

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

73824

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 451,9/22

Zgłoszono: 19.08.1971 (P. 150094)

Pierwszeństwo: 20.08.1970 Szwajcaria

MKP A01n 9/22

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 28.01.1975

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu tymczasowego: Agripat S.A. Bazylea
(Szwajcaria)

Środek szkodnikobójczy

1
Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy, zwłaszcza do zwalczania chwastów jedno- i dwuliściennych, który jako substancję czynną zawiera nową 2-alkilotio-4,6-dwuamino-s-triazynę o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza rodnik metylowy lub etylowy, R_2 oznacza niższy rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, rodnik cyjanoalkilowy o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, rodnik cykloalkilowy o 3—5 atomach węgla, a R_3 i R_4 oznaczają niezależnie od siebie po jednym niższym rodniku alkilowym lub też razem tworzą mostek etylenowy z utworzeniem pierścienia dioksoalanowego, obok obojętnego ciekłego lub stałego nośnika, rozcieńczalnika i/lub innych ogólnie znanych substancji pomocniczych.

Jako niższy rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla odpowiedni jest rodnik metylowy, etylowy, n-propylowy lub izopropylowy albo jeden z czterech izometrycznych rodników butylowych, przy czym w przypadku R_2 tego rodzaju niższe rodniki alkilowe mogą być podstawione grupą cyjanową. Symbol R_2 może oznaczać także rodnik cyklopropylowy, cyklobutylowy lub cyklopentylowy.

2-alkilotio-4,6-dwuamino-s-triazyny stanowiące substancję czynną środka według wynalazku są związkami nowymi i dlatego poniżej podano sposoby wytwarzania tych związków polegające na reakcji chlorku cyjanuru, prowadzonej w dowolnej kolejności z aminoacetalem o wzorze 2, aminą o wzorze R_2NH_2 i merkaptanem o wzorze $R-SH$ lub

2
jego solą z metalem alkalicznym albo na poddaniu reakcji 2-alkilotio-4,6-dwuchloro-s-triazyny o wzorze 3, z aminoacetalem o wzorze 2 i aminą o wzorze R_2NH_2 , albo poddaniu reakcji 4-alkiloamino-2,6-dwuchlorotriazyny o wzorze 4, z aminoacetalem o wzorze 2, a następnie z merkaptanem o wzorze R_1SH lub z solą metalu alkalicznego tego merkaptanu. Wymienione reakcje prowadzi się w obecności rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika, jak i środka wiążącego kwas, który to środek nie jest konieczny jeśli merkaptan stosuje się w postaci soli. W wyżej podanych wzorach 2, 3, 4 oraz R_2NH_2 i R_1SH symbole R_1-R_4 mają znaczenie jak dla wzoru 1. Jako rozpuszczalniki i rozcieńczalniki w wymienionych reakcjach stosuje się wodę, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, chlorowcowęglowodory, ketony, np. aceton i metyloetyloketon, eter i związki typu eterowego, nityle N,N -dwualkilowe amidy, sulfotlenki itd., jak również mieszaniny tych rozpuszczalników ze sobą oraz z wodą.

Jako środki wiążące kwas odpowiednie są zwłaszcza zasady nieorganiczne jak np. wodorotlenki i węglany metali alkalicznych oraz metali ziem alkalicznych, jak i aminy trzeciorzędowe, np. trójalkiloaminy, pirydyna i zasady pirydynowe. Przy wprowadzaniu grupy aminowej jako środki wiążące kwas stosuje się zwłaszcza wodorotlenki metali alkalicznych, np. wodorotlenek sodowy i potasowy. Środkiem wiążącym kwas może być także nadmiar składnika aminowego o wzorze 2 lub

R_2-NH_2 . Przy wprowadzaniu grupy tiolowej za pomocą merkaptanu o wzorze R_1-SH można stosować zarówno trójalkiloaminy jak i wodorotlenki metali alkalicznych, z tym, że jak wyżej podano, nie jest konieczne dodawanie zasady jeśli merkaptan stosuje się w postaci soli. Reakcję prowadzi się w temperaturze od -20° do 120° , przy czym wymiana pierwszego atomu chloru w cząsteczce chlorku cyjanuru następuje już w temperaturze od -20° do 10° , wymiana zaś drugiego atomu chloru w temperaturze od 0° do 50° , a trzeciego atomu chloru w temperaturze od 30° do 120° . Wymianę atomu chloru na grupę metylotiolową lub etylotiolową przeprowadza się w ten sposób, że zawieszinę odpowiedniej 2-chlorotriazyny w roztworniku, np. w mieszaninie acetonu i wody, traktuje się wodnym roztworem trójmetyloaminy i miesza aż do powstania przejrzystego roztworu, po czym wprowadza się gazowy etylo- lub metylo-merkaptan w podwójnej proporcji molowej i miesza w temperaturze pokojowej, a wytworzony olej poddaje dalszej przeróbce. Wymianę atomu chloru można przeprowadzić także przez wprowadzenie odpowiedniej 2-chloro-s-triazyny do alkoholowego lub wodno-alkoholowego roztworu merkaptanu metalu alkalicznego i ogrzewanie powstałej mieszaniny do wrzenia pod chłodnicą zwrotną do uzyskania obojętnego odczynu.

Substancja aktywna środka według wynalazku stanowiąca nowe alkiłtio-dwuamino-s-triazyny o wzorze 1 wykazuje doskonałe właściwości chwastobójcze i jest szczególnie odpowiednia do zwalczania chwastów trawiastych i szerokolistnych w różnych uprawach roślin, przy czym stosowana w dużych stężeniach powoduje całkowite zniszczenie chwastów, podczas gdy użyta w małych stężeniach wykazuje działanie selektywne. Środek według wynalazku jest szczególnie odpowiedni do hamowania wzrostu lub niszczenia trudnych do zwalczania i głęboko ukorzenionych gatunków chwastów jedno- lub wieloletnich, przy czym środek ten można z równie dobrym wynikiem stosować przed wzejściem, jak i po wzejściu roślin, do uszkadzania wzrostu lub niszczenia chwastów, jak: chwasty polne, jak np. rodzaje chwastnic (*Panicum* Sp.), gorczycowate (*Sinapis* sp), komosowate (*Chenopodiaceae*), wyczyńca polnego (*Alopecurus* sp) i inne szarłatowate (np. *Amarantus* sp), trawy (np. *Lolium* sp), złożone (np. *Taraxacum* sp) i rumiankowate (*Matricaria* sp), bez uszkadzania roślin użytkowych takich jak zboże, kukurydza, bawełna, sorgo, soja itd. Wyżej wymienione substancje czynne niszczą także w uprawach ryżu trudne do zwalczania rodzaje chwastów np. w wodnych uprawach ryżu: *Echinochloa* sp, *Elocharis* sp., *Panicum* sp., *Cyperaceen*, *Paspalum* sp. itd., a w suchych uprawach ryżu także: *Echinochloa* sp., *Digitaria* sp., *Brachiaria* sp., *Sida* sp., *Cyperaceen*, *Acanthospermum* sp., itd.

