



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

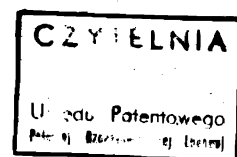
Zgłoszono: 81 12 23 (P. 234 418)

Pierwszeństwo: 80 12 23 dla zastrz. 2 i 4
81 04 08 dla zastrz. 1
Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 82 08 02

Opis patentowy opublikowano: 1987 04 30

Int. Cl.³ A01N 43/54
C07D 239/26
C07D 239/28
C07D 239/30



Twórca wynalazku _____

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

**Środek ochrony roślin uprawnych przed fitotoksycznym
działaniem środków chwastobójczych oraz sposób wytwarzania
fenylopirymidyn**

1

Przedmiotem wynalazku jest środek ochrony roślin uprawnych przed fitotoksycznym działaniem środków chwastobójczych, zawierający odpowiedni nośnik, oraz sposób wytwarzania biologicznie czynnych fenylopirymidyn.

Te biologicznie czynne fenylopirymidyny są objęte ogólnym wzorem 1, w którym n oznacza liczbę 1—5, R oznacza atom wodoru, atom chlorowca, grupę nitrową, grupę cyjanową, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, grupę chlorowcoalkilową o 1—4 atomach węgla, grupę cyjanoalkilową o 1—4 atomach węgla, grupę hydroksylową, n grup alkoksylowych o 1—4 atomach węgla, grupę chlorowcoalkoksylową o 1—4 atomach węgla, grupę chlorowcoalkoksylalkilową o 2—8 atomach węgla, rodnik alkenylowy o 2—4 atomach węgla, grupę chlorowcoalkenylową o 2—4 atomach węgla, grupę alkenyloksylową o 2—4 atomach węgla, rodnik alkinyloksylowy o 2—4 atomach węgla, grupę merkaptto, grupę alkilolio o 1—4 atomach węgla, grupę karboksylową, grupę alkilokarbonylową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę alkoksylkarbonylową o 1—4 atomach węgla w części alkoksylowej, grupę alkenylokarbonylową o 2—4 atomach węgla w części alkenylowej, grupę alkinylokarbonylową o 2—4 atomach węgla w części alkinylowej, grupę alkilokarbonyloalkilową o 1—4 atomach węgla w każdej części alkilowej, grupę alkilokarbonyloksylową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę alkiloaminokarbonylową o

2

1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę dwu-alkiloaminokarbonylową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę aminową, grupę alkiloaminową o 1—4 atomach węgla, grupę dwualkiloaminową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę acetyloaminową, grupę chloroacetyloaminową, grupę metyloureidową, grupę dwumetyloureidową, grupę sulfonylową, grupę alkilosulfonylową, grupę sulfamoiłową, grupę alkilosulfamoiłową o 1—4 atomach węgla, dwualkilosulfamoiłową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę alkoksylkarbonylosulfamoiłową o 1—4 atomach węgla w części alkoksylowej, grupę dwualkoksylfosfonylometyloową o 1—4 atomach węgla w części alkoksylowej R₁ i R₃ niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, atom chlorowca, rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, grupę cyjanową, grupę hydroksylową, grupę alkoksylową o 1—6 atomach węgla, grupę alkoksylalkilową o 2—8 atomach węgla, rodnik fenyłowy, grupę fenoksylową, grupę alkoksylkarbonyloksylową o 1—4 atomach węgla w części alkoksylowej, grupę aminową, grupę alkiloaminową o 1—4 atomach węgla, grupę dwualkiloaminową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę morfolinową, grupę merkaptto, a R₂ oznacza atom wodoru, atom chlorowca, rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, grupę chlorowcoalkilową o 1—6 atomach węgla lub rodnik fenyłowy.

Definicja samego rodnika alkilowego lub części alkilowej podstawnika obejmuje rozgałęzione lub

nierozgałęzione grupy alkilowe, zawierające podaną ilość atomów węgla. Są nimi np. rodniki metylowy, etylowy, propylowy, izopropylowy, butylowy, izobutylowy, II-rz.-butylowy, III-rz.-butylowy, oraz wyższe homologi, takie jak rodniki amylov, izoamylov, heksylov, heptylov, oktylov, włącznie z ich izomerami. Odpowiednio rodniki alkenylov i alkinylowe mogą być prostolanicowe lub rozgałęzione. Rodnikami cykloalkilowymi są rodniki cyklopropylowy, cyklobutylowy, cyklopentylowy i cykloheksylowy.

Fenylpirymidyny o wzorze 1 znakomicie nadają się do ochrony roślin uprawnych, takich jak proso uprawne, ryż, kukurydza, gatunki zbóż (pszenica, żyto, jęczmień, owies), bawełna, burak cukrowy, trzcina cukrowa, soja itd., przed atakiem agresywnych względem roślin chemikaliów agrarnych, zwłaszcza środków chwastobójczych z rozmaitych klas substancji, takich jak triazyny, pochodne fenylomocznika, karbaminiany, tiolokarbaminiany, chloroacetanilidy, estry kwasu chlorocefenoksyoctowego, podstawione estry kwasu fenoksyfenoksyoctowego i -propionowego, podstawione estry kwasu pyrydynoksyfenoksyoctowego i -propionowego, pochodne kwasu benzoowego itd., jeśli te środki chwastobójcze działają nieselektywnie lub niedostatecznie selektywnie, czyli obok zwalczanych chwastów uszkadzają w mniejszym lub większym stopniu również rośliny uprawne.

Korzystnymi są fenylpirymidyny o wzorze 1a, w którym R oznacza atom wodoru lub rodniki metylowy, R₁ oznacza atom wodoru, atom chlorowca, rodniki alkilowy o 1-6 atomach węgla, grupę hydroksylową, grupę alkoksyłową o 1-6 atomach węgla, grupę alkoksyalkilową o 2-8 atomach węgla, rodniki fenylov, grupę fenoksyłową, grupę alkoksykarbonyloksylową o 1-4 atomach węgla w części alkoksylowej, grupę aminową, grupę alkiloaminową o 1-4 atomach węgla, grupę diualkiloaminową o 1-4 atomach węgla, grupę morfolinową lub grupę merkaptu, R₂ oznacza atom wodoru, atom chlorowca, rodniki alkilowy o 1-6 atomach węgla lub rodniki fenylov, a R₃ oznacza atom chlorowca, grupę hydroksylową, grupę alkoksyłową o 1-6 atomach węgla, grupę alkoksyalkilową o 2-8 atomach węgla, grupę fenoksyłową lub grupę merkaptu.

Szczególnie odpowiednimi odtrutkami okazały się fenylpirymidyny o wzorze 1b, w którym n, R, R₁ i R₃ mają znaczenie podane przy omawianiu wzoru 1. Spośród nich natomiast działają najskuteczniej te związki, w których R₁ i R₃ oznaczają atomy chlorowca, zwłaszcza atomy chloru lub bromu, i w których R znajduje się w położeniu -meta lub -para względem pierścienia pirymidynowego, a w szczególności takie związki, jak: 2-fenyl-4,6-dwuchloropirymidyna, 2-fenyl-4,6-dwubromopirymidyna, 2-(p-tolilo)-4,6-dwuchloropirymidyna, 2-(p-tolilo)-4,6-dwubromopirymidyna, 2-(4-chlorofenyl)-4,6-dwuchloropirymidyna i 2-(4-metoksyfenyl)-4,6-dwuchloropirymidyna.

Jako odtrutkę czyli antidotum proponowano już rozmaite substancje, które są zdolne do specyficznego przeciwdziałania uszkadzającemu działaniu

środka chwastobójczego na rośliny uprawne, tj. do ochrony roślin uprawnych, bez wywierania przy tym zauważalnego wpływu na działanie chwastobójcze względem zwalczanych chwastów. Można taką odtrutkę, zwaną też środkiem zabezpieczającym, zależnie od jej właściwości stosować do wstępnego traktowania materiału siewnego roślin uprawnych (zaprawianie nasion lub sadzonek) lub przed wysianiem w orce siewnej lub stosować w postaci mieszaniny zbiornikowej razem ze środkiem chwastobójczym przed lub po wejściu roślin.

I tak opis patentowy Wielkiej Brytanii nr 1 277 557 omawia traktowanie nasion lub pędów pszenicy i proso pewnymi estrami kwasu oksamowego i amidami przed zaatakowaniem przez N-metoksymetylo-2,6'-diuetylochloacetanilin (A-lachlor). W innych pozycjach literaturowych (opis patentowy Republiki Federalnej Niemiec DOS nr 1 952 910, opis patentowy Republiki Federalnej Niemiec DOS nr 2 245 471 i francuski opis patentowy FR-PS nr 2 021 611) proponuje się odtrutkę do traktowania nasion zbóż, kukurydzy i ryżu w celu ochrony przed atakiem chwastobójczych tiolokarbaminianów. W opisie patentowym Republiki Federalnej Niemiec nr 1 576 676 i w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 131 509 proponuje się hydroksy-aminoacetanilidy i hydantoiny do ochrony nasion zbóż przed karbaminianami, takimi jak IPC, CIIPC, itd. W miarę dalszego rozwoju uznaje się te wszystkie preparaty za niewystarczająco skuteczne.

Nieoczekiwanie fenylpirymidyny o wzorze 1 wykazują właściwość ochrony roślin uprawnych przed atakiem agresywnych względem roślin chemikaliów agrarnych, zwłaszcza przed atakiem środków chwastobójczych z najrozmaitszych klas substancji, takich jak chloroacetanilidy, chloroacetamid, karbaminiany i tiokarbaminiany, etery dwufenylov i etery nitrodwufenylov, pochodne kwasu benzoowego, triazyny i triazyny, fenylomoczniki, nitroaniliny, oksadiazolony, pochodne pyrydyloksyfenoksylov, fosforany i pirazole, jeżeli te środki chwastobójcze nie są tolerowane lub są w niedostatecznym stopniu tolerowane przez rośliny uprawne.

Fenylpirymidyny o wzorze 1 korzystnie chronią rośliny przed działaniem środków chwastobójczych z klasy: chloroacetanilidów, chloroacetamidów, tiokarbaminianów i fosforanów. Taką odtrutkę czyli antidotum o wzorze 1 można zależnie od celu przeznaczenia stosować do wstępnego traktowania materiału siewnego roślin uprawnych (zaprawianie nasion lub sadzonek) albo wprowadzać do gleby przed lub po wysianiu, albo aplikować osobno lub razem ze środkiem chwastobójczym przed lub po wejściu roślin. Traktowanie roślin lub materiału siewnego odtrutką może zatem następować zasadniczo niezależnie od momentu zaaplikowania chemikaliów fitotoksycznych. Można je również przeprowadzać równocześnie (mieszanie w zbiorniku). Traktowanie przed wejściem obejmuje zarówno traktowanie powierzchni uprawy roli przed wysianiem (ppi = przed wprowadze-

niem roślin) jak i traktowanie zasianych ale jeszcze nie zarośniętych powierzchni uprawy roli.

Dawki odtrutki w stosunku do środka chwastobójczego zależą w znacznej mierze od sposobu stosowania. Jeśli podejmuje się obróbkę pola, to ilości albo w postaci mieszaniny zbiornikowej albo w przypadku odrębnego aplikowania środka chwastobójczego i odtrutki utrzymuje się z reguły w stosunku od 1:100 do 10:1, korzystnie jednak w stosunku od 1:5 do 8:1, zwłaszcza w stosunku 1:1.

W przypadku zaprawiania nasion i podobnie ukierunkowanych zabiegów ochrony niezbędne są jednakże daleko mniejsze ilości odtrutki w porównaniu z np. później na 1 ha powierzchni uprawy roli stosowanymi ilościami środka chwastobójczego. W przypadku zaprawiania nasion zwykle potrzeba 0,1–10 g odtrutki na 1 kg nasion, korzystnie 1–2 g odtrutki na 1 kg nasion. Jeśli odtrutka ma być aplikowana na krótko przed wysianiem po pęcznieniu nasion, to stosuje się np. roztwory odtrutki, zawierające tę substancję czynną w stężeniu 1–10000 ppm, korzystnie 100–1000 ppm. Z reguły zabiegi zabezpieczające, takie jak zaprawianie nasion odtrutką o wzorze 1, i możliwie późniejsza obróbka pola chemikaliami agrarnymi następują w duży odstępie czasu. Wstępnie traktowany materiał siewny i sadzonkowy może w rolnictwie, ogrodnictwie i leśnictwie później zetknąć się z różnymi chemikaliami.

Środek ochrony roślin zatem zawiera według wynalazku jako substancję czynną odtrutkę o wzorze 1 razem ze znanymi nośnikami. Taki środek można ewentualnie dodatkowo zmieszać z chemikaliami agrarnymi, przed których działaniem trzeba chronić rośliny, np. ze środkiem chwastobójczym.

Jako rośliny uprawne należy rozumieć wszystkie te rośliny, które produkują substancję plonową w dowolnej postaci (nasiona, korzenie, łodygi, kłoby, liście, kwiaty, substancje treściowe, takie jak oleje, cukry, skrobie, białko, itd.), i w tym celu są uprawiane i chronione. Do roślin takich należą np. wszystkie gatunki zbóż, pszenica, żyto, jęczmień, owies, a obok nich przede wszystkim ryż, proso uprawne, kukurydza, a także bawełna, buraki cukrowe, trzcina cukrowa, soja, fasola, groch. Odtrutkę należy stosować wszędzie tam, gdzie rośliny uprawne należy chronić przed fitotoksycznością chemikaliów.

