



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 09.X.1964 (P 105 937)

Pierwszeństwo: 06.XII.1963 Niemiecka
Republika
Federalna

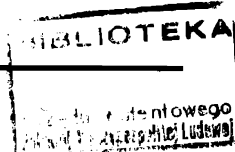
Opublikowano: 20.I.1967

Kl. 45 I, 19/02

MKP A 01 n 9/20

UKD 632.954 :
: 547

Właściciel patentu: Schering Aktiengesellschaft, Berlin, Wedding



Środek chwastobójczy

1

Stwierdzono, że związki o ogólnym wzorze podanym na rysunku, w którym R^1 oznacza niższy alkil, R^2 oznacza chlorowiec, a R^3 i R^4 oznaczają jednakowe lub różne atomy względnie grupy, jak wodór, chlorowiec, niższy alkil, niższa grupa alko-

ksy, trójfluorometyl lub grupa nitrowa, mają zdolność wpływania na wzrost roślin, a w szczególności nadają się do zwalczania chwastów. Szczególnie dobre wyniki osiąga się przy stosowaniu związków o podanym wyżej wzorze, w którym R^1 oznacza niższy alkil o prostym łańcuchu, najkorzystniej n-propyl, R^2 — chlor lub brom, R^3 — chlorowiec, najkorzystniej chlor, względnie metyl, a R^4 — oznacza wodór lub chlor, przy czym co najmniej R^3 lub R^4 oznacza chlorowiec.

Środek według wynalazku cechuje wysoka selektywność w zastosowaniu do kukurydzy i pszenicy oraz silne działanie w stosunku do trudnych do zwalczania chwastów zbożowych, takich jak, na przykład rdestowate. Działaniem swym związki te przewyższają znane dotychczas środki chwastobójcze.

Znane i w coraz szerszym zakresie stosowane do zwalczania chwastów zbożowych środki takie, jak kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy, zwany w skróceniu 2,4-D, kwas α -(2-metylo-4-chlorofenoksy)-propionowy, w skrócie CMPP, lub kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy, w skrócie MCPA, są bezskuteczne przy zwalczaniu rozpowszechnio-

2

nych i na niektórych obszarach masowo występujących chwastów z rodziny rdestowatych. Do zwalczania tych chwastów stosowano wprowadzając kontaktowe środki chwastobójcze: dwunitroortokrezol lub mieszaniny MCPA i TBA kwasu 2,3,6-trójchlorobenzoowego, a ostatnio także i kwas α -(2,4-dwuchlorofenoksy)-propionowy, zwany w skrócie 2,4-DP. Jednakże ze względu na trujące właściwości kontaktowych środków chwastobójczych oraz zabarwianie przez nie na żółto skóry użytkownika, mogą one być szkodliwe dla zdrowia lub niewygodne do stosowania. Mieszaniny MCPA i TBA powodują często zaburzenia rozwojowe zbóż i wpływają ujemnie na plony. Natomiast środek 2,4-DP może być stosowany dopiero po piątym stadium rozwoju liści i tylko przez krótki okres wzrostu zbóż.

Próby zwalczania chwastów przy użyciu środków, opartych na anilidach kwasów karboksylowych wykazały, że niektóre z tych anilidów mają tak nieznaczłą selektywność w stosunku do pszenicy i kukurydzy, że anilidy te nie znalazły praktycznego zastosowania.

Okazało się, że środki według wynalazku zawierające jako substancję czynną związki o podanym wzorze są nieoczekiwanie dobrze znoszone przez pszenicę i kukurydzę, a równocześnie wykazują wyjątkowo skuteczne działanie chwastobójcze. Dzięki temu w przypadku zastosowania tych środków do zwalczania chwastów nie ulegają uszko-

dzeniu rośliny użytkowe. Tak na przykład przy użyciu środków według wynalazku w ilości 10 kg na jeden hektar pszenica i kukurydza nie zostają uszkodzone, podczas gdy do zwalczania chwastów wystarcza już mniej niż $\frac{1}{10}$ tej ilości. Rdest (*Polygonum lapathifolium*) można już zniszczyć przy użyciu 0,3 kg/ha 3,4-dwuchloroanilidu kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego. Podobnie wrażliwe na te środki są i inne chwasty.