Ponieważ substancje czynne w zwykłe stosowanych stężeniach nie są toksyczne dla ciepłokrwistych, ryb i zwierząt będących pokarmem dla ryb, a rośliny niszczą stopniowo i nie naruszają tym bilansu tlenowego oraz równowagi biologicznej, przeto są bardzo odpowiednie do stosowania w wodnych uprawach ryżu. Oprócz tego substancje

czynne wykazują szeroki zakres działania wobec różnego rodzaju chwastów wodnych jak np. rośliny nawodne, wodorosty z liśćmi pływającymi, wodorosty bez liści pływających, rośliny podwodne, algi itd.

Szeroki zakres działania nowych alkiłtio-dwuamino-s-triazyn o wzorze 1 pozwala także na stosowanie ich do zwalczania chwastów i chwastów trawiastych, rosnących na powierzchniach otaczających uprawy ryżowe, takich jak rowy, łożyska kanałów, groble itd. Substancje czynne niszczą nie tylko występujące w uprawach ryżu wymienione wyżej chwasty, ale także i inne z rodzaju trawiastych i szerokolistnych. Podczas przygotowywania pól ryżowych i po wzejściu roślin substancje czynne można także stosować w celu zniszczenia wyrosłych już chwastów. Przy stosowaniu nowych substancji czynnych w znanych dawkach zarówno ryż uprawiany w kulturach wodnych jak i w suchych nie ulega żadnym uszkodzeniom. W wypadku użycia dużych dawek powstają uszkodzenia w wysokim stopniu odwracalne. Dawki są różne i zależą od pory stosowania. Wahają się one w granicach od 0,1 do 10 kg/hektar. W wypadku zastosowania przed wzejściem roślin wynoszą one: do 1 kg substancji czynnej na jeden hektar, a przy stosowaniu po wzejściu roślin od 3 do 10 kg substancji czynnej na jeden hektar, przy czym dla całkowitego zniszczenia ogólnego stanu chwastów, np. na ugorze sąsiadującym z ziemią uprawną, trzeba użyć więcej niż 10 kg substancji czynnej/hektar. Przy stosowaniu nowych substancji czynnych można bez przeszkód przeprowadzać płodozmian tak ważny dla uprawy ryżu.

Środek według wynalazku wytwarza się w znany sposób przez dokładne zmieszanie i zmielenie substancji czynnych o ogólnym wzorze 1 z odpowiednimi nośnikami, ewentualnie z dodatkiem dyspergatorów lub rozpuszczalników obojętnych wobec substancji czynnych.

Substancje czynne mogą mieć następujące formy użytkowe: Formy użytkowe o postaci stałej: środki do opylania, środki do rozsiewania, granulaty, granulaty powlekane, granulaty impregnowane i granulaty jednorodne. Koncentraty substancji czynnych, dające się zdyspergować w wodzie: proszki zwilżalne, pasty, emulsje. Formy użytkowe o postaci płynnej: roztwory.

W celu wytworzenia form użytkowych o postaci stałej (środki do opylania, środki do rozsiewania, granulaty) substancje czynne miesza się z nośnikami stałymi. Jako nośniki można stosować np. kaolin, talk, bolus, leśz, kredę, wapń, grysik wapienny, „Ataclay”, dolomit, ziemię ckrzemkową, strącony kwas krzemowy, krzemiany ziem alkalicznych, glinokrzemiany sodu i potasu (skalenie i młęk), siarczany wapnia i magnezu, tlenek magnezu, zmielone tworzywa sztuczne, nawozy sztuczne (np. siarczan, azotan i fosforan amonowy oraz mocznik), zmielone produkty roślinne jak np. mąka zbożowa, mączka korowa, mączka drzewna i mączka z łupin orzechów, proszek celulozowy, pczościości po ekstrakcji roślin, węgiel aktywny itd. Nośniki te stosuje się albo pojedynczo albo w postaci wzajemnych mieszanek.

Uziarnienie nośników wynosi odpowiednio: dla środków do opylania: do 0,1 mm, dla środków do rozsiewania ca 0,075 — 0,2 mm i dla granulatów 0,2 mm lub więcej.

Stężenie substancji czynnych w stałych formach użytkowych wynoszą: od 0,5% do 80%. Do mieszanek tych można dodawać następnie środki stabilizujące substancję czynną i/lub związki niejonowe, anionowe i kationowe aktywne, które np. polepszają przyczepność substancji czynnych do roślin i ich części (środki adhezyjne i wiążące) oraz zdolność dyspergowania (dyspergatory). Jako środki wiążące można stosować na przykład: mieszaninę wapna i oleiny, pochodne celulozy (metylocelulozę i karboksymetylocelulozę), etery hydroksyetyloglikolowe jedno- i dwualkilofenoli o 5—15 grupach epoksydowych w cząsteczce i 8—9 atomach węgla w rodniku alkilowym, kwasy ligninosulfonowe oraz ich sole alkaliczne i metali ziem alkalicznych, polietylenoglikole, etery polietylenoglikoli z wyższymi alkoholami alifatycznymi, mające 5—20 grup epoksydowych w cząsteczce i 8—18 atomów węgla w części alkoholu alifatycznego, produkty kondensacji tlenku etylenu i tlenku propylenu, poliwinylpirolidony, polialkohole winylowe, produkty kondensacji mocznikowo-formaldehadowej oraz produkty lateksowe.

