiązków owoców, przedłużenia okresu zbiorów i zdolności do przechowywania.

Środki chwastobójcze zawierające omawiane związki można stosować w postaci roztworów, emulsji, zawiesin lub jako środki rozpylające. Formy stosowania zależne są od celu do jakiego się środki stosuje. Jedynie wszystkie postaci w jakich środki te występują muszą zapewnić bardzo znaczne rozdrobnienie substancji czynnej. Zwłaszcza przy całkowitym zabijaniu roślin, przy przedwczesnym wysuszeniu, jak i przy odlistwianiu można działanie wzmocnić przez zastosowanie fitoksydacyjnych nośników jak np. wysokowrzących frakcji olejów mineralnych,

z drugiej strony selektywność w hamowaniu rozwoju przy stosowaniu obojętnych wobec roślin nośników np. w selektywnym zwalczaniu chwastów nabiera wyraźniej znaczenia.

Do wytwarzania rozтворów odpowiednie są przede wszystkim wysokowrzące ciecze organiczne, jak frakcje olejów mineralnych, oleje ze smoły węglowej, a także oleje roślinne i zwierzęce. W celu ułatwienia rozpuszczania substancji czynnej w tych cieczach można dodawać ewentualnie małe ilości organicznych cieczy, o większej zdolności do rozpuszczania i przeważnie o niższej temperaturze wrzenia, to znaczy rozpuszczalniki takie jak alkoholowe, np. etanol, lub izopropanol, ketony np. aceton, butanon, lub cykloheksanon, dwuacetonalkohol, cykliczne węglowodory, np. benzen, toluen lub ksylen, chlorowane węglowodory, np. tetrachloroetan lub chlorek etylenu lub mieszaniny wymienionych substancji.

W wodnych postaciach rozchodzi się przede wszystkim o emulsje i zawiesiny. Same substancje lub w jednym z wyżej wymienionych rozpuszczalników homogenizuje się zwłaszcza za pomocą czynników emulgujących lub dyspergujących. Jako kationoczynne czynniki emulgujące lub dyspergujące można wymienić przykładowo czwartorzędowe związki amoniowe. Przykładami anionoczynnych środków emulgujących są: mydło, mydło szare, sole alkaliczne alifatycznych o długich łańcuchach monoestrów kwasu siarkowego, alifatyczno-aromatycznych kwasów sulfonowych lub kwasów alkoksyoctowych o długich łańcuchach. Przykładami niejonotwórczych środków emulgujących są eter polietylenoglikolowy alkoholi tłuszczowych lub alkilofenoli i produkty kondensacji tlenku etylenu. Z drugiej strony można także wytwarzać składające się z substancji czynnej, emulgatora lub dyspergatora i ewentualnie rozpuszczalnika ciekłe lub w postaci pasty koncentraty, które nadają się do rozcieńczania wodą.

Środki rozpylające i rozpraszające można wytwarzać przez zmieszanie najpierw lub przez zmieszanie wprost substancji czynnej ze stałym nośnikiem. Takim nośnikiem może być talk, ziemia okrzemkowa, kaolin, bentonit, węgiel wapniowy, fosforan trójwapniowy, piasek, a także mąka drzewna, mąka korkowa i inne materiały pochodzenia roślinnego. Można również substancję czynną nanosić za pomocą lotnego rozpuszczalnika na nośniki. Przez dodatek środków zwilżających i koloidów ochronnych np. ługów

posulfitowych, można preparaty w postaci sproszkowanej lub pasty zawieszać w wodzie i stosować jako środek spryskujący.

Różne postacie środków można w zwykły sposób ściślej dostosować do celu ich stosowania przez dodanie substancji, które polepszają lub zmniejszają zdolność dyspergowania i przenikania w podłoże, w zależności od głębokości korzeni zwalczanych chwastów. Również można biologiczne działanie rozszerzyć przez dodanie substancji o właściwościach bakterio- lub grzybobójczych, np. w celu osiągnięcia ogólnej sterylności podłoża lub w selektywnym zwalczaniu chwastów dla ochrony roślin uprawnych przed szkodliwymi organizmami. Substancje, które wpływają na wzrost roślin mogą jak np. 3-amino-1, 2, 4-triazol być pożądanymi do przyspieszenia występowania działania lub jak np. sole kwasu α, α -dwuchloropropionowego, ewentualnie do rozszerzenia działania chwastobójczego. Połączenie z nawozami sztucznymi może stanowić ewentualną oszczędność w pracy i może zwiększyć odporność chronionych roślin uprawnych.