Związki o wzorze ogólnym podanym na rysunku otrzymuje się w znany sposób. Do roztworu lub zawiesiny 0,1 mola fenyloaminy i 0,1 mola akceptora kwasu, na przykład trójetyloaminy, w 150 ml acetonitrylu, wkrapla się mieszając 0,1 mola halogenku kwasowego, utrzymując temperaturę reakcji poniżej 50°C. Po wdropleniu miesza się jeszcze przez jedną do dwóch godzin i następnie mieszaninę reakcyjną rozrabia wodą z lodem.

W przypadku otrzymania produktów stałych odśadcza się osad, przemywa go wodą, suszy i przekrystalizowuje z rozpuszczalnika, na przykład z frakcji benzyny lub z benzenu.

Otrzymane produkty oleiste ekstrahuje się eterem, ekstrakt eterowy suszy siarczanem sodowym, oddestylowuje eter a pozostałość oczyszcza, na przykład przez chromatografowanie roztworów benzenowych na żelu krzemionkowym. Wydajność procesu wynosi 50–90% wydajności teoretycznej.

W poniższej tablicy podane są temperatury topnienia związków stosowanych w środku według wynalazku.

Nazwa związku	Temperatura topnienia
Anilid kwasu α -chloroizomasłowego	68,5– 69°C
4-fluoroanilid kwasu α -chloroizomasłowego	78 — 79°C
3-chloroanilid kwasu α -chloroizomasłowego	80,5– 81°C
4-chloroanilid kwasu α -chlorbizoizomasłowego	96 — 96,5°C
4-bromoanilid kwasu α -chloroizomasłowego	97,5– 98°C
3,4-dwuchloroanilid kwasu α -chloroizomasłowego	118,5–119°C
3-metyloanilid kwasu α -chloroizomasłowego	76 — 77°C
4-metyloanilid kwasu α -chloroizomasłowego	65 — 66°C
3,4-dwumetyloanilid kwasu α -chloroizomasłowego	89 — 90°C
3-chloro-4-metyloanilid kwasu α -chloroizomasłowego	120 —121°C
4-metoksyanilid kwasu α -chloroizomasłowego	67 — 68°C
4-etoksyanilid kwasu α -chloroizomasłowego	68 — 69°C
3-nitroanilid kwasu α -chloroizomasłowego	67 — 67,5°C
4-nitroanilid kwasu α -chloroizomasłowego	112 —112,5°C
3-trójsfluorometyloanilid kwasu α -chloroizomasłowego	86 — 86,5°C

Nazwa związku	Temperatura topnienia
Anilid kwasu α -bromoizomasłowego	80 — 81°C
4-fluoroanilid kwasu α -bromoizomasłowego	89 — 90°C
3-chloroanilid kwasu α -bromoizomasłowego	88,5– 89°C
4-chloroanilid kwasu α -bromoizomasłowego	110 —111°C
4-bromoanilid kwasu α -bromoizomasłowego	119 —120°C
3,4-dwuchloroanilid kwasu α -bromoizomasłowego	107 —108°C
3-metyloanilid kwasu α -bromoizomasłowego	93 — 94°C
4-metyloanilid kwasu α -bromoizomasłowego	88 — 89°C
3,4-dwumetyloanilid kwasu α -bromoizomasłowego	106 —107°C
3-chloro-4-metyloanilid kwasu α -bromoizomasłowego	123 —124°C
4-metyloksyanilid kwasu α -bromoizomasłowego	86,5– 87,5°C
4-etoksyanilid kwasu α -bromoizomasłowego	73 — 74°C
3-nitroanilid kwasu α -bromoizomasłowego	94 — 95°C
4-nitroanilid kwasu α -bromoizomasłowego	108 II– 111
3-trójsfluorometyloanilid kwasu α -bromoizomasłowego	108,5– 111
Anilid kwasu α -bromo- α -metyloizomasłowego	37 — 38°C
4-fluoroanilid kwasu α -bromo- α -metyloizomasłowego	42 — 43°C
3-chloroanilid kwasu α -bromo- α -metyloizomasłowego	70 — 71°C
4-chloroanilid kwasu α -bromo- α -metyloizomasłowego	53 — 54°C
4-bromoanilid kwasu α -bromo- α -metyloizomasłowego	62 — 63°C
3,4-dwuchloroanilid kwasu α -bromo- α -metyloizomasłowego	57 — 58°C
3-metyloanilid kwasu α -bromo- α -metyloizomasłowego	67 — 68°C
4-metyloanilid kwasu α -bromo- α -metyloizomasłowego	53 — 53,5°C
3,4-dwumetyloanilid kwasu α -bromo- α -metyloizomasłowego	73 — 74°C
3-chloro-4-metyloanilid kwasu α -bromo- α -metyloizomasłowego	72 — 73°C
4-metoksyanilid kwasu α -bromo- α -metyloizomasłowego	40 — 41°C
4-etoksyanilid kwasu α -bromo- α -metyloizomasłowego	55 — 56°C
4-nitroanilid kwasu α -bromo- α -metyloizomasłowego	68 — 69°C
4-chloroanilid kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego	70 — 71°C
4-bromoanilid kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego	71 — 72°C
3,4-dwuchloroanilid kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego	57 — 58°C