Koncentraty substancji czynnych dające się zdyspergować w wodzie, tzn. proszki zwilżane, pasty i koncentraty emulsyjne, są środkami, które można rozcieńczać wodą do każdego żadanego stężenia. Składają się one z substancji czynnej, nośnika, ewentualnie dodatków stabilizujących substancję czynną, związków powierzchniowo aktywnych i środków antypianotwórczych oraz ewentualnie rozpuszczalników.

Stężenie substancji czynnej w tych środkach wynosi od 5% do 80%.

Proszki zwilżalne i pasty otrzymuje się przez zmieszanie i zmielenie w odpowiednich urządzeniach substancji czynnych wraz z dyspergatorami i sproszkowanymi nośnikami aż do uzyskania jednorodności.

Jako nośniki można stosować na przykład substancje wymienione uprzednio dla stałych form użytkowych. W pewnych przypadkach korzystnie jest stosować mieszanki różnych nośników.

Jako dyspergatory mogą być stosowane np. produkty kondensacji sulfonowego naftalenu i jego sulfonowych pochodnych z formaldehydem, produkty kondensacji naftalenu lub kwasów naftalenosulfonowych z fenolem i formaldehydem, jak również sole amonowe, alkaliczne i metali ziem alkalicznych kwasu ligninosulfonowego, następnie aryloalkilosulfoniany, sole alkaliczne i metali ziem alkalicznych kwasu dwubutylonaftalenosulfonowego, siarczany wyższych alkoholi alifatycznych, jak np. sole sulfonowanych heksadekanoli, heptadekanoli, oktadekanoli i sole sulfonowanego eteru glikolowego wyższych alkoholi alifatycznych, sól sodowa amidu kwasu oleinowego z metylotauryną, dwu-III rzęd.-alkindiola, chlorek dwualkilodwuaryloamoniowy oraz sole alkaliczne i metali ziem alkalicznych wyższych kwasów alifatycznych.

Jako środki antypianotwórcze można stosować,

np. silikony. Substancje czynne wraz z wymienionymi powyżej dodatkami miesza się, miele, przesiewa i przeciera tak, żeby w przypadku proszków zwilżalnych udział stały nie przekraczał uziarnienia 0,02—0,04 mm, zaś w przypadku past 0,03 mm.

Do wytworzenia koncentratów emulsyjnych i past używa się wymienionych uprzednio dyspergatorów, rozpuszczalników organicznych i wody. Jako rozpuszczalniki można stosować na przykład: alkohole, benzen, ksyleny, toluen, dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek oraz frakcje oleju mineralnego wrzące w zakresie od 120° do 350°C.

Rozpuszczalniki muszą być praktycznie bezwonne, nie fitotoksyczne, obojętne wobec substancji czynnych oraz nie powinny być łatwopalne.

Substancje czynne środka według wynalazku można stosować także w postaci roztworów. W tym celu jedną lub kilka substancji czynnych o ogólnym wzorze I rozpuszcza się w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych, mieszaninach rozpuszczalników lub w wodzie. Jako rozpuszczalniki organiczne można stosować: węglowodory alifatyczne i aromatyczne, ich chlorowco-pochodne, alkilonaftaleny oraz oleje mineralne (pojedynczo lub w postaci mieszaniny).

Roztwory powinny zawierać substancje czynne w zakresie stężeń od 1% do 20%.

Środek według wynalazku może zawierać również i inne znane substancje biobójcze, jak np. substancje owadobójcze, grzybobójcze, bakteriobójcze, nicieniobójcze, oraz środki powstrzymujące rozwój grzybów i bakterii oraz nawozy roślinne, pierwiastki śladowe itd.

Poniżej opisano formy użytkowe nowych triazyn. Podane części oznaczają części wagowe.

Granulat: W celu wytworzenia 5% granulatu używa się następujących materiałów:

5 części 2-metylotio-4-etyloamino-6-(β,β -dwuetoksyetyloamino)-s-triazyny

0,25 części epichlorohydryny,

0,25 części eteru cetylowego poliglikolu,

3,50 części polietylenoglikolu

91 części kaolinu (uziarnienie 0,3—0,8 mm)

Substancję czynną miesza się z epichlorohydryną i rozpuszcza w 6 częściach acetonu, po czym dodaje się polietylenoglikolu i cetylowego eteru poliglikolu. Tak otrzymany roztwór napyla się na kaolin, a następnie odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem.

Proszek zwilżalny: W celu wytworzenia a) 50%-owego, b) 25%-owego i c) 10%-owego proszku zwilżalnego używa się następujących składników:

a) 50 części 2-metylotio-4-izopropylamino-6-(1',3'-dioksolanylo-2'-metyloamino)-s-triazyny,

5 części dwubutylonaftalenosulfonianu sodowego
3 części produktu kondensacji kwasów naftalenosulfonowych i fenolosulfonowych z formaldehydem (3:2:1)

20 części kaolinu

22 części kredy z Szampanii

b) 25 części 2-metylotio-4-III rzęd.-butyloamino-6-(1',3'-dioksolanylo-2'-metyloamino)-s-triazyny

5 części soli sodowej amidu kwasu oleinowego z metylotauryną

- 2,5 części produktu kondensacji kwasów naftalenosulfonowych z formaldehydem
 0,5 części karboksymetylocelulozy
 5 części obojętnego glinokrzemianu potasowego
 62 części kaolinu
 c) 10 części 2-metylotio-4-(α -cyjano- α -metyloetyloamino)-6-(β , β -dwumetoksyetyloamino)-s-triazyny
 3 części mieszaniny soli sodowych nasyconych siarczanów wyższych alkoholi alifatycznych
 5 części produktu kondensacji kwasów naftalenosulfonowych z formaldehydem
 82 części kaolinu.

Daną substancję czynną nanosi się na odpowiednie nośniki (kaolin i kredę), a następnie miesza i miele. Otrzymuje się proszek zwilżalny o znakomitej zwilżalności i zdolności tworzenia zawieszin. Z tego rodzaju proszków zwilżalnych można przez rozcieńczenie wodą sporządzać zawiesiny o dowolnym stężeniu substancji czynnej. Zawiesiny takie stosuje się do zwalczania chwastów i chwastów trawiastych w kulturach roślin uprawnych.