Do środków chwastobójczych, przed których działaniem należy chronić rośliny uprawne, zaliczają się np. następujące związki:

chloroacetanilidy: 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-/2"-propyloksyetylo/-acetanilid („Propalochlor”), 2-chloro-6'-etylo-N-/2"-metoksy-1"-metyloetylo/-aceto-o-toluidyd („Metolachlor”), 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-/butoksymetylo/-acetanilid („Butachlor”), 2-chloro-6'-etylo-N-/etoksymetylo/-aceto-o-toluidyd („Acetochlor”), 2-chloro-6'-etylo-N-/2"-propyloksy-1"-metyloetylo/-aceto-o-toluidyd, 2-chloro-2',6'-dwumetylo-N-/2"-metoksy-1"-metyloetylo/-acetanilid („Dimethachlor”), 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-/pirazolilo-1-metylo/-acetanilid, 2-chloro-6'-etylo-N-/pirazolilo-1-metylo/-aceto-o-toluidyd, 2-chloro-6'-etylo-N-/3,5-dwumetylopirazolilo-1-metylo/-aceto-o-tolui-

d, 2-chloro-6'-etylo-N-/2"-butoksy-1"-metyloetylo/-aceto-o-toluidyd („Metazolochlor”), 2-chloro-6'-etylo-N-/2"-butoksylo-1"-metyloetylo/-aceto-o-toluidyd, 2-chloro-2'-trójmetylosililo-N-/butoksymetylo/-acetanilid, 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-/metoksymetylo/-acetanilid („Alachlor”) i 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-/etoksykarbonylometylo/-acetanilid; chloroacetamidy: N-[1-izopropyl-2-metylopropen-1-yl-1]-N-/2'-metoksyetylo/-chloroacetamid; karbaminiany i tiokarbaminiany: N-(3',4'-dwuchlorofenyl)-propioanilid („Propanil”), dwuetylotiokarbaminian S-4-chlorobenzylowy („Thiobencarb”), N,N-sześciometylenotiokarbaminian S-etylowy („Mollinate”), dwupropylotiokarbaminian S-etylowy („EPTC”), N,N-dwu-II-rz.-butylotiokarbaminian S-benzylowy („Drepamon”), dwuizopropylotiokarbaminian S-2,3-dwuchloroallilowy i dwuizopropylotiokarbaminian S-2,3,3-trójchloroallilowy („Di i Tri-allate”), 1-propylotiokarbonylo/-dekahydrochinalidyna, dwuetylotiokarbaminian S-4-benzylowy oraz odpowiednie sulfinylokarbaminiany; etery dwufenylowe i nitrofenylowe: eter 2,4-dwuchlorofenylowo-4'-nitrofenylowy („Nitrofen”), 2-chloro-1-(3'-etoksy-4'-nitrofenoksy)-4-trójfluorometylobenzen („Oxyfluorofen”), eter 2',4'-dwuchlorofenylowo-3-metoksy-4-nitrofenylowy („Chloromethioxy”), 2-[4'-(2',4'-dwuchlorofenoksy)-fenoksy]-propionian metylowy, N-(2'-metoksyetylo)-2-[5'-chloro-4'-trójfluorometylofenoksy]-fenoksy]-propionamid; pochodne kwasu benzoowego: 5-(2',4'-dwuchlorofenoksy)-2-nitrobenzoesan metylowy („Bifenox”), kwas 5-(2'-chloro-4'-trójfluorometylofenoksy)-2-nitrobenzoowy („Acifluorfen”), 2,6-dwuchlorobenzonitryl („Dichlobenil”); triazyny i triazynony: 2,4-bis-(izopropylamino)-6-metylotio-1,3,5-triazyna („Prometryn”), 2,4-bis-(etyloamino)-6-metylotio-1,3,5-triazyna („Simetryn”), 2-(1',2'-dwumetylopropylamino)-4-etyloamino-6-metylotio-1,3,5-triazyna („Dimethametryn”), 4-amino-6-III-rz.-butylo-4,5-dihydro-3-metylotio-1,2,4-triazynon-5 („Metribuzin”); fenylomoczniki: N-/3'-izopropylfenyl/-N',N'-dwumetylomocznik („Isoproturon”), N-/3',4'-dwumetylobenzyl/-N'-4-tolilomocznik („Dimuron”), N-/3'-chloro-4'-izopropylfenyl/-N',N'-3-metylopięciometylenylo-1,5/-mocznik; nitroanilina: 2,6-dwunitro-N,N-dwupropyl-4-trójfluoroanilina („Trifluralin”), N-/1'-etylopropyl/-2,6-dwunitro-3,4-ksylidyna („Peadimethalin”); oksadiazolony: 5-III-rz.-butylo-3-/2',4'-dwuchloro-5'-izopropoksyfenyl/-1,3,4-oksadiazolon-2 („Oxadiazon”); pochodne pirydyloksyfenoksyloxy: 2-[4'-(3",5"-dwuchloropirydyloksy-2")-fenoksy]-propionian 2-propylnyowy; fosforany: dwutiofosforan S-2-metylopiperidyno-karbonylometylo-0,0-dwupropylowy („Piperophos”), oraz pirazole: 1,3-dwumetylo-4-(2',4'-dwuchlorobenzoylo)-5-(4'-tolilosulfonyloksy)-pirazol. Jako odtrutka działająca fenylopirymidynę o wzorze 1 można wedle wyboru stosować przed lub po zaaplikowaniu chemikaliów agrarnych lub równocześnie z chemikaliami agrarnymi.

[Wiele ze stanowiących odtrutkę fenylopirymidyn

jest nowych, a niektóre są związkami znanymi. Fenylpirymidyny wykorzystuje się jako związek pośredni do wytwarzania barwników, porównaj brytyjski opis patentowy GB-PS nr 1502912 lub opublikowane europejskie zgłoszenia patentowe nr 20 298 i 31 796. Dotyczy to ich również jako związków pośrednich do otrzymywania związków farmakologicznie czynnych, patrz J. Med. Chem. 1978 (21), strony 123—126 lub w literaturze chemicznej: Bull. Soc. Chem. Jap. 44 /8/, strony 2182—5 /1971/.

Fenylpirymidyny o wzorze 1 można wytwarzać analogicznie do znanej drogi syntezy. Pierścień 2-fenylpirymidyny wytwarza się np. drogą kondensacji fenyloamidyny z pochodną kwasu malonowego.

2-fenylpirymidyny o wzorze 1 wytwarza się sposobem, polegającym według wynalazku na tym, że w alkoholowym roztworze w obecności równomolowej ilości alkanolanu metalu alkalicznego w temperaturze od pokojowej do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej fenyloamidyny o wzorze 2, w którym R i n mają znaczenie podane przy omawianiu wzoru 1, poddaje się według schematu 1 kondensacji z malonianem dwualkilowym o wzorze 3, w którym R₂ ma znaczenie podane przy omawianiu wzoru 1, i następnie w środowisku rozpuszczalnika organicznego w temperaturze od 0°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej w otrzymanej 2-fenyl-4,6-dwuhydroksypirymidynie o wzorze 4, w którym R, R₂ i n mają wyżej podane znaczenie, ewentualnie wymienia się za pomocą środka chlorowcającego, takiego jak tlenochlorek fosforu, tlenobromek fosforu, chlorek siarczyny, bromosukcynimid, itd., grupy hydroksylowe na atomy chlorowca, zaś atomy te ewentualnie wymienia się na dalsze grupy R₁ i/lub R₃.

Jeśli R₂ oznacza atom wodoru, to wodór ten można wymienić np. działając chlorem lub bromem w środowisku polarnego rozpuszczalnika, takiego jak kwas octowy lodowaty.

Atomy chlorowca w położeniach -4, -5 i -6 pierścienia pirymidyny można zaś wymienić w znany sposób na grupy alkoholu, merkaptanu lub amin, porównaj np. J. Chem. Soc. 1965, strony 5467—5473, J. Prakt. Chem. 312 /1970/, strony 494—506, J. chem. Soc. Perkin Trans 1 1977, strony 2285—6.

Fenylpirymidyny o wzorze 5, w których R₁ ma oznaczać rodnik alkilowy lub fenyłowy, otrzymuje się np. na drodze kondensacji fenyloamidyny z e-strem alkilowym kwasu acetoctowego według schematu 2. Również w tym przypadku można grupę —OH następnie wymienić w znany sposób na atom chlorowca, a ten dalej można wymienić na grupę alkoholu, tiolu lub aminy.

Nadto można wytwarzać np. 2-fenyl-4,6-dwuchloropirymidynę i 2-fenyl-4-chloro-6-hydroksypirymidynę na drodze reakcji chlorku chlorobenzylidenokarbamolu z alifatycznym nitylem w obecności chlorowodoru według schematu 3, porównaj Bull. Soc. Chem. Japan 44 /1971/, strony 2182—2185.

2-fenyl-4,6-dwuchloropirymidynę można otrzymywać np. zgodnie z Ang. Chemie 89 /1977/, stro-

ny 816—817, drogą kondensacji N-fenylocyjanamidu i N,N-dwualkiloamidu w środowisku POCl₃ w temperaturze 100°C według schematu 4, w którym R, R₂ i n mają znaczenie podane przy omawianiu wzoru 1.

Synteza takich związków lub wymiana rodników R₁, R₂ i R₃ na inne w ramach definicji podanych podstawników są jako takie znanymi operacjami. Wytwarzanie tych związków wynika z przykładów lub z literatury fachowej, np. z „The Chemistry of Heterocyclic compounds” 16 Interscience Publishers, New York 1962, strony 119 i następnne.

Związki o wzorze 1 można stosować same lub razem z antagonistowanymi substancjami czynnymi. Związki o wzorze 1 stosuje się przy tym w postaci niezmienionej lub korzystnie razem z tradycyjnymi w technice preparacyjnej substancjami pomocniczymi, dlatego też przetwarza się je w znany sposób np. do postaci koncentratów emulsyjnych, roztworów bezpośrednio zdalnych do rozpylania mgławicowego lub nadających się do rozcieńczania, rozcieńczonych emulsji, proszków zwilżalnych, rozpuszczalnych proszków, środków do opylania, granulatów, a także mikrokapsulek w np. tworzywach polimerycznych. Sposoby stosowania, takie jak opryskiwanie, opryskiwanie mgławicowe, opylanie, rozsiewanie lub polewanie, podobnie jak rodzaj środka, dobiera się odpowiednio do zamierzonego celu i danych warunków.

Preparaty, tj. środki zawierające substancję czynną o wzorze 1 i ewentualnie stałą lub ciekłą substancję pomocniczą, mieszaniny lub kompozycje sporządza się w znany sposób, np. drogą starannego zmieszania i/lub zmielenia substancji czynnej ze środkami rozrzedzającymi, takimi jak rozpuszczalniki, stałe nośniki, i ewentualnie związki powierzchniowo czynne /tensydy/.

Jako rozpuszczalniki wchodzi w rachubę: aromatyczne węglowodory, korzystnie frakcje o 8—12 atomach węgla, takie jak mieszaniny ksyleny lub podstawione naftaleny, estry kwasu ftalowego, takie jak ftalan dwubutyłowy lub dwuoktyłowy, alifatyczne węglowodory, takie jak cykloheksan, lub parafiny, alkohole i glikole oraz ich etery i estry, takie jak etanol, glikol etylenowy, eter jednometyłowy lub etylowy glikolu etylenowego, ketony, takie jak cykloheksanon, silnie polarne rozpuszczalniki, takie jak N-metylo-2-pirolidon, sulfotlenek dwumetyłowy lub dwumetyloformamid, oraz ewentualnie epoksydowane oleje roślinne, takie jak epoksydowany olej kokosowy lub sojowy, lub woda.

Jako stałe nośniki, np. dla środków do opylania i proszków dyspergowalnych, stosuje się z reguły mączki z naturalnych skał, takich jak kalcyt, talk, kaolin, montmorylonit lub atapulgut. W celu polepszenia właściwości fizycznych można też dodawać wysokodispersyjną krzemionkę lub wysokodispersyjne polimery nasiąkliwe. Jako ziarniste, adsorpcyjne nośniki granulatów wchodzi w rachubę odmiany porowate, takie jak pumeks, kruszona cegła, sepiolit lub bentonit, a jako niesorpcyjne materiały nośnikowe wchodzi w rachubę np. kalcyt lub piasek. Ponadto można stosować liczne

wstępnie zgranulowane materiały nieorganiczne lub organiczne, takie jak zwłaszcza dolomit lub rozdrobnione pozostałości roślinne.

W zależności od przetwarzanej do postaci preparatu substancji czynnej o wzorze 1 jako związki powierzchniowo czynne wchodzi w rachubę niejonowe, kationowe i/lub anionowe substancje powierzchniowo czynne o dobrych właściwościach emulgujących, dyspergujących i zwilżających. Pod pojęciem tensydów należy rozumieć także mieszaniny substancji powierzchniowo czynnych.

Odpowiednimi anionowymi substancjami powierzchniowo czynnymi mogą być zarówno tzw. mydła rozpuszczalne w wodzie jak i rozpuszczalne w wodzie syntetyczne związki powierzchniowo czynne.

Jako mydła nadają się sole metalu alkalicznego, sole metalu ziem alkalicznych lub ewentualnie podstawione sole amoniowe wyższych kwasów tłuszczowych o 10–22 atomach węgla, takie jak sole sodowe lub potasowe kwasu oleinowego lub stearynowego, lub mieszanin naturalnych kwasów tłuszczowych, które można uzyskać np. z oleju kokosowego lub talowego. Nadto należy wspomnieć sole metylotauryny z kwasem tłuszczowym.

Częściej jednak stosuje się tzw. syntetyczne substancje powierzchniowo czynne, zwłaszcza sulfonian-y tłuszczowe, siarczany tłuszczowe, sulfonowane pochodne benzimidazolu lub alkiloarylosulfoniany.

Te sulfonian-y lub siarczany tłuszczów występują z reguły w postaci soli metalu alkalicznego, soli metalu ziem alkalicznych lub ewentualnie podstawionych soli amoniowych i wykazują rodniki alkilowy o 8–22 atomach węgla, przy czym alkil również obejmuje część alkilową rodników alkilowych, np. sól sodowa kwasu ligninosulfonowego, estru dodecylosiarkowego lub mieszaniny siarczanów alkoholi tłuszczowych, wytworzonych z naturalnych kwasów tłuszczowych. Do tego należą też sole estrów kwasu siarkowego i kwasów sulfonowych z adduktami alkohol tłuszczowy-tlenek etylenu. Sulfonowane pochodne benzimidazolu zawierają korzystnie 2 grupy kwasu sulfonowego i rodniki kwasu tłuszczowego o 8–22 atomach węgla. Alkiloarylosulfonianami są np. sole sodowe, wapniowe, lub trójetanolaminowe kwasu dodecylobenzenosulfonowego, dwubutylonaftalenosulfonowego lub produktu kondensacji formaldehydu z kwasem naftalenosulfonowym. W rachubę wchodzi też odpowiednie fosforany, takie jak sole estru kwasu fosforowego z adduktem p-nonylofenolu i 4–14 moli tlenu etylenu.