c. d. tabeli

Nazwa związku	Temperatura topnienia
3-chloro-4-metyloanilid kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego	56 — 56,5°C
4-metyloksyanilid kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego	34,5— 35,5°C
Anilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego o zawartości 29,7% Br oraz 5,1% N (teoretycznie o zawartości 29,6% Br oraz 5,2% N).	nie dający się destylować olej
3-chloroanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego o zawartości 47,9% C, 5,1% H oraz 4,5% N (teoretycznie o zawartości 47,3% C, 5,0% H oraz 4,6% N).	nie dający się destylować olej
4-chloroanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	67,5— 68,5°C
4-bromoanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	88 — 89°C
3,4-dwuchloroanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	67,5— 68,5°C
3-metyloanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego o zawartości 55,3% C, 6,4% H, 27,9% Br oraz 5% N (teoretycznie 54,9% C, 6,4% H, 28,1% Br oraz 4,9% N).	nie dający się destylować olej
4-metyloanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	42 — 43°C
3,4-dwumetyloanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	81 — 82°C
3-chloro-4-metyloanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	64 — 65°C
4-metoksyanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	61 — 62°C
4-etoksyanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	52 — 53°C
3-nitroanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	62 — 63°C
4-nitroanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	95 — 96°C
3-trójtfluorometyloanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego o zawartości 16,4% F oraz 4,6% N (teoretycznie 16,8% F oraz 4,1% N).	nie dający się destylować olej

Wymienione związki można wprowadzać do preparatu według wynalazku pojedynczo lub zmieszane z sobą albo z innymi środkami chwastobójczymi względnie innymi materiałami, na przykład nawozami.

W praktyce środek według wynalazku może być stosowany podobnie jak znane środki chwastobójcze, to jest w postaci proszku, środka do rozpylania, preparatu granulowanego, roztworu lub emulsji. Można przy tym stosować ciekłe lub stałe nośniki obojętne, ewentualnie z dodatkiem substancji powierzchniowo czynnych. Odpowiednimi ciekłymi nośnikami są: woda, oleje mineralne lub rozpuszczalniki organiczne, jak na przykład ksy-

len, cykloheksanol, cykloheksanon, izoforon, chloroform, czterochlorek węgla, dwumetyloformamid, sulfotlenek dwumetylu i inne. Jako nośniki stałe stosuje się na przykład wapno, kaolin, kredę, talk i różnego rodzaju glinki, zaś jako środki powierzchniowo czynne, na przykład sole kwasów ligninosulfonowych, sole alkilowanych kwasów benzenosulfonowych, sulfonowane amidy kwasów i ich sole, polietoksyłowane aminy i alkohole.

Zawartość w mieszaninie związku stanowiącego substancję czynną środka do zwalczania chwastów według wynalazku może się wahać w szerokich granicach. Zależy ona od sposobu przygotowania mieszaniny, sposobu jej stosowania,żądanego skutku oraz rodzaju zwalczanych chwastów, toteż granic tych nie można ściśle określić.