Pasta. W celu wytworzenia 45%-owej pasty używa się następujących składników:

- 45 części 2-metylotio-4-cyklopentyloamino-6-(β , β -dwumetoksyetyloamino)-s-triazyny,
 5 części glinokrzemianu sodowego
 14 części cetylowego eteru poliglikolowego z 8 mólami tlenu etylenu
 1 część oleinowego eteru poliglikolowego z 5 mólami tlenu etylenu
 2 części oleju wrzecionowego
 10 części polietylenoglikolu
 23 części wody

Substancję czynną wraz z dodatkami miesza się dokładnie i miele w odpowiednich przyrządach. Otrzymuje się pastę, z której przez rozcieńczenie wodą można sporządzać zawiesiny o każdym żądanym stężeniu. Zawiesiny nadają się do opryskiwania upraw warzywnych.

Koncentrat emulsyjny. W celu wytworzenia 25%-owego koncentratu emulsyjnego miesza się razem następujące składniki:

- 25 części 2-metylotio-4-etyloamino-6-(β , β -dwumetoksyetyloamino)-s-triazyny,
 5 części nonylofenolopolioksyetyleny i dodecylobenzenosulfonianu wapniowego,
 35 części 3,5,5-trójmetylo-2-cykloheksenonu-1,
 35 części dwumetyloformamidu

Koncentrat ten można rozcieńczać wodą, wytwarzając przez to emulsje o odpowiednich stężeniach. Tego rodzaju emulsje nadają się do zwalczania chwastów w kulturach roślin uprawnych, jak np. bawełny, kukurydzy itd.

Wynalazek ilustrują niżej podane przykłady, w których podano sposób wytwarzania substancji aktywnej oraz własności fizyczne poszczególnych związków, uwidocznione w tablicy 1, jak i wyniki badań aktywności chwastobójczej.

Przykład I. a) 62,5 g etylenoacetalu aldehydu chlorooctowego wraz z 800 ml metanolu i 585 g amoniaku ogrzewa się w ciągu 10 godzin w autoklawie, utrzymując temperaturę 135—145°C. Po odparowaniu nadmiaru amoniaku zawartość zatęża się do objętości ca 800 ml, a następnie do-

daje 200 ml 5%-owego wodorotlenku potasowego i zatęża ponownie do objętości 200 ml. Mieszaninę nasycy się teraz chlorkiem sodowym, traktuje 200 ml 5%-owego ługu potasowego i ekstrahuje w sposób ciągły 500 ml eteru. Po osuszeniu i odparowaniu wyciągu eterowego otrzymuje się etylenoacetal aldehydu aminooctowego, o temperaturze wrzenia 56°—57°C (pod ciśnieniem 15 torów).

- b) 29,6 g 2-metylotio-4,6-dwuchloro-s-triazyny rozpuszcza się w 180 ml benzenu, po czym do tegoż roztworu w temperaturze 10—15°C wkrapla się powoli 15,5 g etylenoacetalu aldehydu aminooctowego. Następnie w tej samej temperaturze wkrapla się jeszcze roztwór 6 g wodorotlenku sodowego w 40 ml wody. Całość miesza się w ciągu 4 godzin w temperaturze pokojowej, a następnie filtruje i poddaje krystalizacji z benzenu. 2-metylotio-4-chloro-6-(1',3'-dioksolanylo-2'-metyloamino)-s-triazyna ma temperaturę topnienia 123°—124°C.

- c) 6,6 g 2-metylotio-4-chloro-6-(1',3'-dioksolanylo-2'-metyloamino)-s-triazyny rozpuszcza się w 100 ml toluenu i w temperaturze pokojowej, mieszając, wkrapla się do tej mieszaniny 4,6 g 35,4%-owego wodnego roztworu metyloaminy. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 20 godzin we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną, po czym chłodzi do temperatury pokojowej i oddziela warstwę wodną od warstwy organicznej. Fazę toluenową przemywa się wodą, suszy i odparowuje. 2-metylotio-4-metyloamino-6-(1',3'-dioksolanylo-2'-metyloamino)-s-triazyna po krystalizacji z benzenu ma temperaturę topnienia 111°—113°C.

- Przykład II. a) 7,7 g 2,6-dwuchloro-4-etyloamino-s-triazyny rozpuszcza się w 100 ml benzenu, a następnie w temperaturze pokojowej wkrapla się do tego roztworu, mieszając i chłodząc, 5,3 g dwuetyloacetalu aldehydu aminooctowego. Następnie wkrapla się również w temperaturze pokojowej, roztwór 1,6 g wodorotlenku sodowego w 30 ml wody. Mieszaninę miesza się dalej w temperaturze pokojowej tak długo, dopóki odczyn nie będzie obojętny. Osad odsącza się, suszy i poddaje krystalizacji z acetonu. Z przesączu można także wydzielić jeszcze pewną, niewielką ilość 2-chloro-4-etyloamino-6-(β , β -dwumetoksyetyloamino)-s-triazyny o temperaturze topnienia 160—161°C.

- b) Z 58 g 2-chloro-4-etyloamino-6-(β , β -dwumetoksyetyloamino)-s-triazyny sporządza się zawiesinę w 200 ml mieszaniny acetonu i wody (1:1). Następnie do powyższej zawiesiny dodaje się w temperaturze pokojowej, mieszając i chłodząc, 20,3 g trójmetyloaminy w postaci 40%-owego, wodnego roztworu, po czym miesza się w temperaturze pokojowej tak długo, dopóki wszystko nie przejdzie do roztworu. Wtedy wyprowadza się 9,6 g merkaptanu metyloвого i miesza tak długo, aż utworzy się drobnokrystaliczny osad. Następnie odsącza się otrzymaną 2-metylotio-4-etyloamino-6-(β , β -dwumetoksyetyloamino)-s-triazynę i poddaje krystalizacji z mieszaniny eteru i eteru naftowego. Ma ona temperaturę topnienia 50°—51°C.