Jako niejonowe substancje powierzchniowo czynne wchodzi w rachubę przede wszystkim pochodne eterów glikolu polietylenowego i alifatycznego lub cykloalifatycznych alkoholi, pochodne nasyconych lub nienasyconych kwasów tłuszczowych i alkilofenoli, które mogą zawierać 3–30 grup glikol-eterowych i 8–20 atomów węgla w alifatycznym rodniku węglowodorowym a 6–18 atomów węgla w rodniku alkilowym alkilofenolu.

Dalszymi odpowiednimi niejonowymi substancjami powierzchniowo czynnymi są rozpuszczalne w wodzie, 20–250 grup eteru glikolu etylenowego i 10–100 grup eteru glikolu propylenowego zawierające polioksyetylenowe addukty glikolu polipro-

pylenowego, glikolu etylenodwuaminopolipropylenowego i glikolu alkilopolipropylenowego o 1–10 atomach węgla w łańcuchu alkilowym. Omawiane związki zawierają zwykle 1–5 jednostek glikolu etylenowego na 1 jednostkę glikolu propylenowego.

Jako przykłady niejonowych substancji powierzchniowo czynnych należy wspomnieć nonylofenolopolioksyetanole, eter glikolu polietylenowego z olejem rycynowym, addukty polipropylenoksy-polietylenoksyłowe, trójbutylofenoksy-polioksyetanol, glikol polietylenowy i oktylofenoksy-polioksyetanol. Nadto w rachubę wchodzi również kwasy tłuszczowe polioksyetylenosorbitanu /bezwodnika/, takie jak trójoleinian polioksyetylenosorbitanu.

W przypadku kationowych substancji powierzchniowo czynnych chodzi przede wszystkim o czwartorzędowe sole amoniowe, które jako podstawniki azotu zawierają co najmniej jeden rodnik alkilowy o 8–22 atomach węgla, a jako dalsze podstawniki wykazują niższe, ewentualnie chlorowcowane grupy alkilowe, benzylowe lub niższe grupy hydroksyalkilowe. Sole te występują korzystnie w postaci halogenków, metylosiarczanów lub etylosiarczanów, np. chlorek stearylotrójmetyloamoniowy lub bromek benzylodwu/2-chloroetylo/-etyloamoniowy.

Substancje powierzchniowo czynne, tradycyjnie stosowane w technice sporządzania preparatów, są m. in. opisane w następujących publikacjach: „Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual” MC Publishing Corp., Rignwood, New Jersey, 1979; Sisely i Wood, „Encyclopedia of Surface Active Agents”, Chemical Publishing Co., Inc. New York, 1964.

Preparaty pestycydowe zawierają z reguły 0,1–99%, zwłaszcza 0,1–95% substancji czynnej o wzorze 1, 1–99% stałej lub ciekłej substancji pomocniczej i 0–25%, zwłaszcza 0,1–25%, substancji powierzchniowo czynnej.

Podczas gdy produkty handlowe są korzystniejsze w postaci środków stężonych, to ostateczny użytkownik stosuje z reguły środki rozcieńczone.

Dla uzyskania efektów specjalnych środki te mogą zawierać także dalsze substancje dodatkowe, takie jak stabilizatory, środki odpieniające, regulatory lepkości, środki wiążące, środki polepszające przyczepność, oraz nawozy lub inne substancje czynne.

W podanych niżej przykładach temperaturę podano w stopniach Celsjusza, zaś procenty i części oznaczają procenty i części wagowe. Przykłady wytwarzania:

Przykład I. 2-p-tolilo-4,6-bis-izopropylksoypirymidyna o wzorze 6, czyli związek nr 10.

a/ 21,16 g sodu rozpuszcza się w bezwodnym izopropanolu. Do powstałego roztworu wprowadza się następnie w temperaturze 60–65°C w ciągu 15 minut 95,64 g 4,6-dwuchloro-2-p-tolilopirymidyny. Mieszaninę tę ogrzewa się następnie do temperatury wrzenia i w celu zakończenia reakcji nadal ogrzewa się jeszcze w ciągu 4 godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Nadmiar izopropanolu oddestylowuje się następnie, a otrzymany jako pozostałość olej rozpuszcza się w chlo-

roformie. Warstwę chloroformową przemywa się wodą, suszy nad siarczanem sodowym, sączy, a rozpuszczalnik oddestylowuje się. Otrzymuje się w ten sposób 112 g 2-p-tolilo-4,6-bis-izopropylotksypirymidyny w postaci żółtawo zabarwionego oleju, który w celu oczyszczenia destyluje się w wysokiej próżni, otrzymując substancję o temperaturze wrzenia 123°C pod ciśnieniem 5,332 Pa.

Jako substrat potrzebną 2-p-tolilo-4,6-dwuchloropirymidynę wytwarza się w podany niżej sposób.

/b/ Ze 102,3 g chlorowodoru p-toliloamidyny i 99,3 g malonianu dwuetylowego sporządza się zawiesinę w 520 ml bezwodnego etanolu. Energicznie mieszając i chłodząc dodaje się do zawiesiny 323,7 g 30% roztworu metanolanu sodowego. Następnie całość ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną i miesza w ciągu 4–5 godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika pozostałość rozpuszcza się w 1000 ml wody, ogrzewa do temperatury 80°C i ten nieco mętny roztwór sączy się przez warstwę kwasu krzemowego. Po ochlodzeniu zakwasza się za pomocą 15% kwasu solnego. Gruboziarnistą brzo-czkę krystaliczną odsącza się, przemywa wodą i suszy w temperaturze 100°C. Otrzymuje się 100–110 g 2-p-tolilo-4,6-dwuhydroksypirymidyny o temperaturze topnienia 314°C /z rozkładem/.

/c/ 72,6 g tego dwuhydroksy-związku ogrzewa się do temperatury wrzenia z 72,6 g N,N-dwumetyloaniliny i 363 g tlenochloru fosforu i miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po oddestylowaniu nadmiaru tlenochloru fosforu otrzymany jako pozostałość produkt traktuje się wodą z lodem w celu usunięcia jeszcze zaokludowanego tlenochloru fosforu, po czym traktuje wodą z drobno zmielonym lodem, odsącza, przemywa wodą z lodem i suszy w temperaturze 40–50°C pod próżnią. Otrzymuje się 85,9 g 2-p-tolilo-4,6-dwuchloropirymidyny o temperaturze topnienia 86–87°C.

Przykład II. 2-p-tolilo-4,6-bis-izopropylotksy-5-bromopirymidyna o wzorze 7, czyli związek nr 37.

111,7 g 4,6-dwuiizopropylotksy-2-p-tolilopirymidyny i 450 ml czterochloru węgla ogrzewa się do temperatury 70–75°C. Do powstałego roztworu dodaje się 0,5 g nadtlenu dwubenzolu, po czym w ciągu 45 minut dodaje się mieszaninę 1 g azoizobutyronitrylu i 70,8 g N-bromosukcynimidu. W celu zakończenia tej reakcji ogrzewa się całość jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Wytrącony sukcyrimid odsącza się następnie, a pozostały czterochlorek węgla oddestylowuje się. Otrzymuje się 141 g produktu tytułowego, który w celu oczyszczenia traktowany metanolem wykazuje temperaturę topnienia 74–75°C.

Przykład III. 2-p-tolilo-4,6-dwumetoksypirymidyna o wzorze 8, czyli związek nr 31.

156,1 g 30,5% roztworu metanolanu sodowego miesza się z 700 ml bezwodnego metanolu. Do tego roztworu w ciągu 10 minut lekko chłodząc wprowadza się 95,64 g 2-p-tolilo-4,6-dwuchloropirymidyny. Następnie całość ogrzewa się do temperatury wrzenia pod chłodnicą zwrotną i w cią-

gu 4 godzin utrzymuje w stanie wrzenia. Po oddestylowaniu tego rozpuszczalnika otrzymany jako pozostałość produkt wprowadza się do 1000 ml wody. W celu usunięcia powstałego chlorku sodowego przemywa się dokładnie wodą. Następnie sączy, przemywa wodą i suszy na powietrzu. Otrzymuje się w ten sposób 90,4 g związku tytułowego o temperaturze topnienia 61–62°C.

Przykład IV. 2-p-chlorofenilo-4,6-dwuhydroksypirymidyna o wzorze 9, czyli związek nr 196.

Do zawiesiny 38,2 g chlorowodoru 4-chlorobenzylamidyny i 33,6 g malonianu dwuetylowego w 175 ml metanolu dodaje się w ciągu 10 minut 108 g 30% roztworu metanolanu sodowego w metanolu, po czym ogrzewa całość w ciągu 5 godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Następnie rozpuszczalnik oddestylowuje się w wyparce obrotowej, a pozostałość rozpuszcza się w 1000 ml gorącej wody i sączy. Przesącz zakwasza się do odczynu o wartości pH = 1, wytrącony osad odsącza się i suszy w temperaturze 80°C pod próżnią. Otrzymuje się 44 g 2-p-chlorofenilo-4,6-dwuhydroksypirymidyny o temperaturze topnienia 333°C /z rozkładem/.

Przykład V. 2-p-chlorofenilo-4,6-dwuchloropirymidyna o wzorze 10, czyli związek nr 53.

Do 22 ml N,N-dwumetyloaniliny wkrapla się w temperaturze pokojowej 50 ml tlenochloru fosforu /POCl₃/, po czym chłodząc tak, że temperatura pozostaje poniżej 40°C, dodaje się porcjami 22,3 g 2-p-chlorofenilo-4,6-dwuhydroksypirymidyny i miesza w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej, po czym ogrzewa się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin. Mieszaninę reakcyjną następnie zatęcza się w wyparce obrotowej, a pozostałość rozciera się z 500 ml wody. Produkt odsącza się na nucz, rozpuszcza w chlorku metylenu, traktuje ziemią bielącą, suszy i zatęcza. Pozostałość poddaje się krystalizacji, otrzymując 16,2 g 2-p-chlorofenilo-4,6-dwuchloropirymidyny o temperaturze topnienia 119–120°C. Próbką sublimowaną w temperaturze 80°C pod ciśnieniem 0,02 hPa wykazuje temperaturę topnienia 120–121°C.

Przykład VI. 2-p-metoksypirymidyna o wzorze 11, czyli związek nr 577.

Do zawiesiny 112 g chlorowodoru p-metoksyzbenzamidyny i 101 g malonianu dwuetylowego w 520 ml etanolu dodaje się w ciągu 10 minut 338 g 30% roztworu metanolanu sodowego/metanol i całość tę następnie ogrzewa się w ciągu 5 godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę reakcyjną zatęcza się następnie w wyparce obrotowej, a pozostałość tę rozpuszcza się w 1000 ml ciepłej wody o temperaturze 80°C. Całość sączy się, a przesącz ten zakwasza się do odczynu o wartości pH = 1. Osad odsącza się i suszy pod próżnią o temperaturze 80°C. Otrzymuje się 109,9 g 2-p-metoksypirymidyny o temperaturze topnienia 318°C /z rozkładem/.

Przykład VII. 2-p-metoksypirymidyna o wzorze 12, czyli związek nr 54.

Do 54,5 g 2-p-metoksypirymidyny

rymidyny chłodząc tak, że temperatura reakcji nie przewyższa 45°C, wkrapla się w ciągu 30 minut 126 ml tlenochlorku fosforu /POCl₃/, po czym wkrapla 57 ml dwumetyloaniliny. Mieszaninę reakcyjną miesza się następnie w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej, po czym ogrzewa się w ciągu 2 godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Następnie zatęża się w wyparce obrotowej, a pozostałość rozrabia się w 2 litrach wody z lodem. Stały produkt odsąca się na nu-

czy, rozpuszcza w 1,5 litra chlorku metylenu, traktuje ziemią bielącą i suszy. Po przesączeniu i zatężeniu roztworu w chlorku metylenu otrzymuje się pozostałość, którą można przekrystalizować z etanolu. Otrzymuje się w ten sposób 51 g kryształicznej 2-p-metoksyfenilo-4,6-dwuchloropirymidyny o temperaturze topnienia 127–128°C.

Analogicznie można wytwarzać związki o wzorze 1, w którym symbole R, R₁, R₂, R₃ i n mają znaczenie podane w tablicy 1.