Następujące przykłady podają typowe postacie stosowania: •

Przykład VII. 10 części substancji czynnej np. 2-chloro-4-izopropylamino-6-(N-acetyloetyloamino)-1, 3, 5-triazyny i 90 części talku w młyńnię kulowym, w dezyntegratorze lub innym młyńnię miele się do stanu największego rozdrobnienia. Otrzymana mieszanina służy jako środek rozpylający.

Przykład VIII. 20 części substancji czynnej, np. 2-bromo-4-etyloamino-6-(N-acetyloetyloamino)-1, 3, 5-triazyny rozpuszcza się w mieszaninie z 48 części dwuacetonalkoholu, 16 części ksylenu i 16 części bezwodnego wysokocząsteczkowego produktu kondensacji tlenku etylenu i wyższego kwasu tłuszczowego. Z koncentratu tego można z wodą tworzyć emulsję o każdym pożądanym stężeniu.

Przykład IX. 50–80 części substancji czynnej, np. 2-chloro-4-etyloamino-6-(N-acetyloetyloamino)-1, 3, 5-triazyny miesza się z 2–5 częściami środka zwilżającego np. estru kwasu siarkowego eteru alkilopolioglikolowego, 1–5 częściami koloidu ochronnego np. ługu posulfinowego i 14–44 częściami obojętnego, stałego nośnika, np. kaolinu, bentonitu, kredy lub krzemionki i w odpowiednim młyńnię miele. Otrzymaną,

zwilżający się proszek miesza się z wodą i tworzy trwałą zawiesinę.

Przykład X. 10 części substancji czynnej, np. 2-chloro-4-etyloamino-6- (N-propionyloetyloamino)-1, 3, 5-triazyny, rozpuszcza się w 60—70 częściach wysokowrzącej organicznej cieczy, np. w oleju ze smoły węglowej, w oleju Diesla lub w oleju wrzecionowym, do którego dodaje się 30—40 części ksylenu.

Przykład XI. 5—10 części 2,4-dwuchloro-6- (N-formyloamino)-1, 3, 5-triazyny miesza się z 95—90 częściami węgla sodowego (zmielony wapień) i miele. Produkt można stosować jako środek do rozsiewania.

Przykład XII. 95 części ziarnistego nośnika, np. piasku lub kwaśnego węgla wapnia zwilża się z 1—5 częściami wody, izopropanolu lub glikolu polietylenowego i miesza z 5 częściami 2-chloro-4-metyloamino-6- (N-acetyloamino)-1, 3, 5-triazyny.

Powyższą, albo zawierającą więcej substancji czynnej mieszaninę, np. z 10 części substancji czynnej i 90 części węgla wapniowego można zmieszać z kilkukrotną ilością np. 100—900 częściami ewentualnie rozpuszczalnego nawozu sztucznego, np. siarczanu amonowego lub mocznika.

Przykład XIII. 50 części substancji czynnej, np. 2-chloro-4,6-bis- (N-acetyloamino)-1, 3, 5-triazyny wprowadza się do 45 części ksylenu i dodaje 5 części mieszaniny z produktu kondensacji tlenu polietylenu i ługu posiarzynowego. Otrzymuje się koncentrat do przygotowywania emulsji, emulgujący się w wodzie w dowolnym stosunku.

Potrzebne ilości substancji czynnej wynoszą przy selektywnym zwalczaniu chwastów w zależności od wrażliwości chwastów, odporności roślin uprawnych, okresu stosowania, warunków klimatycznych i stosunków podłoża około 0,25—10 kg na hektar, podczas gdy do całkowitego zahamowania rozwoju roślin stosuje się na ogół 5—20 kg/hektar. W szczególnych przypadkach można powyższe ilości przekraczać.

Przykład XIV. Miski napełniono ziemią i w każdej zasiano następujące rośliny: gorczycę, buraki cukrowe, szpinak i ogórki. Natychmiast po zasianiu spryskano 1 g 2-chloro-4-etyloamino-6- (N-acetyloamino)-1, 3, 5-triazyny w 100 ml wody na 1 m² powierzchni misek, co odpowia-

da 10 kg substancji czynnej na hektar. Po 3 tygodniach od zasiania kielki wszystkich czterech rodzajów roślin całkowicie obumarły.