Istota wynalazku jest wyjaśniona w poniższych przykładach.

Przykład I. Wytwarzanie 3,4-dwuchloroanilidu kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego. Do roztworu 162 g (1 mol) 3,4-dwuchloroaniliny w 600 ml toluenu dodano roztwór 40 g (1 mol) wodorotlenku sodowego w 500 ml wody i następnie, silnie mieszając, wkraplano przez pół godziny 169 g (1 mol) chlorku kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego, utrzymując temperaturę reakcji w granicach, 40—45°C. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reagującą mieszano jeszcze przez dwie godziny w temperaturze pokojowej, a następnie oddestylowano z niej pod zmniejszonym ciśnieniem toluen w temperaturze 30—40°C. Odsączono otrzymany osad, przemyto go wodą i wysuszono w temperaturze pokojowej pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 290 g produktu, co oznacza 98,5% wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia produktu wynosiła 54,5—56,5°C. Zawierał on 48,6% C, 4,8% H, 35,3% Cl oraz 4,6% N, podczas gdy teoretycznie związek ten zawiera 48,9% C, 4,8% H, 36,1% Cl oraz 4,8% N. Po przekrystalizowaniu z pentanu otrzymany produkt miał temperaturę topnienia 57—58°C.

Przykład II. Wytwarzanie 3,4-dwuchloroanilidu kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego. Do roztworu 81 g (0,5 mola) 3,4-dwuchloroaniliny i 51 g (0,5 mola) trójtetyloaminy w 500 ml acetonitrylu wkraplano przez pół godziny, przy ciągłym mieszaniu, 129 g bromku kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego. Wkraplanie prowadzono takimi dawkami i stosując chłodzenie tak, aby temperatura reakcji nie przekroczyła 20°C. Po zakończeniu wkraplania mieszano jeszcze przez dwie godziny, po czym mieszaninę reakcyjną potraktowano 5 litrami lodowatej wody. Odsączono powstały osad, przemyto go wodą, wysuszono i przekrystalizowano z benzyny lekkiej. Otrzymano 108 g produktu, co odpowiada 63,7% wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia produktu 67,3—68,5°C. Produkt ten zawierał 42,2% C, 4,0% H oraz 4,4% N, podczas gdy teoretycznie związek ten zawiera 42,5% C, 4,2% H oraz 4,1% N.

Przykład III. Otrzymanie 4-bromoanilidu kwasu α -chloroizomaskowego. Do roztworu 86 g (0,5 mola) p-bromoaniliny i 51 g (0,5 mola) trójtetyloaminy w 700 ml acetonitrylu wkraplano, mieszając w temperaturze pokojowej, przez pół

godziny 71 g (0,5 mola) chlorku kwasu α -chloro-izomasłowego. Temperatura reakcji wzrosła do 50°C. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną mieszano jeszcze przez godzinę nie ogrzewając, ani nie chłodząc, po czym mieszaninę tę wlewo do 5 litrów lodowatej wody. Odsączono powstały osad, przemyto go wodą, wysuszono i przekrystalizowano z benzyny lekkiej. Otrzymano 110 g produktu, co oznacza 79,5% teoretycznej wydajności. Temperatura topnienia produktu 97,5–98°C. Produkt ten zawierał 43,7% C, 4,2% H oraz 28,8% Br, podczas gdy teoretycznie związek ten zawiera 43,4% C, 4,0% H oraz 28,9% Br.

Przykład IV. Wytwarzano koncentrat do emulsji przez zmieszanie następujących składników:

- 20 części wagowych związku czynnego o wzorze podanym na rysunku,
 - 70 części wagowych ksylenu,
 - 10 części wagowych emulgatora na bazie soli wapniowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego i etoksylovanego alkoholu oleilowego.
- Otrzymano roztwór dający z wodą emulsję.

Przykład V. Wytwarzano pył do zawiesin wodnych przez zmieszanie następujących składników:

- 20 części wagowych związku czynnego o wzorze podanym na rysunku,
- 70 części wagowych kaolinu,
- 8 części wagowych soli wapniowej kwasu ligninosulfonowego,
- 2 części wagowe środka zwilżającego, przygotowanego na bazie soli sodowej kwasu β -(oleilometyloamino)-etanosulfonowego.