Tabela 1

Skrót tt. oznacza temperaturę topnienia w °C, skrót tw. oznacza temperaturę wrzenia w °C pod ciśnieniem odpowiednim, a litera Z oznacza zwrot: z rozkładem

Nr	WR/n	R ₁	R ₂	R ₃	Dane fizyczne
1	2	3	4	5	6
1	/H/5	Cl	H	Cl	tt. 95–96°C
2	4-CH ₃	Cl	H	Cl	tt. 86–87°
3	4-CH ₃	Cl	CH ₃	Cl	tt. 153–154°
4	4-CH ₃	Cl	Wzór 13	Cl	tt. 132–133°
5	/H/5	Cl	H	CH ₃	tt. 71–72°
6	4-CH ₃	Cl	H	CH ₃	tt. 103–104°
7	4-CH ₃	Cl	H	OH	tt. 229–234°
8	4-CH ₃	Cl	H	OCH ₃	tt. 92–93°
9	4-CH ₃	Cl	CH ₃	OCH ₃	tt. 143–144°
10	4-CH ₃	Cl	H	OC ₃ H ₇ izo	tt. 55–57°
11	4-CH ₃	Cl	H	Wzór 13	tt. 86–87°
12	4-CH ₃	Cl	H	Wzór 14	tt. 102–104°
13	4-CH ₃	Cl	H	NHCH ₃	tt. 107°
14	4-CH ₃	Cl	Br	NHCH ₃	tt. 105–107°
15	4-CH ₃	Cl	H	N/C ₂ H ₅ /2	tt. 74–75°
17	4-CH ₃	CH ₃	H	OH	tt. 206–207°
18	/H/5	CH ₃	H	OCH ₃	tw. 156–8°/ 1,33·10 ³ Pa
19	4-CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	tt. 66–67°
20	4-CH ₃	CH ₃	H	Wzór 14	tt. 90–91°
21	/H/5	CH ₃	H	OC ₂ H ₄ OCH ₃	tw. 158–160°/ 13,33 Pa
22	/H/5	CH ₃	H	/OC ₂ H ₄ /2OCH ₃	tw. 148–150°/ 2,66 Pa
23	4-CH ₃	CH ₃	H	OC ₂ H ₄ OCH ₃	tt. 61–62°
24	/H/5	CH ₃	H	N/CH ₃ /2	tt. 55–57°
25	4-CH ₃	CH ₃	H	N/CH ₃ /2	tt. 97–98°
26	4-CH ₃	CH ₃	Br	N/CH ₃ /2	tt. 49–50°
27	/H/5	CH ₃	H	Wzór 15	tt. 88–90°
28	4-CH ₃	CH ₃	H	Wzór 15	tt. 123–124°
29	4-CH ₃	CH ₃	Br	Wzór 15	tt. 113–114°
30	4-CH ₃	OCH ₃	H	Wzór 15	tt. 99–100°
31	4-CH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	tt. 61–62°
32	4-CH ₃	OCH ₃	CH ₃	OCH ₃	tt. 93–94°
33	4-CH ₃	OCH ₃	Wzór 13	OCH ₃	tt. 214°
34	4-CH ₃	OC ₂ H ₅	H	OC ₂ H ₅	tt. 71°
35	4-CH ₃	OC ₃ H ₇ n	H	OC ₃ H ₇ n	tt. 62°
36	4-CH ₃	OC ₃ H ₇ izo	H	OC ₃ H ₇ izo	tw. 123°/5,332 Pa
37	4-CH ₃	OC ₃ H ₇ izo	Br	OC ₃ H ₇ izo	Przykład I tt. 73–74°
38	4-CH ₃	OC ₄ H ₉ n	H	OC ₄ H ₉ n	przykład II tw. 158–161°/ 13,332 Pa
39	4-CH ₃	Wzór 14	H	Wzór 14	tt. 125–126°
40	4-CH ₃	SC ₂ H ₅	H	SC ₂ H ₅	tt. 55–56°

1	2	3	4	5	6
43	4-CH ₃	OC ₂ H ₄ OCH ₃	Cl	OC ₂ H ₄ OCH ₃	tt. 55—57°
44	4-CH ₃	OC ₂ H ₄ OCH ₃	Br	OC ₂ H ₄ OCH ₃	tt. 55—56°
45	4-CH ₃	OC ₂ H ₄ OCH ₃	H	NHCH ₃	tt. 65—66°
46	4-CH ₃	OC ₂ H ₄ OCH ₃	Br	NHCH ₃	tw. 153—157°/ 10 Pa
47	4-CH ₃	OC ₂ H ₄ OCH ₃	H	N/C ₂ H ₅ / ₂	tw. 135—138°/ 10 Pa
48	4-CH ₃	Wzór 15	H	Wzór 15	tt. 125—126°
49	4-CH ₃	Br	H	Br	tt. 125—126°
50	/H/ ₅	Br	H	Br	tt. 115—118°
51	/H/ ₅	Cl	H	OH	tt. 218—221°
52	/H/ ₅	Cl	H	SH	tt. 150° Z
53	4-Cl	Cl	H	Cl	tt. 120°
54	4-OCH ₃	Cl	H	Cl	tt. 127—128°
55	4-CN	Cl	H	Cl	tt. 230—232°
56	3-CF ₃	Cl	H	Cl	tt. 56—57°
57	2-CH ₃	Cl	H	Cl	tt. 74—75°
58	2-CH ₃	Cl	Cl	Cl	tt. 122—125°
59	3-Cl, 4-F	Cl	H	Cl	tt. 94—95°
60	2,6/OH ₃ / ₂	Cl	H	Cl	tt. 103—104°
64	4-Cl	F	H	F	tt. 139—141°
67	2-Cl	Cl	H	Cl	tt. 116—118°
78	4-OCH ₂ CH=CH ₂	Cl	H	Cl	tt. 57—58°
80	4-COCH ₃	Cl	H	Cl	tt. 129—130°
84	4-OH	Cl	H	Cl	tt. 135—137°
85	4-OCON/CH ₃ / ₂	Cl	H	Cl	tt. 191—193°
89	4-COOCH ₃	Cl	H	Cl	tt. 135—140°
92	4-CHO	Cl	H	Cl	tt. 160—162°
99	3-NO ₂	Cl	H	Cl	tt. 136—138°
100	4-NO ₂	Cl	H	Cl	tt. 167—168°
101	4-NHCOCH ₂ Cl	Cl	H	Cl	tt. 196—198°
118	4-COOCH ₂ C=CH	Cl	H	Cl	tt. 105—109°
128	4-Br	Cl	H	Cl	tt. 130—131°
129	3-OH	Cl	H	Cl	tt. 144—146°
130	3-OCH ₃	Cl	H	Cl	tt. 97—100°
132	2-OCH ₃	Cl	H	Cl	tt. 67—70°
134	4-F	Cl	H	Cl	tt. 102—105°
135	3-Cl, 4-CH ₃	Cl	H	Cl	tt. 91—92°
136	/H/ ₅	F	H	F	tt. 114—116°
137	/H/ ₅	F	H	Cl	tt. 105°
148	4-CH ₂ PO/OC ₂ H ₅ / ₂	Cl	H	Cl	tt. 110—112°
158	4-C=CH	Cl	H	Cl	tt. 168—170°
165	3-NO ₂ , 4-Cl	Cl	H	Cl	tt. 158—159°
167	3-CH ₃ , 4-NO ₂	Cl	H	Cl	tt. 173—175°
168	3-CH ₃ , 4-NH ₂	Cl	H	Cl	tt. 198° Z
182	3,4,5/OCH ₃ / ₃	Cl	H	Cl	tt. 167—169°
183	2,3/Cl/ ₂	Cl	H	Cl	tt. 116—118°
195	3-CF ₃	OH	H	OH	tt. 286°
197	3-NH ₂	Cl	H	Cl	tt. 212° Z
198	4-NH ₂	Cl	H	Cl	tt. 210° Z
199	3-NHCOCH ₃	Cl	H	Cl	tt. 228—230°
200	4-NHCOCH ₃	Cl	H	Cl	tt. 190—192°
208	3-COOH	Cl	H	Cl	tt. 250°
209	4-COOH	Cl	H	Cl	tt. 236—238°
210	3-CH ₃	Cl	H	OH	tt. 195—200°
211	4-N/CH ₃ / ₂	Cl	H	Cl	tt. 150—155°
220	4-SCH ₃	Cl	H	Cl	tt. 109—111°
223	3-F	Cl	H	Cl	tt. 72—74°
224	4-OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	Cl	H	Cl	tt. 75—77°
225	4-OC ₂ H ₄ OC ₃ H ₇ n	Cl	H	Cl	tt. 85—88°
227	4-SO ₂ CH ₃	Cl	H	Cl	tt. 163—165°

1	2	3	4	5	6
228	4-				
	-OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	Cl	H	Cl	tt. 42—43°
229	4-OCH ₃	Br	H	Cl	tt. 129—131°
236	4-OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ Cl	Cl	H	Cl	tt. 88—89°
239	4-OCOCH ₃	Cl	H	Cl	tt. 113—115°
241	4-				
	-OCH/CH ₃ /COOCH ₃	Br	H	Cl	tt. 118—120°
322	4-CH ₂ Br	Cl	H	Cl	tt. 155—156°
326	4-CH ₂ OCOCH ₃	Cl	H	Cl	tt. 108—110°
337	4-CCl=CH ₂	Cl	H	Cl	tt. 128—130°
345	4-CH ₂ CN	Cl	H	Cl	tt. 151—158°
347	3-Cl	Cl	H	Cl	tt. 117—119°
348	3-NO ₂	Br	H	Br	tt. 165—167°
374	3-NH ₂	Br	H	Br	tt. 210° Z
381	3-SO ₂ NHCO ₂ CH ₃	Cl	H	Cl	tt. 160—161°
393	3-COOH	Cl	H	Cl	tt. 250°
394	3-COOCH ₃	Cl	H	Cl	tt. 190—191°
395	3-COOCH ₂ CH=CH ₂	Cl	H	Cl	tt. 120—121°
414	3-SO ₂ NH ₂	Cl	H	Cl	tt. 207—208°
415	3-SO ₂ NHCH ₃	Cl	H	Cl	tt. 174—175°
418	3-SO ₂ N/CH ₃ /2	Cl	H	Cl	tt. 144—145°
427	3-SO ₃ H	Cl	H	Cl	tt. 95—96°
458	3-Cl, 4F	F	H	F	tt. 101—103°
461	3,5/Cl/2	Cl	H	Cl	tt. 175—177°
468	3,5/OCH ₃ /2	Cl	H	Cl	tt. 168—172°
491	2,3·Cl ₂	Cl	H	Cl	tt. 116—118°
492	2,5 /OCH ₃ /2	Cl	H	Cl	tt. 127—129°
494	4-CN ₃ , 3-CH ₃	Cl	H	Cl	tt. 120—123°
521	H	CN	H	CN	tt. 150—155°
539	4-CH ₃	OCOCH ₃	H	Cl	tt. 110—112°
543	3-CH ₃	Cl	H	Cl	tt. 76—79°
544	3-SCH ₃	Cl	H	Cl	tt. 103—105°
547	4-OH, 3-CH ₃	Br	H	Cl	tt. 140—145°
562	4-OCONHCH ₃	Cl	H	Cl	tt. 205—209°
563	3-OCONHCH ₃	Cl	H	Cl	tt. 134—137°
564	4-OCON/CH ₃ /2	Cl	H	Cl	tt. 191—193°
576	3-NHCONHCH ₃	Cl	H	Cl	tt. 234—238°
577	4-OCH ₃	OH	H	OH	tt. 318° Z

Przykłady sporządzania preparatów. Samych związków o wzorze 1 na ogół nie stosuje się w rolnictwie. Stosuje się środki sporządzone w postaci gotowej do użytku, które można rozprawać albo bezpośrednio albo po rozcieńczeniu wodą.

Przykład VIII. Środek do upylania.

W celu sporządzenia: a) 5% i b) 2% środka do opylania stosuje się następujące substancje:

a) 5 części 2-p-tolilo-4,6-bis-izopropylloksypirymidyny lub jej mieszaniny z 2-chloro-2',6'-dwietylo-N-/butoksymetylo/-acetanilidem, 95 części talku,

b) 2 części powyższej substancji czynnej lub mieszaniny, 1 część krzemionki o wysokim stopniu rozproszenia, 97 części talku.

Substancje czynne miesza się i miele z nośnikami i w tej postaci środki te można stosować do opylania.

Przykład IX. Granulat.

W celu sporządzenia 5% granulatu stosuje się następujące substancje:

5 części 2-p-tolilo-4,6-bis-izopropoksy-5-bromopirymidyny lub jej mieszaniny z 2-chloro-2',6'-dwietylo-N-/metoksymetylo/-acetanilidem, 0,25 części epoksydowanego oleju roślinnego, 0,25 części acetylowego eteru glikolu polietylenowego, 3,50 części glikolu polietylenowego, 91 części kaolinu (o uziarnieniu 0,3—0,8 mm).

Substancję czynną lub mieszaninę miesza się z olejem roślinnym i rozpuszcza za pomocą 6 części acetonu, po czym dodaje się glikol polietylenowy i cetylowy eter glikolu polietylenowego. Tak otrzymanym roztworem opryskuje się kaolin, po czym aceton odparowuje się pod próżnią. Taki mikrogranulat można korzystnie rozprawać podczas orki siewnej.

Przykład X. Proszek zwilżalny. W celu sporządzenia a) 70%, b) 40%, c) i d) 25%, e) 10%

proszku zwilżalnego stosuje się następujące składniki:

a) 70 części 2-p-tolilo-4,6-bis-/metoksyetylo/-5-chloropirymidyny lub jej mieszaniny z 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-/2"-propoksyetylo/-acetanilidem, 5 części dwubutylo-naftalenosulfonianu sodowego, 3 części produktu kondensacji (3:2:1) kwasy naftalenosulfonowe: kwasy fenolosulfonowe: formaldehyd, 10 części kaolinu, 12 części kredy Champagne;

b) 40 części powyższej substancji czynnej lub jej mieszaniny, 5 części soli sodowej kwasu ligninosulfonowego, 1 części soli sodowej kwasu dwubutylo-naftalenosulfonowego, 54 części krzemionki;

c) 25 części powyższej substancji czynnej lub jej mieszaniny, 4,5 części ligninosulfonianu wapniowego, 1,9 części mieszaniny (1:1) kreda Champagne: hydroksyetyloceluloza, 1,5 części dwubutylo-naftalenosulfonianu sodowego, 19,5 części krzemionki, 19,5 części kredy Champagne, 28,1 części kaolinu;

d) 25 części powyższej substancji czynnej lub jej mieszaniny, 2,5 części izooktylofenoksy-polioksyetylenoetanolu, 1,7 części mieszaniny (1:1) kreda Champagne: hydroksyetyloceluloza, 8,3 części glinokrzanu sodowego, 16,5 części ziemi okrzemkowej, 46 części kaolinu;

e) 10 części powyższej substancji czynnej lub jej mieszaniny, 3 części mieszaniny soli sodowych siarczanów nasyconych alkoholi tłuszczowych, 5 części produktu kondensacji kwas naftalenosulfonowy/formaldehyd, 82 części kaolinu.