- Przykład III. Ze 193,4 g 2,6-dwuchloro-4-etyloamino-s-triazyny sporządza się zawiesinę w mieszaninie, składającej się z jednego litra acetonu i jednego litra wody, a następnie w temperaturze,

pokojoyej, mieszając, dodaje się 105 g dwumetyloacetalu aldehydu aminooctowego. W tej samej temperaturze wkrapla się jeszcze 200 ml 5-normalnego ługu sodowego i miesza tak długo, aż mieszanina będzie miała odczyn obojętny. Wtedy dodaje się 56,5 g trójmetyloaminy w postaci 40%-owego, wodnego roztworu i miesza w temperaturze pokojowej aż wszystko rozpuści się. Wówczas wprowadza się 48 g merkaptanu metylowego i miesza w dalszym ciągu w temperaturze pokojowej. Po 24 godzinach odsącza się otrzymaną 2-metylotio-4-etyloamino-6-(β,β -dwumetoksyetyloamino)-s-triazynę i poddaje krystalizacji z mieszaniny eteru i eteru naftowego. Ma ona temperaturę topnienia 66°—67°C.

Przykład IV. 184,4 g chlorku cyjanuru rozpuszcza się w 1000 ml toluenu i chłodzi do temperatury —5°C. Następnie dodaje się, mieszając, 105 g dwumetyloacetalu aldehydu aminooctowego, przy czym temperatura nie może wzrosnąć powyżej 0°C. Potem w tej samej temperaturze dodaje się roztwór 40 g wodorotlenku sodowego w 160 ml wody i miesza tak długo, aż odczyn będzie obojętny. Wówczas w temperaturze 0°—5°C wprowadza się 48 g merkaptanu metylowego, potem wkrapla roztwór 40 g wodorotlenku sodowego w 160 ml wody i w temperaturze 0°—5°C miesza tak długo, aż mieszanina będzie miała odczyn obojętny. Następnie w temperaturze pokojowej dodaje się 45,1 g etyloaminy w postaci 52%-owego roztworu wodnego i zaraz po tym w tej samej temperaturze roztwór 40 g wodorotlenku sodowego w 160 ml wody. Mieszaninę ogrzewa się we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną tak długo, aż będzie miała odczyn obojętny, po czym chłodzi się ją i fazę wodną oddziela od fazy organicznej. Fazę wodną przemyma się 100 ml toluenu, następnie połączone fazy toluenowe suszy się, odparowuje, przemyma eterem i suszy. Otrzymuje się 2-metylotio-4-etyloamino-6-(β,β -dwumetoksyetyloamino)-s-triazynę o temperaturze topnienia 66°—67°.

Przykład V. 4,8 g merkaptanu metylowego wprowadza się w temperaturze 20°C do roztworu 4 g wodorotlenku sodowego w 100 ml etanolu. Roztwór ten traktuje się w temperaturze pokojowej roztworem 28,9 g 2-chloro-4-III rząd.-butyloamino-6-(β,β -dwumetoksyetyloamino)-s-triazyny (otrzymanym wg sposobu opisanego w punkcie a) przykładu II) w 150 ml toluenu, a następnie, mieszając, ogrzewa się we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną tak długo, aż mieszanina będzie miała odczyn obojętny. W temperaturze 20°C dodaje się 500 ml wody, oddziela od siebie obie fazy i fazę wodną ekstrahuje się 100 ml toluenu. Oba roztwory toluenowe łączy się, suszy i odparowuje. 2-metylotio-4-III rząd.-butyloamino-6-(β,β -dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna po krystalizacji z heksanu ma temperaturę topnienia 72°—74°C.

Działanie chwastobójcze substancji czynnych środka według wynalazku stwierdzono na podstawie następujących prób:

1. Działania chwastobójczego w przypadku stosowania substancji czynnych przed wzejściem roślin.

a) Substancje czynne mieszano z ziemią inspek-

Tablica 1

Związek	Temperatura topnienia °C
2-metylotio - 4-cyklopropyloamino-6-(β,β -dwuetoksyetyloamino)-s-triazyna	60°—63°
2-metylotio - 4 - izopropyloamino-6-(β,β -dwuetoksyetyloamino)-s-triazyna	83°—84°
2-metylotio-4-III rząd.-butyloamino-6-(β,β -dwuetoksyetyloamino)-s-triazyna	94°—95°
2-metylotio - 4 - metyloamino - 6-(β,β -dwuetoksyetyloamino) - s-triazyna	71°—74°
2-etylotio - 4 - metyloamino - 6-(β,β -dwuetoksyetyloamino) - s-triazyna	52°—54°
2-etylotio - 4 etyloamino - 6-(β,β -dwuetoksyetyloamino) - s-triazyna	56°—58°
2-etylotio - 4 - izopropyloamino-6-(β,β -dwuetoksyetyloamino) - s-triazyna	65°—67°
2-etylotio-4-III rząd. butyloamino-6-(β,β -dwuetoksyetyloamino) - s-triazyna	91°—93°
2-etylotio - 4-cyklopropyloamino-6-(β,β -dwuetoksyetyloamino) - s-triazyna	47°—50°
2-etylotio - 4 - izobutyloamino - 6-(β,β -dwuetoksyetyloamino)-s-triazyna	38°—41°
2-metylotio - 4 - izopropyloamino-6-(β,β -dwumetoksyetyloamino) - s-triazyna	81°—83°
2 - metylotio - 4 - metyloamino - 6-(β,β -dwumetoksyetyloamino) - s-triazyna	74°—76°
2 - etylotio - 4 - metyloamino - 6-(β,β -dwumetoksyetyloamino) - s-triazyna	51°—53°
2-metylotio - 4-cyklopropyloamino-6-(β,β -dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	75°—77°
2-etylotio - 4 - izopropyloamino-6-(β,β -dwumetoksyetyloamino) - s-triazyna	54°—55°
2-etylotio-4-III rząd. - butyloamino-6-(β,β -dwumetoksyetyloamino) - s-triazyna	75°—77°
2-etylotio - 4 - cyklopropyloamino-6-(β,β -dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	90°—91°
2-metylotio - 4 - cyklobutyloamino-6-(β,β -dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	74°—76°
2-metylotio - 4 - cyklopentyloamino-6-(β,β -dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	99°—101°
2-metylotio - 4 - cyklopropyloamino-6-(β,β -dwu-n-butoksyetyloamino)-s-triazyna	