Mieszaninę dokładnie zmielono w dezintegratorze, otrzymując produkt, z którego otrzymuje się zawiesiny wodne.

Przykład VI. Podane w poniższej tablicy związki stosowano w postaci wodnych emulsji w ilości 1 kg czynnego składnika na hektar wymienionych upraw i chwastów. Stwierdzono całkowite zniszczenie chwastów bez szkody dla roślin uprawianych. W tablicy 0 oznacza brak szkód, a 10 oznacza całkowite zniszczenie.

Składnik czynny	Groch	Kukurydza	Pszenica	Sinapis arvensis	Stellaria media	Galinsoga parviflora
4-chloroanilid kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego	0	0	0	10	10	10
3,4-dwuchloroanilid kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego	0	0	0	10	10	10
4-chloroanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	0	0	0	10	10	10
3,4-dwuchloroanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	0	0	0	10	10	10
3-chloro-4-metyloanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	0	0	0	10	10	10

Przykład VII. 3-chloro-4-metyloanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego w ilości 3 kg oraz 10 kg składnika czynnego na hektar zastosowano do opryskiwania plantacji pomidorów.

Stwierdzono, że preparat ten był całkowicie nieszkodliwy dla pomidorów, a jednocześnie działał bardzo silnie na chwasty, jak to uwidacznia poniższe zestawienie.

Składnik czynny	Ilość w kg/ha	Pomidory	Sinapis arvensis	Stellaria media	Galinsoga parviflora
3-chloro-4-metyloanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	3	0	10	10	10
	10	0	10	10	10

Przykład VIII. Niżej podane anilidy w postaci emulsji względnie zawiesiny użyto do opryskiwania plantacji kukurydzy i pszenicy w ilości 800 litrów wody i 3 kg składnika czynnego na

50 hektar. Jak wynika z zestawienia związki te wykazały dobrą selektywność jako środki do zwalczania chwastów.

Składnik czynny	Kukurydza	Pszenica	Sinapis arvensis	Stellaria media	Galinsoga parviflora
3,4-dwuchloroanilid kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego	0	0	10	10	10
4-chloroanilid kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego	0	0	10	10	10
4-bromoanilid kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego	0	0	10	10	10
4-metoksyanilid kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego	0	0	10	10	10

Składnik czynny	Kukurydza	Pszenica	Sinapis arvensis	Stellaria media	Galinsoga parviflora
3-chloro-4-metyloanilid kwasu α -chloro- - α -metylowalerianowego	0	0	10	10	10
3-chloro-4-metyloanilid kwasu α -bromo- - α -metylowalerianowego	0	0	10	10	10
3,4-dwuchloroanilid kwasu α -bromo- α -me- tylowalerianowego	0	0	10	10	10
4-chloroanilid kwasu α -bromo- α -metylo- walerianowego	0	0	10	10	10
3,4-dwumetyloanilid kwasu α -bromo- α - -metylowalerianowego	0	0	10	10	10
3-trójklorometyloanilid kwasu α -bromo- - α -metylowalerianowego	1	0	5	—	4
4-metyloanilid kwasu α -bromo- α -metylo- walerianowego	0	0	7	—	5
4-metoksyanilid kwasu α -bromo- α -mety- lowalerianowego	0	0	10	10	10
4-etoksyanilid kwasu α -bromo- α -metylo- walerianowego	2	0	10	—	10
4-bromoanilid kwasu α -bromo- α -metylo- walerianowego	0	0	10	10	10
3-nitroanilid kwasu α -bromoizomasło- wego	0	0	5	—	9
4-chloroanilid kwasu α -bromoizomasło- wego	0	0	8	10	9
4-bromoanilid kwasu α -bromoizomasło- wego	0	0	9	10	10
4-nitroanilid kwasu α -bromoizomasłowe- go	0	0	0	0	10
4-metyloanilid kwasu α -bromoizomasło- wego	0	0	7	0	1
4-metoksyanilid kwasu α -bromoizomasło- wego	0	0	10	10	10
4-etoksyanilid kwasu α -bromoizomasło- wego	0	0	9	7	10
3,4-dwuchloroanilid kwasu α -bromoizo- masłowego	0	0	10	10	10
3,4-dwumetyloanilid kwasu α -bromoizo- masłowego	0	0	5	5	10
3-nitroanilid kwasu α -chloroizomasłowe- go	0	0	3	6	9
4-chloroanilid kwasu α -chloroizomasłowe- go	0	0	10	7	8
4-bromoanilid kwasu α -chloroizomasło- wego	0	0	4	10	10
4-nitroanilid kwasu α -chloroizomasłowe- go	0	0	3	2	10
4-metoksyanilid kwasu α -chloroizomasło- wego	0	0	10	10	10
4-etoksyanilid kwasu α -chloroizomasło- wego	0	0	6	10	10
3,4-dwuchloroanilid kwasu α -chloroizo- masłowego	0	0	10	10	10
4-chloroanilid kwasu α -bromo- α -metylo- masłowego	0	0	4	9	6
3,4-dwuchloroanilid kwasu α -bromo- α - -metylomasłowego	0	0	10	10	10
3-chloro-4-metyloanilid kwasu α -bromo- - α -metylomasłowego	0	0	8	4	5
4-etoksyanilid kwasu α -bromo- α -metylo- masłowego	0	0	10	10	10