Substancje czynne w odpowiednich mieszankach starannie miesza się z substancjami pomocniczymi i miele w odpowiednich młynach i walcach. Otrzymuje się proszki zwilżalne o świetlnej zwilżalności i sypności, które można wodą rozcieńczać do postaci zawiesin o żądanym stężeniu i zwłaszcza można stosować do aplikowania na liściach (w celu opóźnienia wzrostu lub dla wprowadzenia środka grzybobójczego).

Przykład XI. Koncentrat emulsyjny. W celu sporządzenia 25% koncentratu emulsyjnego stosuje się następujące substancje:

25 części 2-fenilo-4-chloro-6-metylopirymidyny lub jej mieszaniny z 2-chloro-6'-etylo-N-/2"-metoksy-1"-metyloetylo/-aceto-otoluidydem, 10 części mieszaniny alkiloarylosulfonianu/eter alkoholu tłuszczowego z glikolem polietylenowym, 5 części dwumetyloformamid, 57,5 części ksylenu.

Przykład XII. Pasta. W celu sporządzenia 45% pasty stosuje się następujące substancje:

a) 45 części 2-fenilo-4-chloro-6-hydroksypirymidyny lub jej mieszaniny z 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-/metoksymetylo/-acetanilidem, 5 części glinokrzanu sodowego, 14 części cetylowego eteru glikolu polietylenowego, wykazującego 8 moli tlenu etylenu, 1 część oleilowego eteru glikolu polietylenowego, wykazującego 5 moli tlenu etylenu, 2 części oleju wrzecionowego, 23 części wody, 10 części glikolu polietylenowego;

b) 45 części powyższej substancji czynnej lub jej mieszaniny, 5 części glikolu etylenowego, 3 części glikolu oktylofenoksy-polietylenowego, wykazującego 9-10 moli tlenu etylenu na 1 mol oktylo-

fenolu, 3 części produktu kondensacji mieszaniny aromatycznych kwasów sulfonowych, w postaci soli amonowej, 1 część oleju silikonowego w postaci 75% emulsji, 0,1 części mieszaniny chlorku 1-/3-chloro-2'-metylo-3,5,7-triazoniowo-adamantyowego z węglanem sodowym o liczbie chlorkowej co najmniej 11,5%, 0,2 części biopolimerycznego zagęszczacza o co najmniej 100 zarodkach na 1 g, 42,7 części wody.

Substancję czynną starannie miesza się i miele z substancjami pomocniczymi w odpowiednich do tego celu urządzeniach. Otrzymuje się pastę, z której po rozcieńczeniu wodą można sporządzić zawiesinę o dowolnym żądanym stężeniu.

Przykłady biologiczne.

Zdatność związków o wzorze 1 do chronienia roślin uprawnych przed fitotoksycznym działaniem silnych środków chwastobójczych potwierdzają podane niżej przykłady. W omówieniu prób związki o wzorze 1 nazywano odtrutką (antidotum). Działanie ochronne podano w %. 0% oznacza działanie środka chwastobójczego, zaaplikowanego bez odtrutki. 100% oznacza zamierzony normalny wzrost roślin uprawnych. Wyrażnym jest działanie ochronne co najmniej równe 10%.

Przykład XIII. Próby z odtrutką i środkiem chwastobójczym w przesadzonym ryżu. Metoda aplikacji: mieszanina ze zbiornika. Rośliny ryżu do stadium 1,5-2 liści hoduje się w ziemi. Rośliny te następnie wiązkami (zawsze po 3 rośliny razem) przesadza się do gliny piaszczystej w pojemniku (47 cm długości, 29 cm szerokości i 24 cm wysokości). Powierzchnię gleby okrywa się następnie warstwą wody o wysokości 1,5-2 cm. Po upływie 2-3 dni od przesadzania środek chwastobójczy razem z jako odtrutka badaną substancją aplikuje się w postaci mieszaniny zbiornikowej bezpośrednio do wody. Po upływie 24 dni od przesadzania ocenia się w % działanie ochronne odtrutki. Jako sprawdzian służą przy tym rośliny traktowane samym środkiem chwastobójczym (bez działania ochronnego) oraz zupełnie nie-traktowane rośliny sprawdzianowe (= 100% wzrost). Wyniki te zestawiono w podanych niżej tabelach 2-7.

Tabela 2

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-/2"-propyloksyetylo/-acetanilid („Pretolachlor”)-

Odtrutka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwa- stobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	1	1	50
2	0,75	0,75	25
49	0,75	0,75	12,5
50	1	1	12,5
53	1,5	1,5	25
59	1	1	25
84	1	1	25
99	1	1	25

Tabela 3

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-
-butoksymetylo/-acetanilid („Butachlor”)

Odtrutka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwa- stobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
2	1,5	1,5	12,5
49	1,5	1,5	12,5
50	1,5	1,5	25
53	1,5	1,5	12,5
54	1,5	1,5	12,5

Tabela 4

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-
-metoksymetylo/-acetanilid („Alachlor”)

Odtrutka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwa- stobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	0,125	0,125	12
2	0,125	0,125	25
49	0,125	0,126	25

Tabela 5

Środek chwastobójczy: 2-chloro-6'-etylo-N-/etoksy-
metylo/-aceto-o-toluidyd („Acetochlor”)

Odtrutka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwa- stobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
2	0,125	0,125	12,5
49	0,125	0,125	12,5

Tabela 6

Środek chwastobójczy: 2,6-dwunitro-N,N-dwupro-
pylo-4-trójtlorometylanilina („Trifluralin”)

Odtrutka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwa- stobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
2	2	2	12,5

Tabela 7

Środek chwastobójczy: dwuetylotiokarbaminian
S-4-chlorobenzylowy („Thiobencarb”)

Odtrutka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwa- stobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	8	8	50
1	4	4	25
1	2	2	12,5

Ryż jest również chroniony przed fitotoksycznym
działaniem N,N-dwuetylotiokarminian S-benzylowy.
Przykład XIV. Próby z odtrutką i środkiem

chwastobójczym w przesadzonym ryżu. Metoda a-
plikowania: traktowanie korzeni.

Rośliny ryżu odmiany Yamabiko hoduje się w
ziemi do stadium 1,5—2 liści, po czym wypłukuje.
Rośliny te następnie wiązkami (zawsze po 3 rośliny
razem) zanurza się tylko korzeniami w ciągu
15—60 minut w płytce z roztworem badanej jako
odtrutka substancji o stężeniu 1000 ppm. Następ-
nie przesadza się je do gliny piaszczystej w po-
jemniku (47 cm długości, 29 cm szerokości i 24 cm
wysokości). Powierzchnię gleby okrywa się na-
stępnie warstwą wody o wysokości 1,5—2 cm. Po
upływie 2—3 dni od przesadzenia środek chwa-
stobójczy aplikuje się bezpośrednio do wody. Po
upływie 24 dni od przesadzenia ocenia się w % dzia-
łanie ochronne odtrutki. Jako sprawdzian służą przy
tym rośliny traktowane samym środkiem chwa-
stobójczym (bez działania ochronnego) oraz zupeł-
nie nietraktowane rośliny sprawdzianowe (100%
wzrost). Wyniki zestawiono w podanej niżej ta-
beli 8.

Tabela 8

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-
-2"-propyloksyetylo/-acetanilid („Pretolachlor”)

Odtrutka Związek nr	Dawka	Środek chwa- stobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	1000 ppm	0,75	87,5
2	1000 ppm	1	50

(Przykład XV. Próby z odtrutką i środkiem
chwastobójczym w przesadzonym ryżu. Aplikowa-
nie odtrutki na roślinach za pomocą roztworu
wodnego (metoda zanurzania).

Rośliny ryżu odmiany Yamabiko hoduje się w
płytkach rozsadowych do stadium 1,5—2 liści. Na
1—2 dni przed przesadzeniem całą płytkę rozs-
adową wraz z roślinami ryżu zanurza się w więk-
szej płytce, która zawiera roztwór badanej jako
odtrutka substancji o stężeniu 1000 ppm. Rośliny
te następnie wiązkami (zawsze po 3 rośliny ra-
zem) przesadza się do gliny piaszczystej w po-
jemniku (47 cm długości, 29 cm szerokości i 24 cm
wysokości). Powierzchnię gleby okrywa się następ-
nie warstwą wody o wysokości 1,5—2 cm. Po u-
pływie 2—3 dni od przesadzenia środek chwasto-
bójczy aplikuje się bezpośrednio do wody. Po u-
pływie 24 dni od przesadzenia ocenia się w %
działanie ochronne odtrutki. Jako sprawdzian słu-
żą przy tym rośliny traktowane samym środkiem
chwastobójczym (bez działania ochronnego) oraz
zupełnie nietraktowane rośliny sprawdzianowe
(100% wzrost). Wyniki zestawiono w tabeli 9.

Przykład XVI. Próby z odtrutką i środkiem
chwastobójczym w przesadzonym ryżu. Aplikowa-
nie odtrutki w postępowaniu przed wzejściem.

Badaną jako odtrutka substancją w postaci roz-
cieńczonego roztworu opryskuje się wilgotną po-
wierzchnię ziemi w płytkach rozsadowych. Następ-
nie wysiewa się nasiona ryżu i hoduje do stadium

Tabela 9

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-
-/2"-propyloksyetylo/-acetanilid ("Pretolachlor")

Odtrutka związek nr	Dawka	Środek chwa- stobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
2	1000 ppm	11	37,5

1,5—2 liści. Rośliny te następnie wiązkami (zaw-
sze po 3 rośliny razem) przesadza się do piaszczystej
gliny w pojemniku (45 cm długości, 29 cm
szerokości i 24 cm wysokości). Powierzchnię gleby
okrywa się następnie warstwą wody o wysokości
1,5—2 cm. Po upływie 2—3 dni od przesadzenia
aplikuje się środek chwastobójczy bezpośrednio
do wody, a po upływie 24 dni od przesadzenia
ocenia się w % działanie ochronne odtrutki. Jako
sprawdzian służą przy tym rośliny traktowane sam-
ym środkiem chwastobójczym (bez działania o-
chronnego) oraz zupełnie nietraktowane rośliny
sprawdzianowe (100% wzrost). Wyniki zestawiono
w podanej niżej tabeli 10.

Tabela 10

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-
-/2"-propyloksyetylo/-acetanilid („Pretolochlor")

Odtrutka związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwa- stobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
2	4	1,5	25

Przykład XVII. Próby z odtrutką i środ-
kiem chwastobójczym w przesadzonym ryżu. Apli-
kowanie odtrutki drogą rozproszczenia w glebie
(metoda — ppi).

Badaną jako odtrutka substancję mieszając roz-
prowadza się w stężeniu 100 ppm w ziemi w
płytkach rozsadowych. Po upływie 2 dni w tak
potraktowanych płytkach rozsadowych hoduje się
rośliny ryżu aż do stadium 1,5—2 liści. Rośliny
te następnie wiązkami (zawsze po 3 rośliny ra-
zem) przesadza się do piaszczystej gliny w po-
jemniku (47 cm długości, 29 cm szerokości i 24 cm
wysokości). Powierzchnię gleby okrywa się war-
stwą wody o wysokości 1,5—2 cm. Po upływie
2—3 dni od przesadzenia aplikuje się środek chwa-
stobójczy bezpośrednio do wody. Po upływie 24 dni
od przesadzenia ocenia się w % działanie ochron-
ne odtrutki. Jako sprawdzian służą przy tym ro-
śliny traktowane samym środkiem chwastobójczym
(bez działania ochronnego) oraz zupełnie nietrak-
towane rośliny sprawdzianowe (100% wzrost). Wy-
niki zestawiono w tabeli 11. 7

Przykład XVIII. Próby z odtrutką i środkiem
chwastobójczym w przesadzonym ryżu. Aplikowa-
nie odtrutki w postępowaniu po wzejściu.

Rośliny ryżu odmiany Yamabiko hoduje się w
ziemi do stadium 1,5—2 liści. Wtedy badaną jako
odtrutka substancję w postaci rozcieńczonego roz-

Tabela 11

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-
-/2"-propyloksyetylo/-acetanilid („Pretolachlor")

Odtrutka związek nr	Dawka	Środek chwa- stobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
2	100 ppm	1	25
2	100 ppm	0,75	25

tworu opryskuje się mgławicowo rośliny ryżu. Po
upływie dwóch dni rośliny te wiązkami (zawsze
po 3 rośliny razem) przesadza się do piaszczystej
gliny w pojemniku (47 cm długości, 29 cm szer-
okości i 24 cm wysokości). Powierzchnię gleby o-
krywa się warstwą wody o wysokości 1,5—2 cm.
Po upływie 2—3 dni od przesadzenia aplikuje się
środek chwastobójczy bezpośrednio do wody. Po
upływie 24 dni od przesadzenia ocenia się w %
działanie ochronne odtrutki. Jako sprawdzian słu-
żą przy tym rośliny traktowane samym środkiem
chwastobójczym (bez działania ochronnego) oraz
zupełnie nietraktowane rośliny sprawdzianowe
(100% wzrost). Wyniki zestawiono w podanej niżej
tabeli 12.

Tabela 12

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-
-/2"-propyloksyetylo/-acetanilid („Pretolachlor")

Odtrutka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwa- stobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
2	4	1,5	12

2-fenylpirymidyny wykazują w próbkach przed-
stawionych w przykładach XIII—XVIII pewne dzia-
łanie ochronne względem przesadzonych roślin ry-
żu również wtedy, gdy zamiast wyżej wspomnia-
nych środków chwastobójczych stosuje się takie
środki chwastobójcze, jak dwutiofosforan S-2-me-
tylopiperidyno-karbonylometylo-0,0-dwupropy-
lowy („Piperophos"), N,N-sześciometylenotiokarba-
minian S-etylowy („Molinate"), dwuetylotiokarba-
minian S-4-chlorobenzylowy („Thiobencarb"), dwu-
etylotiokarbaminian S-4-benzylowy, 5-III-rz.-buty-
lo-3-/2,4-dwuchloro-5-izopropoksyfenylo/-1,3,4-oks-
diazolon-2 („Oxadiazon") lub N-/3,4-dwuchlorofe-
nylo/-propionamid („Propanil").