Związek	Temperatura topnienia °C
2-metylotio - 4 - etyloamino-6-(β,β - dwu - n - butoksyetyloamino) - s - triazyna	115°—117°
2-metylotio - 4 - metyloamino - 6 - (β,β - dwu-n-butoksyetyloamino)-s-triazyna	
2-metylotio - 4 - (α -cyano- α -metyloetyloamino) - 6 - (β,β - dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	
2-metylotio - 4 - (α -cyano- α -metyloetyloamino) - 6 - (β,β -dwuetoksyetyloamino)-s-triazyna	
2-metylotio - 4 - etyloamino - 6 - (1',3' - dioksolanylo-2' - metyloamino)-s-triazyna	107°—109°
2-metylotio - 4 - izopropyloamino-6-(1',3' - dioksolanylo-2' - metyloamino)-s-triazyna	96°—97°
2-metylotio-4-III rzęd. - butyloamino-6-(1',3' - dioksolanylo-2' - metyloamino)-s-triazyna	100°—101°
2-metylotio - 4 - cyklopropyloamino-6-(1',3' - dioksolanylo-2' - metyloamino)-s-triazyna	91°—93°
2-metylotio - 4 - izobutyloamino-6-(1',3' - dioksolanylo-2' - metyloamino)-s-triazyna	119°—120°
2-metylotio - 4 - cyklobutyloamino-6 - (β,β - dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	99°—100°
2-metylotio - 4 - etyloamino-6-(β,β - dwu - n - butoksyetyloamino) - s - triazyna	74°—76°

5 tową w stężeniu: 100 mg substancji czynnej na jeden litr ziemi. W ziemi tej zasiano (w miskach zasiewowych) następujące rośliny testowe: *Avena sativa*, *Lolium multiflorum*, *Setaria italica*, *Sinapis alba*, *Solanum lycopersianum*.

Miski zasiewowe przechowywano następnie w szklarni o temperaturze 22°—25°C i wilgotności powietrza wynoszącej 50—70%. Wyniki prób opracowano po 20 dniach.

10 Ocenę przeprowadzono wg skali 9-stopniowej:

1 = rośliny obumarłe

2—5 = pośrednie stopnie uszkodzenia (ponad 50%)

5 = uszkodzenie 50%

6—8 = pośrednie stopnie uszkodzenia (poniżej 50%)

15 9 = rośliny nieuszkodzone (kontrola)

20 b) Bezpośrednio po zasianiu roślin testowych powierzchnię ziemi spryskano substancjami czynnymi w postaci zawiesiny wodnej, sporządzonej z 25%-owego proszku zwilżalnego. Następnie miski zasiewowe przechowywano w temperaturze 22°—23° przy wilgotności względnej powietrza, wynoszącej 50—70%. Ocenę próby przeprowadzono po 28 dniach. Jako rośliny testowe zasiano następujące:

25 Chwasty: *Alopecurus myosuroides*, *Amarantus docendens*, *Impomes purpurea*, *Lolium multiflorum*, *Poa trivialis*, *Setaria italica*, *Sinapis alba*, *Chrysanthemum segetum*, *Echinochloa crus galli*.

30 Rośliny uprawne: owies (*Avena sativa*) pszenicę (*Triticum vulgare*), sorgo (*Sorghum hybridum*), soję (*Glycine hispida*). Dawki stosowane każdorazowo w tej próbie podane są w tablicy III.

Ocenę przeprowadzono wg skali 9 stopniowej:

9 = rośliny nieuszkodzone (kontrola)

1 = rośliny obumarłe

35 8—2 = pośrednie stopnie uszkodzenia

Tablica 2

Substancja czynna	<i>Solanum lycopersium</i>	<i>Setaria italica</i>	<i>Avena sativa</i>	<i>Lolium multiflorum</i>	<i>Sinapis alba</i>
1	2	3	4	5	6
2-metylotio- 4 - etyloamino-6-(β,β - dwuetoksyetyloamino)-s-triazyna	—	1	1	1	1
2-metylotio - 4 - cyklopropyloamino - 6 - (β,β - dwuetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	1	1	1	1
2 - metyloamino - 6 - (β,β - dwuetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	1	2	1	1
2-metylotio-4-III rzęd. - butyloamino - 6 - (β,β - dwuetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	1	—	5	1
2-metylotio - 4 - metyloamino- 6 - (β,β - dwuetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	1	1	1	1
2-etylotio - 4 - metyloamino - 6 - (β,β - dwuetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	1	3	1	1
2-etylotio - 4 - etyloamino - 6 - (β,β - dwuetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	1	3	1	1
2-etylotio - 4 - izopropyloamino - 6 - (β,β - dwuetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	1	1	1	1
2-etylotio - 4 - cyklopropyloamino - 6 - (β,β - dwuetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	1	1	1	1
2-etylotio - 4 - izobutyloamino - 6 - (β,β - dwuetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	1	1	1	1
2-metylotio - 4 - etyloamino - 6 - (β,β - dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	1	1	1	1

