

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51945

Patent dodatkowy.
do patentu

Zgłoszono: 21.IX.1963 (P 102 594)

Pierwszeństwo: 22.IX.1962 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 27.IX.1966

Kl. 45 I, 19/62

MKP A 01 n 9/24

UKD 632.954 :
: 547

BIBLIOTEKA

Właściciel patentu: E. Merck Aktiengesellschaft, Darmstadt (Niemiecka
Republika Federalna)

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Środek do zwalczania niepożądanego wzrostu roślin

1

Stwierdzono, że kwasy fluoreno-9-karboksylowe, ich sole i estry jak też produkty podstawienia w kombinacji z substancjami chwastobójczymi i (lub) innymi substancjami regulującymi wzrost, nadają się doskonale do zwalczania niepożądanego wzrostu roślin.

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania niepożądanego wzrostu roślin, który jako substancję czynną zawiera jeden lub kilka związków z grupy kwasu fluoreno-9-karboksylowego o wzorze 1 lub 2, w którym A oznacza H, chlorowiec np. F, Cl, Br, J, grupę OH lub O-acyl o alifatycznym rodniku alkilowym zawierającym do 7 atomów węgla lub o rodniku benzoilowym, Z oznacza H, alkil zawierający do 8 atomów węgla lub równoważnik atomu metalu albo grupę amonową a R, R' i R'' oznaczają H, chlorowiec jak F, Cl, Br, J lub grupę OH, przy czym podstawniki są jednakowe lub różne, w postaci mieszaniny z jedną lub więcej substancjami chwastobójczymi i (lub) regulującymi wzrost roślin.

Szczególnie aktywne są pochodne kwasu fluoreno-9-karboksylowego, przedstawione wzorami 3-9, przy czym we wzorach 7, 8 i 9 Z, R, R', R'' mają wyżej podane znaczenie a każdorazowo powyżej dwa a co najmniej jeden z podstawników R, R' i R'' oznacza wodór.

Poszczególnymi czynnymi związkami są np. następujące: kwas 9-fluorenolo-9-karboksylowy, jego sole amonowe i z metalami alkalicznymi, jego

2

estry metylowe, etylowe, n-propylowe, izopropylowe, n-butyłowe, izobutyłowe, trzeciorzędowe butylowe, n-amyłowe, izoamyłowe, n-heksylowe, n-heptyłowe, n-oktyłowe i izooktyłowe; kwas 9-chlorofluoreno-9-karboksylowy, jego sole amonowe i z metalami alkalicznymi jak też estry metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, n-butyłowy, izobutyłowy, trzeciorzęd. butylowy, amyłowy, izoamyłowy i heptyłowy; pochodne wyżej wymienionych związków, zawierające w pierścieniach sześciocłonowych jeden lub dwa podstawniki korzystnie w pozycji 2, 3 lub 4 albo w pozycji 2 i 4 lub 2 i 7, przy czym szczególnie korzystne są pochodne 1,4-, 2,7- lub 3,6-dwuchlorowcowe. Przez bezpośrednie chlorowcowanie otrzymuje się poza tym z kwasu fluoreno-9-karboksylowego kwas fluorenolo-9-karboksylowy-9 i kwas 9-chlorowcofluorenokarboksylowy-9, związki x-mono lub x,x-dwuchlorowcowe, o niezidentyfikowanych miejscach podstawienia atomów chlorowca.

Pochodne kwasu fluoreno-9-karboksylowego można otrzymać znanymi metodami. Estry kwasu fluorenolo-9-karboksylowego-9 można otrzymać przez bezpośrednie zestryfikowanie tego kwasu albo poprzez chlorek kwasu 9-chlorofluoreno-karboksylowego-9, który przeprowadza się znanymi metodami w pożądaną ester a atom chloru znajdujący się w pozycji 9 zastępuje się grupą hydroksylową przez traktowanie wodorotlenkiem sre-

bra. Odpowiednio na drodze acylowania estrów, względnie amidów kwasu fluorenolokarboksylowego otrzymuje się odpowiednie związki acylowe. Podstawiony kwas fluorenolokarboksylowy o wzorze (8), który służy jako substancja wyjściowa do otrzymywania związków podstawionych w pierścieniach aromatycznych (odpowiadających wzorom 7-9) można otrzymać z odpowiednio podstawionych pochodnych fenantrenochinonu przez zwykłe przegrupowanie kwasu benzylowego. Niektóre podstawniki pierścienia aromatycznego można również wprowadzić bezpośrednio do związku niepodstawionego np. przez chlorowcowanie.