Przykład XIX. Próba z odtrutką i środkiem
chwastobójczym w ryżu wysianym w wodzie (na-
siona ryżu poddaje się wstępnemu pęcznieniu i
wysiewa bezpośrednio do bardzo mokrej, błotni-
stej lub zalanej gleby). Aplikowanie odtrutki w
postaci mieszaniny zbiornikowej.

Nasiona ryżu poddaje się wstępnemu pęcznieniu
w ciągu 48 godzin w wodzie. Pojemniki z tworzy-
wa sztucznego (o długości 25 cm, szerokości 17 cm
i o wysokości 12 cm) napełnia się ziemią, do któ-
rej wysiewa się te wstępnie napełnione nasiona
ryżu. Następnie opryskuje się mgławicowo za po-

moć mieszaniny zbiornikowej, zawierającej badaną jako odtrutka substancję i środek chwastobójczy. Poziom lustro wody odpowiednio do wzrostu roślin ryżu podwyższa się sukcesywnie. Po upływie 21 dni ocenia w % działanie ochronne odtrutki. Jako sprawdzian służą przy tym rośliny traktowane samym środkiem chwastobójczym (bez działania ochronnego) oraz zupełnie nietraktowane rośliny sprawdzianowe (100% wzrost). Wyniki zestawiono w podanych niżej tabelach 13–20.

Tabela 13

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwyetylo-N-/1/2"-propyloksyetylo/-acetanilid („Pretolachlor”)

Odtrutka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	0,25	0,25	62,5
2	0,25	0,25	50
49	0,25	0,25	37,5
50	0,25	0,25	50
53	0,25	0,25	62,5
54	0,25	0,25	62,5
57	0,25	0,25	50
59	0,25	0,25	75
64	0,25	0,25	12,5
67	0,25	0,25	37,5
84	0,25	0,25	75
89	0,25	0,25	25
99	0,25	0,25	62,5
129	0,25	0,25	37,5
130	0,25	0,25	62,5
132	0,25	0,25	37,5
134	0,25	0,25	62,5
135	0,25	0,25	50
158	0,25	0,25	50
197	0,25	0,25	25
198	0,25	0,25	62,5
200	0,25	0,25	50
209	0,25	0,25	25
223	0,25	0,25	62,5
248	0,25	0,25	62,5
347	0,25	0,25	62,5
381	0,25	0,25	25
394	0,25	0,25	25
461	0,25	0,25	37,5
468	0,25	0,25	25
491	0,25	0,25	75

Tabela 14

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwyetylo-N-/1-butoksyetylo/-acetanilid („Butachlor”)

Odtrutka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	2	3	4
1	0,5	0,15	37,5
2	0,75	0,75	50
49	0,75	0,75	50

1	2	3	4
50	0,75	0,75	37,5
53	0,75	0,75	62,5
54	0,75	0,75	62,5

Tabela 15

10 Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwyetylo-N-/1/metoksyetylo/-acetanilid („Alachlor”)

Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
Odtrutka			
1	0,03	0,03	25
2	0,03	0,03	12,5
49	0,03	0,03	37,5
50	0,03	0,03	37,5
53	0,03	0,03	25
54	0,03	0,03	37,5

Tabela 16

Środek chwastobójczy: 2-chloro-6'-etylo-N-/2"-metoksy-1"-metyloetylo/-aceto-o-toluidyd („Metolachlor”)

Odtrutka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	0,03	0,03	25
2	0,03	0,03	12,5
49	0,03	0,03	25
50	0,03	0,03	12,5
53	0,03	0,03	25
54	0,03	0,03	12,5

Tabela 17

Środek chwastobójczy: dwuizopropylotiokarbaminian S-etylowy („EPTC”)

Odtrutka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	1	1	25

Tabela 18

55 Środek chwastobójczy: tiofosforan S-2-metylopipe-rydynokarbonylometylowo-0,0-dwupropylowy („Piperophos”)

Odtrutka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	0,5	0,5	37,5

27

Tabela 19

Środek chwastobójczy: N,N-sześciometylenotio-kar-baminian S-etylowy („Molinate”)

Odtrut- ka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	2	2	25

Tabela 20

Środek chwastobójczy: dwuetylotio-kar-baminian S-4-chlorobenzylowy („Thiobencarb”)

Odtrut- ka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
11	4	4	37,5

Odtrutka, czyli związek nr 1, a także inne fenyl-pirymidyny o wzorze 1, pozwalają w tej próbie na ochronę ryżu również przed fitotoksycznym działaniem dwuetylotio-kar-baminianu S-4-benzylowego i 5-III-rz.-butylo-3-/2,4-dwuchloro-5-izopropoksyfenylo/-1,3,4-oksadiazolonu-2 („Oxdiazon”).

Przykład XX. Próba z odtrutką i środkiem chwastobójczym w ryżu wysianym w wodzie. Aplikowanie odtrutki podczas pęcznienia nasion ryżu.

Nasiona ryżu w ciągu 48 godzin nasycza się roztworem badanej jako odtrutka substancji w stężeniu 100 ppm. Następnie nasiona pozostawia się do osuszenia w ciągu około 2 godzin — do chwili, gdy nasiona już nie są kleiste. Pojemnik z tworzywa sztucznego (o długości 25 cm, szerokości 17 cm i o wysokości 12 cm) napełnia się piaszczystą gliną do wysokości o 2 cm niższej od krawędzi. Wstępnie napełniane nasiona wysiewa się na powierzchnię gleby w pojemniku i tylko lekko przykrywa. Ziemię utrzymuje się w stanie wilgotnym (nie błotnistym). Następnie środkiem chwastobójczym w rozcieńczonym roztworze opryskuje się mgławicowo powierzchnię gleby. Wysokość powierzchni wody odpowiednio do wzrostu podwyższa się sukcesywnie. Po upływie 21 dni ocenia się w % działanie ochronne odtrutki. Jako sprawdzian służą przy tym rośliny traktowane samym środkiem chwastobójczym (bez działania ochronnego) oraz zupełnie nietraktowane rośliny sprawdzianowe (100% wzrost). Wyniki zestawiono w tabelach 21—28.

Ryż jest w tej próbie również chroniony przed fitotoksycznym działaniem dwuetylotio-kar-baminianu S-benzylowego i 5-III-rz.-butylo-3-/2,4-dwuchloro-5-izopropokryfenylo/-1,3,4-oksadiazolonu-2 („Oxdiazon”).

Przykład XXI. Próba z odtrutką i środkiem chwastobójczym w ryżu wysianym w wodzie. Aplikowanie odtrutki i środka chwastobójczego w roztworze odżywkowym.

Stosuje się nasiona ryżu, które zgodnie z oczekiw-

28

Tabela 21

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-/2"-propyloksyetylo/-acetanilid („Propolachlor”)

Odtrut- ka Związek nr	Dawka	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
10	1	100 ppm	0,25
	2	100 ppm	0,25
	49	100 ppm	0,25
	50	100 ppm	0,25
	53	100 ppm	0,25
15	54	100 ppm	0,25
	57	100 ppm	0,25
	59	100 ppm	0,25
	64	100 ppm	0,25
	67	100 ppm	0,25
20	84	100 ppm	0,25
	89	100 ppm	0,25
	99	100 ppm	0,25
	128	100 ppm	0,25
	130	100 ppm	0,25
25	132	100 ppm	0,25
	134	100 ppm	0,25
	135	100 ppm	0,25
	158	100 ppm	0,25
	197	100 ppm	0,25
30	198	100 ppm	0,25
	200	100 ppm	0,25
	209	100 ppm	0,25
	223	100 ppm	0,25
	248	100 ppm	0,25
35	347	100 ppm	0,25
	381	100 ppm	0,25
	394	100 ppm	0,25
	461	100 ppm	0,25
	468	100 ppm	0,25
40	491	100 ppm	0,25

Tabela 22

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-/butoksymetylo/-acetanilid („Butachlor”)

Odtrut- ka Związek nr	Dawka	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
50	1	100 ppm	0,5
	2	100 ppm	0,5
	49	100 ppm	0,5
	50	100 ppm	0,5
55	53	100 ppm	0,5
	54	100 ppm	0,5

waniem powinny zostać uszkodzone przy stosowa-nych stężeniach środka chwastobójczego, i wysiewa się je w ziarnistym zonolicie (= ekspandowany Vermikulit), znajdującym się w doniczce (górna średnica 6 cm) z tworzywa sztucznego, mającej otwór w dnie. Doniczkę tę wstawia się do drugiej przejrzystej doniczki (górna średnica 7 cm) z two-

Tabela 23

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-/metoksyetylo/-acetanilid („Alachlor”)

Odrut- ka Związek nr	Dawka	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	100 ppm	0,03	50
2	100 ppm	0,03	62,5
49	100 ppm	0,03	50
50	100 ppm	0,03	62,5
53	100 ppm	0,03	62,5
54	100 ppm	0,03	50

Tabela 24

Środek chwastobójczy: 2-chloro-6'-etylo-N-/2"-metoksy-1"-metyloetylo/-aceto-o-toluidyd („Metolachlor”)

Odrut- ka Związek nr	Dawka	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
2	100 ppm	0,03	12,5
49	100 ppm	0,03	12,5

Tabela 25

Środek chwastobójczy: dwuizopropylotio-karbaminian S-etylowy („EPTC”)

Odrut- ka Związek nr	Dawka	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	100 ppm	0,5	12,5

Tabela 26

Środek chwastobójczy: dwutiofosforan S-2-metylo-piperydynokarbonylometylowo-0,0-dwupropylowy („Piperophos”)

Odrut- ka Związek nr	Dawka	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	1000 ppm	6,5	37,5
1	100 ppm	6,5	37,5
1	10 ppm	6,5	25

rzywa sztucznego, w której znajduje się około 50 ml przygotowanego ze środkiem chwastobójczym i odtrutką roztworu odżywkowego, który wówczas kapilarnie podnosi się w materiale filtracyjnym mniejszej doniczki i zwilża nasiona oraz kiełkujące rośliny. Codziennie ubytek cieczy uzupełnia się roztworem odżywkowym Hewitt'a do objętości 50 ml. Po upływie 3 tygodni od początku próby ocenia się w % działanie ochronne odtrutki. Jako sprawdzian służą przy tym rośliny traktowane sa-

Tabela 27

Środek chwastobójczy: N,N-sześciometylenotio-karbaminian S-etylowy („Molinate”)

Odrut- ka Związek nr	Dawka	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	1000 ppm	8	62,5
1	100 ppm	8	62,5
1	10 ppm	8	62,5
1	1000 ppm	2	37,5
1	100 ppm	2	37,5
1	10 ppm	2	37,5

Tabela 28

Środek chwastobójczy: dwuetylotio-karbaminian S-4-chlorobenzylowy („Thiocarb”)

Odrut- ka Związek nr	Dawka	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	1000 ppm	8	37,5
1	100 ppm	8	37,5
1	1000 ppm	4	50
1	100 ppm	4	50
1	10 ppm	4	37,5
1	1000 ppm	2	37,5
1	100 ppm	2	25
1	10 ppm	2	25

Tabela 29

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-/2"-propyloksyetylo/-acetanilid („Propolachlor”)

Odrut- ka Związek nr	Dawka	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	10 ppm	4 ppm	75

myń środkiem chwastobójczym (bez działania ochronnego) oraz zupełnie nietraktowane rośliny sprawdzianowe (100% wzrost). Wyniki zestawiono w tablicy 29.

Przykład XXII. Próba z odtrutką i środkiem chwastobójczym na sucho zasianym ryżu po upływie 20 dni od siewu, gdy rośliny ryżu osiągną stadium 3-liści, glebę zalewa się. Aplikowanie odtrutki i środka chwastobójczego w postaci mieszaniny zbiornikowej.

Nasiona ryżu odmiany IR-36 wysiewa się w pojemniku (47 cm długości, 29 cm szerokości i 24 cm wysokości), przekrywa i lekko wciska. Następnie badaną jako odtrutka substancją razem ze środkiem chwastobójczym, w postaci mieszaniny zbiornikowej, opryskuje się mgławicowo. Po upływie około 20 dni od wysiania (rośliny ryżu w stadium

3-liści) okrywa się powierzchnię gleby warstwą wody o wysokości 4 cm. Po upływie 30 dni od przesadzenia ocenia się w % działanie ochronne odtrutki. Jako sprawdzian służą przy tym rośliny traktowane samym środkiem chwastobójczym (bez działania ochronnego) oraz zupełnie nietraktowane rośliny sprawdzianowe (100% wzrost). Wyniki zestawiono w podanych niżej tablicach 30—37.

Tabela 30

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-/1/2"-propyloksyetylo/-acetanilid („Propolochlor”)

Odtrut- ka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	2	2	62,5
2	2	2	50
49	2	2	50
50	2	2	50
53	2	2	62,5
54	2	2	50
59	2	2	50
84	3	3	62,5
99	2	2	27,5

Tabela 31

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwuetylo-N-/butoksymetylo/-acetanilid („Butachlor”)

Odtrut- ka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	3	3	25
2	3	3	25
49	3	3	37,5
50	3	3	37,5
53	3	3	25
54	3	3	37,5

Tabela 32

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2,6-dwuetylo-N-/metoksymetylo/-acetanilid („Alachlor”)

Związek nr Odtrut- ka	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	0,25	0,25	37,5
2	0,5	0,5	25
49	0,5	0,5	12,5
50	0,25	0,25	25
53	0,25	0,25	25
54	0,5	0,5	25

Tabela 33

Środek chwastobójczy: 2-chloro-6-etylo-N-/2"-metoksy-1"-metyloetylo/-aceto-o-toluidyd („metolachlor”)

Odtrut- ka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	3	0,75	37,5

Tabela 34

Środek chwastobójczy: 2-chloro-6-etylo-N-/etoksy-metylo/-aceto-o-toluidyd („Acetochlor”)

Odtrut- ka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	0,25	0,25	25
2	0,25	0,25	12,5
49	0,25	0,25	12,5
50	0,25	0,25	12,5
53	0,25	0,25	12,5
54	0,25	0,25	12,5

Tabela 35

Środek chwastobójczy: 2,6-dwunitro-N,N-dwupropylo-4-trójlfluorometyloanilina („Trifluralin”)

Odtrut- ka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	1	1	37,5
2	1	1	25
50	1	1	12,5
53	1	1	25
54	1	1	37,5

Tabela 36

Środek chwastobójczy: 2,6-dwuchlorobenzonitryl („Dichlobenil”)

Odtrut- ka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	0,5	0,5	12,5
2	0,5	0,5	12,5
49	0,5	0,5	25
50	0,5	0,5	25
53	0,5	0,5	25
54	0,5	0,5	25

Tabela 37

Środek chwastobójczy: dwuizopropylotiokarbami-
nian S-2,3,3-trójlchloroallilowy („Tri-allate”)

Odrut- ka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	4	4	12,5
2	4	4	25
49	4	4	12,5
50	4	4	25
53	4	4	25
54	4	4	25

Przykład XXIII. Próba z odtrutką i środkiem chwastobójczym na sucho zasianym ryżu. Aplikowanie odtrutki w postaci zaprawiania nasion.