1	2	3	4	5	6
2-metylotio - 4 - izopropylloamino - 6 - -(β,β - dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	1	1	1	1
2-metylotio - 4 - III rzęd. - butyloamino-6- -(β,β - dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	1	6	1	1
2-metylotio - 4 - metyloamino - 6 - (β,β - -dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	1	1	1	1
2-etylotio - 4 - metyloamino - 6 - (β,β - -dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	1	1	1	1
2-metylotio - 4 - cyklopropyloamino - 6 - -(β,β - dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	1	1	1	1
2-etylotio - 4 - izopropylloamino - 6 - (β,β - -dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	1	1	1	1
2-etylotio-4 - III rzęd. - butyloamino - 6 - -(β,β - dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	2	—	4	1
2-etylotio - 4 - cyklopropyloamino - 6 - -(β,β - dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	1	1	1	1
2-metylotio - 4 - cyklobutyloamino - 6 - -(β,β - dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	1	1	1	1
2-metylotio - 4 - cyklopentyloamino - 6 - -(β,β - dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	1	1	1	1	1
2-metylotio - 4 - (α -cyjano- α -(metyloety- loamino) - 6 - (β,β - dwumetoksyetylo- amino)-s-triazyna	1	1	2	1	1
2-metylotio - 4 - (α -cyjano- α -metyloety- loamino) - 6 - (β,β - dwumetoksyetyloami- no)-s-triazyna	1	1	1	1	1
2-metylotio - 4,6 - bis - (β,β - dwumetoksy- etyloamino)-s-triazyna	1	1	2	1	1
2-metylotio - 4,6-bis-(β,β - dwumetoksyety- loamino)-s-triazyna	1	1	3	2	1
2-metylotio - 4 - etyloamino - 6 - [1',3'- -dioksolanylo-2' - metyloamino]-s-triazyna	1	1	1	1	1
2-metylotio - 4 - izopropylloamino - 6 - -[1',3' - dioksolanylo - 2' - metyloamino]-s- -triazyna	1	1	1	1	1
2-metylotio - 4 - III rzęd. - butyloamino-6- -[1',3' - dioksolanylo-2' - metyloamino]-s- -triazyna	1	1	4	1	1
2-metylotio - 4 - cyklopropyloamino - 6 - -[1',3' - dioksolanylo - 2' - metyloamino]- -s-triazyna	1	1	1	1	1
2-metylotio - 4 - izobutyloamina - 6 - [1',3'- -dioksolanylo-2'-metyloamino]-s-triazyna	1	1	1	1	1
2-metylotio - 4 - metyloamino - 6 - [1',3'- -dioksolanylo-2'-metyloamino]-s-triazyna	1	1	1	1	1

2. Działanie chwastobójcze w przypadku stosowania substancji czynnych po wzejściu roślin (stosowanie „postemergence”) a) Rośliny: *Avena sativa*, *Sinapis alba* i *Papaver rhoeas*, będące w stadium 4- lub 6-liściennym opryskano wodną emulsją substancji czynnej (sporządzoną z 25%-owego koncentratu emulsyjnego) o stężeniu 0,5 g substancji czynnej na jeden m² ziemi (= 5,0 kg/ha).

Rośliny przechowywano następnie w temperaturze 25°—28° przy wilgotności względnej powietrza wynoszącej 40—50%. Wyniki próby oszacowano po 14 dniach od chwili opryskania. Ocenę przeprowadzono według skali 9-stopniowej:

- 9 = rośliny nieuszkodzone (kontrola)
1 = rośliny obumarłe

8—2 = pośrednie stopnie uszkodzenia

Skład koncentratu emulsyjnego: 25 części substancji czynnej, 5 części mieszaniny nonylofenolopolioksyetyleny i dodecylobenzenosulfonianu wapniowego oraz 76 części ksylenu.

b) W miskach zasiewowych zasiano następujące rośliny testowe: *Setaria italica*, *Galium aparine*, *amarantus docendens*, *Papaver rhoeas*, *Taraxacum Officinale*, *Sinapis alba*, *Vicia astiva* i pszenicę (*Triticum vulgare*).

W stadium 4-liściennym rośliny potraktowano 2%-ową wodną emulsją substancji czynnej (sporządzoną z 25%-owego koncentratu emulsyjnego o składzie podanym w punkcie 2a), a następnie trzymano je przy świetle dziennym w temperaturze

Tablica III

Substancja czynna	Dawka w kg/ha	Lolium multiflorum	Poa trivialis	Alopecurus myosuroides	Setaria italica	Echinochloa crus galli	Amarantus docendeus	Chrysanthemum segetum	Sinapis alba	Ipomea purpurea
2-metylotio - 4 - izopropylamino - 6- -(1',3' - dioksolanylo-2' - metyloamino)- -s-triazyna	4	2	1	2	1	1	1	2	1	1
	2	2	1	2	2	2	1	3	1	1
	1	6	2	2	3	4	1	—	1	5
2-metylotio - 4 - (α-cyano-α-metyloetyloamino)-6-(β,β - dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	4	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	2	2	1	1	2	1	1	1	1	1
	1	2	1	3	7	3	1	2	1	1
2-metylotio-4-III rząd. - butyloamino-6- -(1',3' - dioksolanylo-2'-metyloamino)-s- -triazyna	4	2	1	2	2	1	—	—	—	—
	2	3	3	3	3	2	—	—	—	—
	1	4	3	5	3	2	—	—	—	—
2-metylotio - 4 - cyklopentyloamino-6- -(β,β - dwumetoksyetyloamino) - s - tria- -zyna	4	1	1	2	3	1	—	—	—	—
	2	2	1	2	6	2	—	—	—	—
	1	7	2	3	6	4	—	—	—	—

Tablica IV

Substancja czynna	Dawka w kg/ha	Owies	Pszenica
2-metylotio-4-III rząd. - butyloamino-6-(1',3'-dioksolanylo-2'-metyloamino)-s-triazyna	4	9	9
	2	9	9
	1	9	9
2-metylotio - 4 - (α-cyano-α-metyloetyloamino)-6 - (β,β - dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	4	8	7
	2	9	8
	1	9	8
2-metylotio - 4 - cyklopentyloamino-6-(β,β-dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	4	8	7
	2	8	8
	1	9	9
2-metylotio - 4 - etyloamino-6-izopropylamino-s-triazyna (znana z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 909 420)	4	1	2
	2	1	2
	1	5	6

Tablica V

Substancja czynna:	Rośliny uprawne	Dawka w kg/ha		
		1	2	4
2-metylotio- 4 - izopropylamino-6-(1',3'-dioksolanylo-2'-metyloamino)-s-triazyna	sorgo	9	9	9
2-metylotio-4-III rząd. - butyloamino-6-(1',3'-dioksolanylo-2'-metyloamino)-s-triazyna	soja	9	9	9
2-metylotio-4-III rząd. butyloamino-6-(1',3'-dioksolanylo-2'-metyloamino)-s-triazyna	sorgo	9	9	9
2-metylo-4,6-bis-(izopropylamino)-s-triazyna (znana z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 909 420)	soja	1	1	1
2-metylotio-4,6-bis-(izopropylamino)-s-triazyna (znana z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 909 420)	sorgo	1	1	1