Składnik czynny	Kukurydza	Pszenica	Sinapis arvensis	Stellaria media	Galinsoga parviflora
4-bromoanilid kwasu α -bromo- α -metylo-masłowego	0	0	8	4	3
4-metyloksyanilid kwasu α -bromo- α -metylo-masłowego	0	0	6	8	10

Przykład IX. Niżej podanymi związkami w ilości 10 kg/ha opryskiwano plantacje kukurydzy i pszenicy, zawierające chwasty. Rośliny uprawne nie odniosły szkód przy tak znacznej

ilości środka chwastobójczego, podczas gdy chwasty uległy zniszczeniu. Dowodzi to wysokiej selektywności tych związków w odniesieniu do wymienionych kultur.

Składnik czynny	Kukurydza	Pszenica	Sinapis arvensis	Stellaria media	Galinsoga parviflora
3,4-dwuchloroanilid kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego	0	0	10	10	10
4-chloroanilid kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego	0	0	10	10	10
4-bromoanilid kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego	0	0	10	10	10
4-metoksyanilid kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego	0	0	10	10	10
3-chloro-4-metyloanilid kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego	0	0	10	10	10
4-chloroanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	0	0	10	10	10
3,4-dwuchloroanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	0	0	10	10	10
3-chloro-4-metyloanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	0	0	10	10	10
4-metoksyanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	—	0	10	10	10
4-etoksyanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	—	0	10	10	10
4-bromoanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	0	0	10	10	10
4-chloroanilid kwasu α -chloroizomasłowego	0	0	10	10	10
4-bromoanilid kwasu α -chloroizomasłowego	0	0	4	10	10
4-metoksyanilid kwasu α -chloroizomasłowego	0	0	10	10	10
4-etoksyanilid kwasu α -chloroizomasłowego	0	0	6	10	10
3,4-dwuchloroanilid kwasu α -chloroizomasłowego	0	0	10	10	10
4-chloroanilid kwasu α -bromoizomasłowego	0	0	10	10	10
4-bromoanilid kwasu α -bromoizomasłowego	0	0	10	10	10
4-metoksyanilid kwasu α -bromoizomasłowego	0	0	10	10	10
4-etoksyanilid kwasu α -bromoizomasłowego	0	0	10	10	10
3,4-dwuchloroanilid kwasu α -bromoizomasłowego	6	0	10	10	10
4-chloroanilid kwasu α -bromo- α -metylo-masłowego	0	0	9	10	10
3,4-dwuchloroanilid kwasu α -bromo- α -metylo-masłowego	0	0	10	10	10