Nasiona ryżu miesza się w zbiorniku szklanym z substancją badaną jako odtrutka. Nasiona i produkt starannie miesza się razem drogą wstrząsania i wirowania. Następnie pojemnik (47 cm długości, 29 cm szerokości i 24 cm wysokości) napełnia się piaszczystą gliną i wysiewa się zaprawione nasiona. Po przykryciu nasion opryskuje się mgławicowo powierzchnię gleby środkiem chwastobójczym w rozcieńczonym roztworze. Po upływie około 20 dni od wysiania (rośliny ryżu w stadium 3-liści) powierzchnię gleby okrywa się warstwą wody o wysokości 4 cm. Po upływie 30 dni od zaaplikowania środka chwastobójczego ocenia się w % działanie ochronne odtrutki. Jako sprawdzian służą przy tym rośliny traktowane samym środkiem chwastobójczym (bez działania ochronnego) oraz zupełnie nietraktowane rośliny sprawdzianowe (100% wzrost). Wyniki zestawiono w podanych niżej tablicach 38 i 39.

Tabela 38

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwyetylo-N-/2"-propyloksytetylo/-acetanilid („Propolachlor”)

Odrut- ka Związek nr	Dawka g na kg nasion	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	2 g	3	37,5

Tabela 39

Środek chwastobójczy: 2-chloro-6'-etylo-N-/2"-metoksy-1"-metyloetylo/-aceto-o-toluidyd („Metolachlor”)

Odrut- ka Związek nr	Dawka g na kg nasion	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	1 g	0,5	62,5

Przykład XXIV. Próba z odtrutką i środkiem chwastobójczym w tzw. suchym ryżu. (Ryż wysiewa się na sucho, nawilżanie wodą zachodzi drogą naturalnych opadów deszczu). Aplikowanie odtrutki i środka chwastobójczego w postaci mieszaniny zbiornikowej.

Nasiona ryżu wysiewa się w pojemniku (47 cm długości, 29 cm szerokości i 24 cm wysokości); przykrywa i lekko wciska. Następnie badaną jako odtrutka substancję w postaci rozcieńczonego roztworu razem ze środkiem chwastobójczym w postaci mieszaniny zbiornikowej opryskuje się mgławicowo. Po upływie 24 dni od wysiania ocenia się w % działanie ochronne odtrutki. Jako sprawdzian służą przy tym rośliny traktowane samym środkiem chwastobójczym (bez działania ochronnego) oraz zupełnie nietraktowane rośliny sprawdzianowe (100% wzrost). Wyniki zestawiono w podanych niżej tabelach 40—47.

Tabela 40

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwyetylo-N-/2"-propyloksytetylo/-acetanilid („Propolachlor”)

Odrut- ka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	2	2	62,5
2	2	2	50
49	2	2	50
50	2	2	50
53	2	2	62,5
54	2	2	50
59	2	2	50
84	2	2	62,5
99	2	2	37,5

Tabela 41

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwyetylo-N-/butoksymetylo/-acetanilid („Butolachlor”)

Odrut- ka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	3	3	25
2	3	3	25
49	3	3	37,5
50	3	3	37,5
53	3	3	25
54	3	3	37,5

Przykład XXV. Próba z odtrutką i środkiem chwastobójczym w tzw. suchym ryżu. Aplikowanie odtrutki w postaci zaprawiania nasion.

Nasiona ryżu odmiany IR-36 miesza się w zbiorniku szklanym z badaną jako odtrutka substancją. Nasiona i produkt starannie miesza się razem drogą wstrząsania i wirowania. Następnie pojemnik (47 cm długości, 29 cm szerokości i 24 cm wysokości) z tworzywa sztucznego napełnia się piaszczy-

Tabela 42

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwyetylo-N-/metoksymetylo/-acetanilid („Alachlor”)

Odtrut- ka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	0,25	0,25	37,5
2	0,5	0,5	25
49	0,5	0,5	12,5
50	0,5	0,5	25
53	0,25	0,25	25
54	0,5	0,5	25

Tabela 43

Środek chwastobójczy: 2-chloro-6'-etylo-N-/2"-metoksy-1"-metyloetylo/-aceto-o-toluidyd („metolachlor”)

Odtrut- ka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	3	0,75	37,5

Tabela 44

Środek chwastobójczy: 2-chloro-6'-etylo-N-/etoksy-metylo/-aceto-o-toluidyd („Acetochlor”)

Odtrut- ka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	0,25	0,25	25
2	0,25	0,25	12,5
49	0,25	0,25	12,5
50	0,25	0,25	12,5
53	0,25	0,25	12,5
54	0,25	0,25	12,5

Tabela 45

Środek chwastobójczy: 2,6-dwunitro-N,N-dwupro-pylo-4-trójjfluorometyloanilina („Trifluralin”)

Odtrut- ka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	1	1	37,5
2	1	1	25
50	1	1	12,5
53	1	1	37,5
54	1	1	25

Tabela 46

Środek chwastobójczy: 2,6-dwuchlorobenzonitryl („Dichlobenil”)

Odtrut- ka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	0,5	0,5	12,5
2	0,5	0,5	12,5
49	0,5	0,5	25
50	0,5	0,5	25
53	0,5	0,5	25
54	0,5	0,5	25

Tabela 47

Środek chwastobójczy: dwuizopropylotio-karbami-nian S-2,3-dwuchloroallilowy („Di-allate”)

Odtrut- ka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	4	4	12,5
2	4	4	25
49	4	4	12,5
50	4	4	25
53	4	4	25
54	4	4	25

sta glina i wysiewa się zaprawione nasiona. Po przykryciu nasion opryskuje się mgławicowo powierzchnię gleby środkiem chwastobójczym. Po upływie 18 dni od wysiania ocenia się w % działanie ochronne odtrutki. Jako sprawdzian służą przy tym rośliny traktowane samym środkiem chwastobójczym (bez działania ochronnego) oraz zupełnie nietraktowane rośliny sprawdzianowe (100% wzrost). Wyniki zestawiono w podanych niżej tabelach 48 i 49.

Tabela 48

Środek chwastobójczy: 2-chloro-6'-etylo-N-/2"-metoksy-1"-metyloetylo/-aceto-o-toluidyd („Metolachlor”)

Odtrut- ka Związek nr	Dawka g na kg nasion	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	1 g	0,5	62,5

Przykład XXVI. Próby z odtrutką i środkiem chwastobójczym w soi. Aplikowanie odtrutki i środka chwastobójczego w postaci mieszaniny zbiornikowej, w postępowaniu przed wzejściem.

Doniczki (górna średnia 6 cm) napęka się piaszczystą gliną i wysiewa się nasiona soi odmiany Hark. Po przykryciu nasion soi powierzchnię gle-

Tabela 49

Środek chwastobójczy: 2-chloro-2,6-dwuetylo-N-/2"-propyloksyetylo/-acetanilid („Propolachlor")

Odrutka Związek nr	Dawka g na kg nasion	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	2 g	3	37,5

by opryskuje się mgławicowo mieszaniną zbiornikową, zawierającą w rozcieńczonym roztworze badaną jako odrutka substancję razem ze środkiem chwastobójczym. Po upływie 21 dni od zaaplikowania środka chwastobójczego ocenia się w % działanie ochronne odrutki. Jako sprawdzian służą przy tym rośliny traktowane samym środkiem chwastobójczym (bez działania ochronnego) oraz zupełnie nietraktowane rośliny sprawdzianowe (100% wzrost). Wyniki zestawiono w podanej niżej tabeli 50.

Tabela 50

Środek chwastobójczy: 4-amino-6-III-rz.-butylo-4,5-dihydro-3-metylotio-1,2,4-triazynon-5 („Metribuzin")

Odrutka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	0,5	0,5	25

Przykład XXVII. Próba z odrutką i środkiem chwastobójczym w sorgo. Aplikowanie odrutki i środka chwastobójczego w postaci mieszaniny zbiornikowej, w postępowaniu przed wzejściem.

Doniczki (górna średnica 6 cm) napełnia się piaszczystą gliną i wysiewa się nasiona sorgo odmiany Funk G 522. Po przykryciu nasion powierzchnię gleby opryskuje się mgławicowo mieszaniną zbiornikową, zawierającą w rozcieńczonym roztworze badaną jako odrutka substancję razem ze środkiem chwastobójczym. Po upływie 14 dni od zaaplikowania środka chwastobójczego ocenia się w % działanie ochronne odrutki. Jako sprawdzian służą przy tym rośliny traktowane samym środkiem chwastobójczym (bez działania ochronnego) oraz zupełnie nietraktowane rośliny sprawdzianowe (100% wzrost). Wyniki zestawiono w tabeli 51.

Przykład XXVIII. Próba z odrutką i środkiem chwastobójczym w pszenicy. Aplikowanie odrutki i środka chwastobójczego w postaci mieszaniny zbiornikowej, w postępowaniu po wzejściu.

W cieplarni nasiona pszenicy wysiewa się w doniczkach z tworzywa sztucznego, zawierających 0,5 litra ziemi ogrodniczej. Po wzejściu rośliny w

Tabela 51

Środek chwastobójczy: 2-chloro-6'-etylo-N-/2"-metoksy-1"-metyloetylo/-aceto-o-toluidyd („Metolachlor")

Odrutka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
10	468	1,5	1,5
15			37,5

stadium 2—3 liści opryskuje się mgławicowo mieszaniną zbiornikową, zawierającą razem ze środkiem chwastobójczym substancję badaną jako odrutka. Po upływie 20 dni od oprysku ocenia się w % działanie ochronne odrutki. Jako sprawdzian służą przy tym rośliny traktowane samym środkiem chwastobójczym (bez działania ochronnego) oraz zupełnie nietraktowane rośliny sprawdzianowe (100% wzrost). Wyniki zestawiono w podanej niżej tabeli 52.

Tabela 52

Środek chwastobójczy: α-[4-(3',5'-dwuchloropirydyloksy-2')-fenoksy]-propionian propynylowy

Odrutka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
30	54	0,5	0,5
	132	0,5	0,5
	197	0,5	0,5
35	461	0,5	0,5
			37,5

Przykład XXIX. Próba z odrutką i środkiem chwastobójczym w zbożu. Aplikowanie odrutki i środka chwastobójczego w postaci mieszaniny zbiornikowej, w postępowaniu przed wzejściem.

W cieplarni nasiona pszenicy i jęczmienia wysiewa się w doniczkach (górna średnica 11 cm) z tworzywa sztucznego, zawierających 0,5 litra ziemi ogrodniczej. Po przykryciu nasion badaną jako odrutka substancję razem ze środkiem chwastobójczym aplikuje się w postaci mieszaniny zbiornikowej. Po upływie 24 dni od zaaplikowania ocenia się w % działanie ochronne odrutki. Jako sprawdzian służą przy tym rośliny traktowane samym środkiem chwastobójczym (bez działania ochronnego) oraz zupełnie nietraktowane rośliny sprawdzianowe (100% wzrost). Wyniki zestawiono w tabelach 53 i 54, w których środkiem chwastobójczym jest 2-chloro-6'-etylo-N-/2"-metoksy-1"-metyloetylo/-aceto-o-toluidyd („Metolachlor").

Przykład XXX. Próba z odrutką i środkiem chwastobójczym w kukurydzy. Aplikowanie odrutki i środka chwastobójczego w postaci mieszaniny zbiornikowej, w postępowaniu przed wzejściem.

W cieplarni nasiona kukurydzy odmiany LG 5

Tabela 53
Uprawa pszenicy (odmiany Farnase)

Odtrutka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
2	1	1	25

Tabela 54
Uprawa jęczmienia

Odtrutka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
1	1	1	25

wysiewa się w doniczkach (górną średnica 11 cm) z tworzywa sztucznego, zawierających 0,5 litra ziemi ogrodniczej. Po przykryciu nasion na powierzchnię gleby aplikuje się mieszaninę zbiornikową, zawierającą razem ze środkiem chwastobójczym substancję badaną jako odtrutka. Po upływie 18 dni od zaaplikowania ocenia się w % działanie ochronne odtrutki. Jako sprawdzian służą przy tym rośliny traktowane samym środkiem chwastobójczym (bez działania ochronnego) oraz zupełnie nietraktowane rośliny sprawdzianowe (100% wzrost). Wyniki zestawiono w podanej niżej tabeli 55.

Tabela 55
Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwumetylo-N-(2"-metoksy-1"-metyloetylo)-acetanilid

Odtrutka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
2	2	2	25

Przykład XXXI. Próba z odtrutką i środkiem chwastobójczym w kukurydzy. Aplikowanie odtrutki drogą zaprawiania nasion.

Nasiona kukurydzy odmiany LG 5 miesza się w zbiorniku szklanym z substancją badaną jako odtrutka. Nasiona i produkt starannie miesza się razem drogą wstrząsania i wirowania. Doniczki (górną średnica 11 cm) z tworzywa sztucznego napełnia się ziemią ogrodniczą i wysiewa się zaprawione nasiona. Po przykryciu nasion aplikuje się przed wzejściem roślin środek chwastobójczy. Po upływie 18 dni od zaaplikowania środka chwastobójczego ocenia się w % działanie ochronne odtrutki. Jako sprawdzian służą przy tym rośliny traktowane samym środkiem chwastobójczym (bez działania ochronnego) oraz zupełnie nietraktowane rośliny sprawdzianowe (100% wzrost). Wyniki zestawiono w tabeli 56.