Zasadniczo wszystkie znane środki chwastobójcze i wszystkie substancje regulujące wzrost można mieszać z opisanymi pochodnymi kwasu fluorenolo-9-karboksylowego, otrzymując przy tym aktywne środki chwastobójcze. Takimi znanymi herbicydami wzrostowymi są np. podstawione kwasy fenoksyalkanokarboksylowe i ich pochodne, zwłaszcza estry i sole np. kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy, kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy, kwas 2,4,5-trójklorofenoksyoctowy; odpowiednie pochodne kwasów propionowego i masłowego; siarczany 2,4-dwuchlorofenoksyetylosodowy, siarczany 2-metylo-4-chlorofenoksyetylosodowy, siarczany 2,4,5-trójklorofenoksyetylosodowy; benzoesany 2,4-dwuchlorofenoksyetylowe, 2,2-dwuchloropropionian kwasu 2-(2,4,5-trójklorofenoksy)-etylowego, fosforyn trój-(2,4-dwuchlorofenoksyetylowy); kwas β -naftyloksyoctowy; podstawione kwasy benzoesowe i inne kwasy arylokarboksylowe jak też aryloalkanokarboksylowe i ich pochodne jak kwas 2,3,6-trójklorobenzoesowy, 2,3,5,6-czterochlorobenzoesowy, polichlorobenzoesowy, 2,3,5-trójjodobenzoesowy, 2,4-dwuchloro-3-nitrobenzoesowy, 3-amino-2,5-dwuchlorobenzoesowy, 2-metoksy-3,6-dwuchlorobenzoesowy, 2-metoksy-3,5,6-trójklorobenzoesowy, nityl kwasu 2,6-dwuchlorobenzoesowego, nityl kwasu 2-chloro-6-metylobenzoesowego, nityl kwasu 2,4,6-trójklorobenzoesowego, kwas 2,3,6-trójklorofenylooctowy, amid kwasu 2,3,6-trójklorofenylooctowego, kwas 1-naftylooctowy; poza tym kwasy aryloftalamidowe i ich pochodne jak np. kwas N-naftylo-1-ftalamidowy, N-naftylo-1-ftalamid i sól dwusodowa kwasu 3,6-endooksoheksahydroftalowego. Jako herbicydy nie mające charakteru substancji wzrostowych dodaje się np. podstawione pochodne fenylomocznika jak 3-(p-chlorofenylo)-1,1-dwumetylomocznik, 3-fenylo-1,1-dwumetylomocznik, 3-(3,4-dwuchlorofenylo)-1,1-dwumetylomocznik, 1-(n-butylo)-3-(3,4-dwuchlorofenylo)-1-metylomocznik, dwuchlorofenylo-1-metylomocznik, chlorofenylo-1-metylomocznik, cyklooktylodwumetylomocznik, 1,3-bis-(2,2,2-trójkloro-1-hydroksyetylo)-mocznik; dalej kwasy N-fenylkarbaminowe i pochodne jak ester izopropylowy kwasu N-fenylkarbaminowego, ester izo-propylowy kwasu N-3-chlorofenylkarbaminowego i ester 4-chloro-2-butylny kwasu N-(3-chlorofenylo)-karbaminowego; triazol i jego pochodne jak 3-amino-1,2,4-triazol, poza tym chlorowcowane kwasy tłuszczowe i ich pochodne jak kwasy trójklorooctowy, 2,2-dwuchloropropionowy, 2,2,3-trójkloropropionowy, 2,2-dwuchloromasłowy; hydrazyd kwasu

maleinowego i jego pochodne; dalej tiolo i dwutiokarbaminiany jak 2-chloroallilodwumetylo-dwutiokarbaminian, Na-N-metylodwutiokarbaminian, N,N-dwa-n-propylotiokarbaminian, 2,3-dwuchloro i 2,3,3-trójkloroallilodwumetylo-dwutiokarbaminian; triazyna jak 2-chloro-4,6-bis-(dwumetyloamino)-sym-triazyna, 2-chloro-4,6-bis-(etyloamino)-sym-triazyna i 2-chloro-4-etyloamino-6-izopropylamino-sym-triazyna; pochodne dwupirydynonowe jak dwubromek 1,1'-etyleno-2,2'-dwupirydynonowy, dwuchlorek 1,1'-dwumetylo-4,4'-dwupirydynonowy; pirydazony jak np. 1-fenylo-4-amino-5-chloro-pirydazol-6; uracyle jak np. 5-bromo-3-izopropyl-6-metylouracyl lub 3-(n-butylo)-6-metylouracyl; fenole i krezole jak np. 4,6-dwunitro-2-II rzęd.-butyfenol, 4,6-dwunitro-o-krezol, lub 5-chlorofenol; kwasy indolo-3-alkanokarboksylowe i pochodne jak np. kwas β -indolilooctowy jego nityl i amid, kwas β -indolilomasłowy, giberelina i jej pochodne jak kwas giberelinowy (giberelina A3) poza tym kinina i jej pochodne jak 6-(2-furfurylo)-aminopuryna jak też związki zawierające czwartorzędowy azot, jak chlorek β -chloroetylo-trójmetyloamoniowy, chlorek (4-hydroksy-5-izopropyl-2-metylofenylo)-trójmetyloamoniowy lub chlorek [5-izopropyl-2-metylo-4-(piperidynokarbonyloksy)-fenylo]-trójmetyloamoniowy; poza tym kwasy aryloborowe i ich pochodne, np. kwas fenylborowy; oraz mocznik i pochodne puryny np. adenina.