Tablica VI

Substancja czynna	Avena sativa	Sinapis alba	Papaver rhoeas
2-metylotio-4-III rząd. - butyloamino-6-(β,β -dwuetyloetyloamino)-s-triazyna	8	1	—
2-etylotio-4-III rząd. - butyloamino-6-(β,β -dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	8	2	1
2-metylotio - 4 - (α -cyjano- α -metyloetyloamino)-6-(β,β -dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	8	1	1
2-metylotio - 4 - (α -cyjano- α -metyloetyloamino)-6-(β,β - dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	8	2	1
2-metylotio - 4 - izopropylamino-6-(1',3' - dioksolanylo-2'-metyloamino)-s-triazyna	7	2	1
2-metylotio-4-III rząd. - butyloamino-6-(1',3'-dioksolanylo-2'-metyloamino)-s-triazyna	7	2	1
2-metylotio - 4 - cyklopropylamino-6-(1',3'-dioksolanylo-2'-metyloamino)-s-triazyna	6	3	1
2-metylotio - 4 - izobutyloamino-6-(1',3'-dioksolanylo-2'-metyloamino)-s-triazyna	8	2	1
2-metylotio - 4 - cyklopentylamino-6-(β,β - dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	8	4	1
2-metylotio - 4 - metyloamino-6-(1',3' - dioksolanylo-2'-metyloamino)-s-triazyna	7	2	1

25°—28° i w wilgotności względnej powietrza wynoszącej 40—50%. Ocenę próby przeprowadzono po 18 dniach według skali 9-stopniowej. Dawki podane są w tablicy VII.

3. Działanie chwastobójcze w przypadku przedwzschodowego stosowania substancji czynnych w

ryżu z zasianymi chwastami.

a) Próba sucha: Naczynia napełniono ziemią ogrodową i jako roślinę testową zasiano ryż (*Oryza oryzois*), a jako chwast *Echinochloa crus galli*. Z substancji czynnej sporządzono 25%-owy proszek zwilżalny i w postaci wodnej zawiesiny opryskano

Tablica VII

Substancja czynna	Dawka w kg/ha	Setaria italica	Galium aparine	Amarantus docendens	Papaver rhoeas	Taraxacum officinale	Sinapis alba	Vicia sativa	Pszenica
2-metylotio-4-etyloamino-6-(β,β -dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	2,5	1	2	1	1	2	1	1	9
	1,2	1	2	1	1	2	1	1	9
	0,6	2	4	1	1	7	1	1	9

nią powierzchnię ziemi bezpośrednio po zasianiu (ilość cieczy do opryskania: 100 ml/m²).

b) Próba mokra: Wodną zawiesinę substancji czynnej spryskano powierzchnię ziemi w naczyniach doświadczalnych tak, żeby była zaprawiona na głębokość ca 1 cm. Potem zasiano rośliny testowe: ryż i *Echinochloa crus galli*, a glebę całkowicie nasycono wodą. Po wejściu zasianych roślin naczynia napełniono wodą tak, żeby poziom wody znajdował się na wysokości ca 2—3 cm ponad powierzchnię ziemi.

Obie próby przeprowadzono w szklarni o temperaturze 24°—27° i wilgotności względnej powietrza 70%. Ocenę prób przeprowadzono po 28 dniach według skali 9-stopniowej:

9 = rośliny nieuszkodzone (kontrola)

1 = rośliny obumarłe

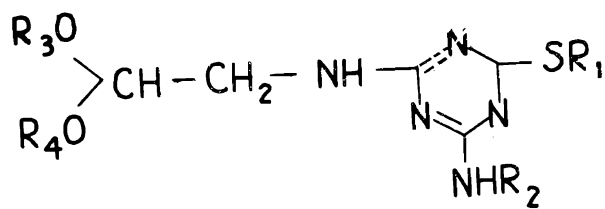
8—2 = pośrednie stopnie uszkodzenia

Zastrzeżenie patentowe

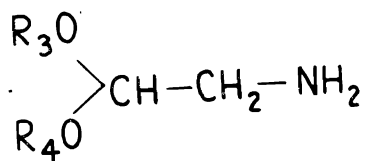
Środek szkodnikobójczy, zwłaszcza do zwalczania chwastów jedno- i dwuliściennych, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 2-alkylotio-4,6-dwuamino-s-triazynę o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza rodnik metylowy lub etylowy, R₂ oznacza niższy rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, rodnik cyjanoalkilowy o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, a R₃ i R₄ oznaczają niezależnie od siebie po jednym niższym rodniku alkilowych lub też razem tworzą mostek etylenowy z utworzeniem pierścienia dioksalanowego, obok obojętnego ciekłego lub stałego nośnika, rozcieńczalnika i/lub innych ogólnie znanych substancji pomocniczych.

Tablica VIII

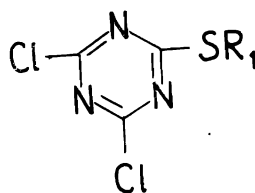
Substancja czynna	Dawka w kg/ha	Ryż	Echino- chloa crus galli
2-metylotio - 4 - izopropyloamino-6-(1',3'-dioksolanylo-2'-metyloamino)-s-triazyna	2 1	8 9	2 4
2-metylotio-4-III rząd. - butyloamino-6-(1',3'-dioksolanylo-2'-metyloamino)-s-triazyna	1 0,5	9 9	2 2
2-metylotio - 4 - cyklopentyloamino-6-(β,β - dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	2 1	9 9	2 4
2-metylotio - 4 - (α-cyjano-α-metyloetyloamino)-6-(β,β-dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	2 1	7 8	1 3
2-metylotio - 4 - etyloamino-6-izopropyloamino-s-triazyna (znana z patentu Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 909 420)	2 1	2 3	1 1
2-metylotio - 4 - etylo-6-(β,β - dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	1 0,5	8 9	2 3
2-metylotio-4-III rząd. - butyloamino-6-(1',3'-dioksolanylo-2'-metyloamino)-s-triazyna	1 0,5	9 9	2 4
2-metylotio - 4 - cyklopentyloamino-6-(β,β - dwumetoksyetyloamino)-s-triazyna	2 1	8 9	1 3
2-metylotio-4,6-bis (etyloamino)-s-triazyna (znana z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 909 420)	2 1	1 2	1 1



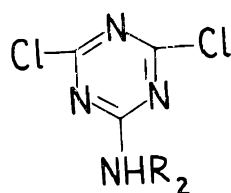
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4