Tabela 56
Środek chwastobójczy: 2-chloro-2',6'-dwumetylo-N-(2"-metoksyetylo)-acetanilid („Dimetolachlor”)

Odtrutka Związek nr	Dawka kg/ha	Środek chwastobójczy dawka kg/ha	Działanie ochronne w %
2	2	0,5	25

Zastrzeżenia patentowe

- 15 1. Środek ochrony roślin uprawnych przed fitotoksycznym działaniem środków chwastobójczych, zawierający odpowiedni nośnik, **znamienny tym**, że zawiera jako odtrutkę co najmniej jedną fenylpopyrymidynę o wzorze 1, w którym n oznacza liczbę 1—5, R oznacza atom wodoru, atom chlorowca, grupę nitrową, grupę cyjanową, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, grupę chlorowcoalkilową o 1—4 atomach węgla, grupę cyanoalkilową o 1—4 atomach węgla, grupę hydroksylową, n grup alkoksyłowych o 1—4 atomach węgla, grupę chlorowcoalkoksyłową o 1—4 atomach węgla, grupę chlorowcoalkoksyalkilową o 2—8 atomach węgla, rodnik alkenyloowy o 2—4 atomach węgla, grupę chlorowcoalkenyloową o 2—4 atomach węgla, grupę alkenyloksylową o 2—4 atomach węgla, rodnik alkinyloowy o 2—4 atomach węgla, grupę merkaptu, grupę alkilotio o 1—4 atomach węgla, grupę karboksylową, grupę alkilokarbonylową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę alkoksykarbonylową o 1—4 atomach węgla w części alkoksyłowej, grupę alkenylokarbonylową o 2—4 atomach węgla w części alkenylowej, grupę alkinylokarbonylową o 2—4 atomach węgla w części alkinylowej, grupę alkilokarbonyloalkilową o 1—4 atomach węgla w każdej części alkilowej, grupę alkilokarbonyloksylową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę alkiloaminokarbonylową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę dwualkiloaminokarbonylową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę aminową, grupę alkiloaminową o 1—4 atomach węgla, grupę dwualkiloaminową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę acetyloaminową, grupę chloroacetyloaminową, grupę metyloureidową, grupę dwumetyloureidową, grupę sulfonylową, grupę alkilosulfonylową, grupę sulfamoiową, grupę alkilosulfamoiową o 1—4 atomach węgla, grupę dwualkilo-sulfamoiową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę alkoksykarbonylosulfamoiową o 1—4 atomach węgla w części alkoksyłowej, grupę dwualkoksyfosforylometylową o 1—4 atomach węgla w części alkoksyłowej, R₁ i R₂ niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, atom chlorowca, rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, grupę cyjanową, grupę hydroksylową, grupę alkoksyloową o 1—6 atomach węgla, grupę alkoksyalkilową o 2—8 atomach węgla, rodnik fenylowy, grupę fenoksyloową, grupę alkoksykarbonyloksylową o 1—4 atomach węgla w części alkoksyłowej, grupę ami-

nową, grupę alkiloaminową o 1—4 atomach węgla, grupę dwualkiloaminową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę morfolinową, grupę merkaptu, a R_2 oznacza atom wodoru, atom chlorowca, rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, grupę chlorowcoalkilową o 1—6 atomach węgla lub rodnik fenyłowy.

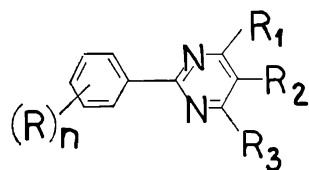
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera jako odtrutkę fenylopirymidynę o wzorze 1a, w którym R oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, R_1 oznacza atom wodoru, atom chlorowca, rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, grupę hydroksylową, grupę alkoksylową o 1—6 atomach węgla, grupę alkoksylalkilową o 2—8 atomach węgla, rodnik fenyłowy, grupę fenoksylową, grupę alkoksylkarbonyloksylową o 1—4 atomach węgla w części alkoksylowej, grupę aminową, grupę alkiloaminową o 1—4 atomach węgla, grupę dwualkiloaminową o 1—4 atomach węgla, grupę morfolinową lub grupę merkaptu, R_2 oznacza atom wodoru, atom chlorowca, rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla lub rodnik fenyłowy, a R_3 oznacza atom chlorowca, grupę hydroksylową, grupę alkoksylową o 1—6 atomach węgla, grupę alkoksylalkilową o 2—8 atomach węgla, grupę fenoksylową lub grupę merkaptu.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera jako odtrutkę fenylopirymidynę o wzorze 1b, w którym n, R, R_1 i R_3 mają znaczenie podane w zastrz. 1.

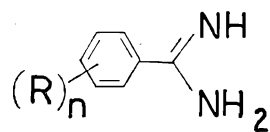
4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera jako odtrutkę 2-fenyl-4,6-dwuchloropirymidynę.

5. Sposób wytwarzania fenylopirymidyn o wzorze 1, w którym n oznacza liczbę 1—5, R oznacza atom wodoru, atom chlorowca, grupę nitrową, grupę cyjanową, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, grupę chlorowcoalkilową o 1—4 atomach węgla, grupę cyjanoalkilową o 1—4 atomach węgla, grupę hydroksylową, n grup alkoksylowych o 1—4 atomach węgla, grupę chlorowcoalkoksylową o 1—4 atomach węgla, grupę chlorowcoalkoksylalkilową o 2—8 atomach węgla, rodnik alkenyłowy o 2—4 atomach węgla, grupę chlorowcoalkenyłową o 2—4 atomach węgla, grupę alkenyloksylową o 2—4 atomach węgla, rodnik alkinyłowy o 2—4 atomach węgla, grupę merkaptu, grupę alkilotio o 1—4 atomach węgla, grupę karboksylową, grupę alkilokarbonyłową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę alkoksylkarbonyłową o 1—4 atomach węgla w części alko-

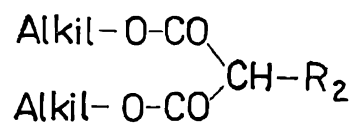
ksylowej, grupę alkenylokarbonyłową o 2—4 atomach węgla w części alkenyłowej, grupę alkinylokarbonyłową o 2—4 atomach węgla w części alkinyłowej, grupę alkilokarbonyloalkilową o 1—4 atomach węgla w każdej części alkilowej, grupę alkilokarbonyloksylową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę alkiloaminokarbonyłową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę dwualkiloaminokarbonyłową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę aminową, grupę alkiloaminową o 1—4 atomach węgla, grupę dwualkiloaminową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę acetyloaminową, grupę chloroacetyloaminową, grupę metyloureidową, grupę dwumetyloureidową, grupę sulfonilową, grupę alkilosulfonilową, grupę sufamoiłową, grupę alkilosulfamoiłową o 1—4 atomach węgla, grupę dwualkilosulfamoiłową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę alkoksylkarbonylosulfamoiłową o 1—4 atomach węgla w części alkoksylowej, grupę dwualkoksylfosforylometylową o 1—4 atomach węgla w części alkoksylowej, R_1 i R_3 niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, atom chlorowca, rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, grupę cyjanową, grupę hydroksylową, grupę alkoksylową o 1—6 atomach węgla, grupę alkoksylalkilową o 2—8 atomach węgla, rodnik fenyłowy, grupę fenoksylową, grupę alkoksylkarbonyloksylową o 1—4 atomach węgla w części alkoksylowej, grupę aminową, grupę alkoloaminową o 1—4 atomach węgla, grupę dwualkiloaminową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, grupę morfolinową, grupę merkaptu, a R_2 oznacza atom wodoru, atom chlorowca, rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, grupę chlorowcoalkilową o 1—6 atomach węgla lub rodnik fenyłowy, **znamienny tym**, że w alkoholowym roztworze w obecności równomolowej ilości alkanolanu metalu alkalicznego w temperaturze od pokojowej do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej fenyloamidynę o wzorze 2, w którym R i n mają wyżej podane znaczenie, poddaje się kondensacji z malonianem dwualkilowym o wzorze 3, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie, i następnie w środowisku rozpuszczalnika organicznego w temperaturze od 0°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej w otrzymanej 2-fenyl-4,6-dwuhydroksypirymidynie o wzorze 4, w którym R, R_2 i n mają wyżej podane znaczenie, ewentualnie wymienia się grupy hydroksylowe za pomocą chlorowcującego środka na atomy chlorowca, zaś atomy te ewentualnie wymienia się na dalsze grupy R_1 i/lub R_3 .



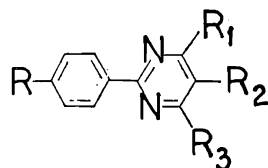
Wzór 1



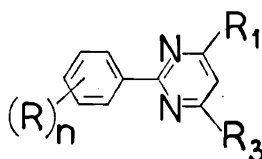
Wzór 2



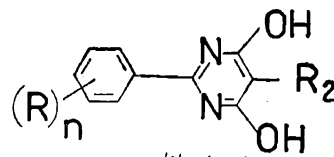
Wzór 3



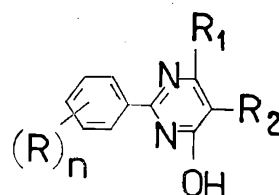
Wzór 1a



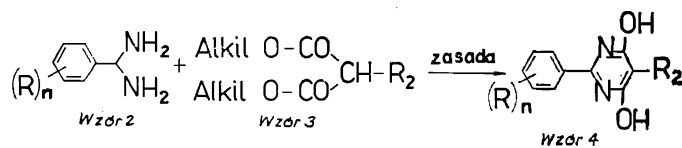
Wzór 1b



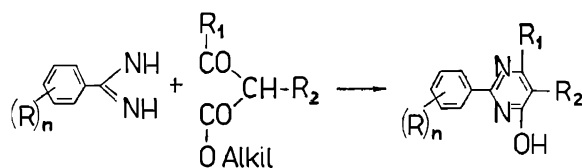
Wzór 4



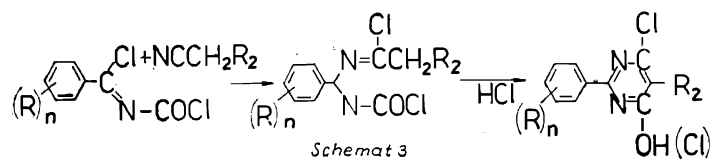
Wzór 5



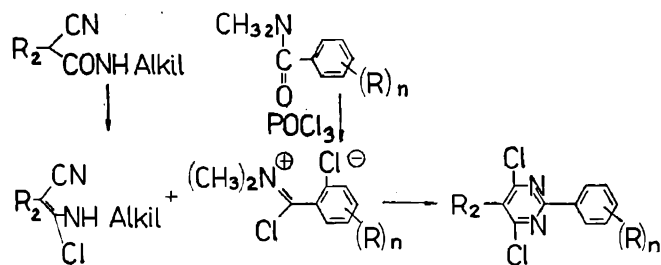
Schemat 1



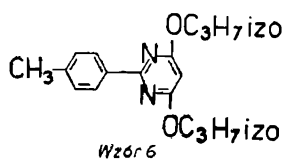
Schemat 2



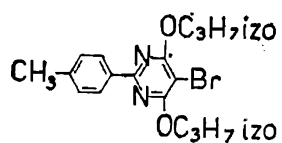
Schemat 3



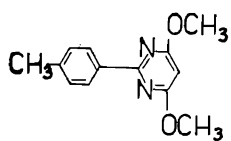
Schemat 4



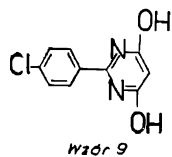
Wzór 6



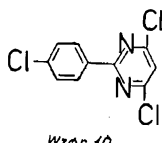
Wzór 7



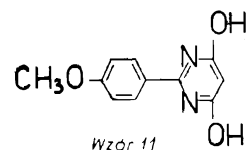
Wzór 8



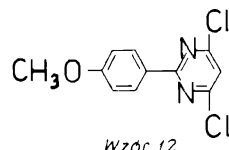
Wzór 9



Wzór 10



Wzór 11



Wzór 12



Wzór 13



Wzór 14



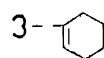
Wzór 15



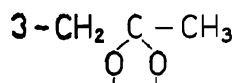
Wzór 16



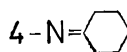
Wzór 17



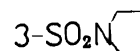
Wzór 18



Wzór 19



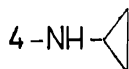
Wzór 28



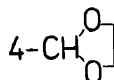
Wzór 29



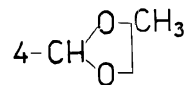
Wzór 20



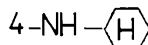
Wzór 21



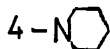
Wzór 30



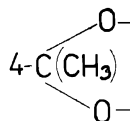
Wzór 31



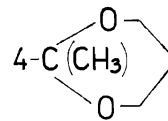
Wzór 22



Wzór 23



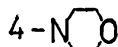
Wzór 32



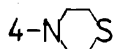
Wzór 33



Wzór 24



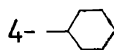
Wzór 25



Wzór 26



Wzór 27



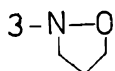
Wzór 34



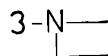
Wzór 35



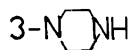
Wzór 36



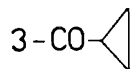
Wzór 37



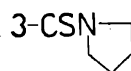
Wzór 38



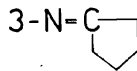
Wzór 39



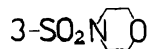
Wzór 40



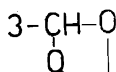
Wzór 41



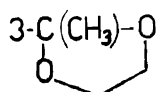
Wzór 42



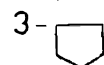
Wzór 43



Wzór 44



Wzór 45



Wzór 46