Przykład XV. Na świeżo przygotowanej grzędzie zasiano różne doświadczalne rośliny. Bezpośrednio po zasianiu spryskano 200 ml wodnego preparatu z 0,1 g 2-chloro-4,6-bis- (N-acetyloamino)-1, 3, 5-triazyny na 1 m², co odpowiada stężeniu 1 kg substancji czynnej na 1 hektar. Po 47 dniach okazało się, że kukurydza pozostała nieuszkodzona, gorczyca i len bardzo lekko uszkodzone, podczas gdy trawa, burak cukrowy, lucerna, koniczyna, brukselka i konopie całkowicie lub prawie całkowicie obumarły. Substancja czynna wykazuje w tym stężeniu także wybitnie selektywne działanie.

Przykład XVI. Rośliny uprawne w pewien czas po wyrośnięciu zasianych roślin albo po wysadzenia rozsady spryskano 300 ml wodnego preparatu z 0,1 g 2-chloro-4-etyloamino-6- (N-acetyloamino)-1, 3, 5-triazyny na 1 m², co odpowiada stężeniu 1 kg substancji czynnej na hektar. Po 48 dniach okazało się, że czosnek, kukurydza i wyka pozostały nieuszkodzone, pszenica, jęczmień i rzepak zostały tylko bardzo lekko uszkodzone, podczas gdy fasola, koniczyna, karotka i szpinak całkowicie obumarły.

Te substancje czynne wykazują oprócz omówionego selektywnego działania na rośliny uprawne także wybitne działanie wobec występujących na polkach doświadczalnych nasion chwastów (rodzaje *Mercurialis*, *Veronica* i *Umbellifer*), których rozwój całkowicie zostaje powstrzymany.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych pochodnych triazyny o działaniu chwastobójczym o wzorze ogólnym 1, w którym Hal oznacza chlor, brom lub fluor, R₁ oznacza wodór, niskocząstkową resztę alkilową albo alkenylową, R₂ oznacza wodór, niskocząstkową resztę alkilową, alkenylową lub alkoksylową, a X oznacza chlor, brom lub fluor albo resztę o wzorze 2, w którym R₃ oznacza niskocząstkową resztę alkilową, alkenylową lub alkoksylową lub resztę niskocząstkowego nasyconego lub nienasyconego kwasu tłuszczowego, a R₄ oznacza resztę odpowiadającą znaczeniu R₂, z tym, że trójhalegenek kwasu cyjanurowego wprowadza

- się w reakcję z jednym lub dwoma molami soli alkalicznej acyloamidu o wzorze ogólnym 3, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie lub kolejno z 1 molem soli alkalicznej różnych acyloamidów w obojętnym organicznym rozpuszczalniku lub halogenek cyjanurowy w dowolnej kolejności wprowadza się w reakcję z 1 molem soli alkalicznej acyloamidu, o wzorze ogólnym 3 i w obecności środka wiążącego kwas z 1 molem aminy, o wzorze ogólnym 4, w którym R_4 ma wyżej podane znaczenie, a R_3 oznacza niskocząsteczkową resztę alkilową, alkenylową lub alkoksyalilową.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że związek o wzorze ogólnym 5, w którym Hal , R_3' i R_4 mają znaczenie podane w zastrz. 1, wprowadza się w reakcję z 1 molem soli alkalicznej acyloamidu o wzorze ogólnym 3 w obojętnym rozpuszczalniku organicznym.
3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, w przypadku wytwarzania pochodnych triazyny, o wzorze ogólnym 6, w którym Hal , R_1 i R_2 mają znaczenie podane w zastrz. 1, a X' oznacza atom chlorowca lub resztę o wzorze 2', w którym R_3' oznacza niskocząsteczkową resztę alkilową, alkenylową lub alkoksyalilową, znamieny tym, że związek o wzorze ogólnym 7, w którym Hal , R_2 i X' mają wyżej podane znaczenie, acyluje się zdolną do reakcji funkcjonalną pochodną kwasu karboksylowego, o wzorze ogólnym 8; w którym R_1 ma znaczenie podane w zastrz. 1, zwłaszcza nadmiarem bezwodnika tego kwasu, przez ogrzewanie w obojętnym, zwłaszcza wrzącym w temperaturze 100–150°C organicznym rozpuszczalniku lub monoacyluje się związek, o wzorze ogólnym 7 przez reakcję z niskocząsteczkowym ketenem w obecności katalizatora.

J. R. GEIGY A. G.

pełnomocnik: adwokat Gustaw Lauter