Składnik czynny	Kukurydza	Pszenica	<i>Sinapis arvensis</i>	<i>Stellaria media</i>	<i>Galinsoga parviflora</i>
3-chloro-4-metyloanilid kwasu α -bromo- α -metylomasłowego	0	0	9	10	10
4-etoksyanilid kwasu α -bromo- α -metylomasłowego	0	0	10	10	10
4-bromoanilid kwasu α -bromo- α -metylomasłowego	0	0	10	10	9
4-metoksyanilid kwasu α -bromo- α -metylomasłowego	0	0	10	10	10

Przykład X. Niżej podane związki w postaci wodnej emulsji rozpryskiwano przy malejącym stężeniu składnika czynnego na rośliny uprawne i chwasty. Do rozpryskiwania stosowano rozpylacz logarytmiczny, to jest aparat, który umożliwia ustalenie minimalnych ilości czynnego składnika, niezbędnych do zniszczenia różnych roślin. Początkowo stężenie wynosiło 5 kg czynnego składnika na hektar. Preparat stopniowo rozcieńczano

aż do $1/25$ stężenia początkowo tak, że pod koniec próby stosowano 0,2 kg czynnego składnika na hektar. Okazało się, że kukurydza i marchew znosiły stężenie wyższe nawet od początkowego, podczas gdy chwasty występujące w tych kulturach niszczone były przy stężeniu znacznie mniejszym. W poniższej tabelicy podane są w kg/ha ilości czynnego składnika chwastobójczego, niezbędne do całkowitego zniszczenia roślin, ustalone opisaną wyżej metodą.

Składnik czynny	Kukurydza	Marchew	Groch	<i>Sinapis arvensis</i>	<i>Chenopodium album</i>	<i>Polygonum lapathifolium</i>	<i>Galinsoga parviflora</i>
3-chloroanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	>5	>5	>5	0,8	0,8	1,3	1,4
4-chloroanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	>5	>5	>5	0,5	0,7	1,3	0,6
3,4-dwuchloroanilid kwasu α -bromo- α -metylowalerianowego	>5	>5	2,0	0,2	0,5	0,3	0,5

Przykład XI. Na plantacji kukurydzy, pszenicy, marchwi i grochu rozpylano wodną emulsję 3,4-dwuchloroanilidu kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego, stosując rozpylacz logarytmiczny. Stężenie początkowe wynosiło 5 kg czynnego składnika na hektar, a stężenie końcowe 0,2 kg/ha. Wśród roślin uprawnych występowały następujące chwasty: *Senecio vulgaris*, *Chenopodium album*, *Lamium amplexicaule*, *Thlaspi arvense*, *Papaver ssp* oraz *Urtica*

urens. W poniższej tabelicy podano ilości czynnego składnika, niezbędne do całkowitego zniszczenia wymienionych roślin. Jak widać z tabelicy, przy użytym stężeniu środka chwastobójczego rośliny uprawne nie poniosły szkód, podczas gdy dla zniszczenia prawie wszystkich wymienionych chwastów wystarczyło stężenie poniżej 0,2 kg czynnego składnika na hektar.

Składnik czynny	Pszenica	Kukurydza	Marchew	Groch	<i>Senecio vulg.</i>	<i>Chenopodium album</i>	<i>Lamium ampl.</i>	<i>Thlaspi arv.</i>	<i>Papaver ssp</i>	<i>Urtica urens</i>
3,4-dwuchloroanilid kwasu α -chloro- α -metylowalerianowego	>5	>5	>5	>5	0,6	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że zawiera co najmniej jeden chlorowcoanilid o ogólnym wzorze podanym na rysunku, w którym R^1 oznacza niższy alkil, R^2 oznacza chlorowiec, a R^3 i R^4 oznaczają jednakowe lub różne atomy względnie grupy, jak wodór, chlorowiec, niższy alkil, niższą grupę alkoksy, trójfluorometyl lub grupę nitrową.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym R^1 oznacza niższy alkil o prostym łańcuchu, najkorzystniej rodnik n-propylowy, R^2 oznacza chlor lub brom, R^3 oznacza chlorowiec, najkorzystniej chlor, względnie rodnik metylowy, zaś R^4 oznacza wodór lub chlor, przy czym co najmniej R^3 lub R^4 oznacza chlorowiec.