Korzystne są takie środki według wynalazku, które obok kwasu fluoreno-9-karboksylowego i (lub) jego pochodnych, zawierają jeden lub więcej herbicydów wzrostowych z grupy podstawionych kwasów fenoksyalkanokarboksylowych względnie ich pochodnych.

Szczególnie odpowiednie jako składowe substancje czynne są związki odpowiadające wzorom 3 i 4 jak też 7 i 8.

Ilość pochodnych fluorenowych w stosunku do innych substancji chwastobójczych i (lub) regulujących wzrost pozostaje w środkach według wynalazku w stosunku wagowym 1:50 — 1:1, korzystnie 1:9 — 1:4.

Środki według wynalazku sporządza się zwłaszcza w postaci skoncentrowanych emulsji o sumarycznej zawartości substancji czynnych 20—80% wagowych, korzystnie 50% wagowych.

Związki według wynalazku można stosować do różnych celów. W zależności od tego z jakimi herbicydami wzrostowymi lub inaczej działającymi zmieszane są pochodne fluorenowe, mogą one na przykład służyć jako systemicznie działające herbicydy do utrzymywania niskiego wzrostu roślin i (lub) do ich całkowitego lub selektywnego wyniszczenia, zwłaszcza do wyeliminowania chwastów trwałych i głęboko zakorzenionych. Stosować je można do obróbki ziemi przed siewem lub przed wejściem roślin albo do obróbki roślin po wejściu. W kombinacji z systemicznie działającymi herbicydami, nie posiadającymi charakteru substancji wzrostowych, można również stosować pochodne fluorenowe do całkowitego wyniszczenia roślin. W ten sposób osiąga się polepszenie działania znanych herbicydów w stosunku do trwa-

łych chwastów korzeniowych jak też powiększenie zakresu ich działania.

Doskonałe działanie środków według wynalazku uwidocznia się zwłaszcza w tym, że za ich pomocą można zwalczyć takie chwasty dwuliścienne np. przytulia czepna (*Galium aparine*), poziomnik (gatunki *Galeopsis*), jaskier (gatunki *Ranunculus*), rdest (gatunki *Polygonum*) mokrzyca (*Stellaria media*), rumianek (gatunki *Metrickaria*), złocień (gatunki *Crysanthemum*), które za pomocą znanych herbicydów można było zniszczyć tylko z dużymi trudnościami. Z tego względu środki według wynalazku są szczególnie odpowiednie do zwalczania szerokolistnych chwastów w kulturach jednościennych roślin użytkowych.

Korzystne działanie środków według wynalazku stwierdza się w podanych poniżej doświadczeniach biologicznych.

Substancje czynne stosowane do doświadczeń oznaczone są w opisie doświadczeń następująco:

A = sól sodowa kwasu 9-fluorenolo-9-karboksyłowego;

B = ester n-butyłowy kwasu 9-fluorenolo-9-karboksyłowego;

I = kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy;

II = sól sodowa kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego;

III = sól potasowa kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego;

IV = sól dwumetyloamoniowa kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego;

V = ester izo-oktyłowy kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego;

VI = kwas 4-chloro-2-metylofenoksypropionowy;

VII = ester butyloglikolowy kwasu 4-chloro-2-metylofenoksypropionowego;

VIII = sól sodowa kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego;

IX = sól dwumetyloamoniowa kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego;

X = kwas 2,3,6-trójchlorobenzoowy;

XI = sól sodowa kwasu 2,3,6-trójchlorobenzoowego;

XII = kwas 2,3,5-trójjodobenzoowy;

XIII = ester n-heksyłowy kwasu 2,4,5-trójchlorofenoksyoctowego.

W przybliżeniu jednakowe wyniki osiąga się w tych doświadczeniach dla następujących związków: kwas fluorenolo-9-karboksyłowy-9, jego sól sodowa oraz estry alkilowe zawierające do 8 atomów węgla; kwas 2-chlorofluorenolo-9-karboksyłowy-9, jego sól sodowa i niższe estry alkilowe, zwłaszcza metylowy, etylowy i n-propylowy; kwas 2-bromofluorenolo-9-karboksyłowy-9, jego sól sodowa i ester zwłaszcza n-butyłowy; kwas 2,4-dwuchlorofluorenolo-9-karboksyłowy-9, jego sól sodowa i ester n-butyłowy; kwas 9-chloro-fluorenokarboksyłowy-9, jego sól sodowa i niższe estry alkilowe; kwas 2-jodofluoreno-karboksyłowy-9.

Przykład I. Porównanie środków według wynalazku ze stosowanymi pojedynczymi substancjami czynnymi w przypadku kropelkowego aplikowania kielkującym roślinom przytulicy czepnej (*Galium aparine*).

Młode kielkujące rośliny przytulicy czepnej pikuje się po trzy do doniczki i po dwóch dniach we wczesnym stadium tworzenia się liści poddaje się obróbce poszczególnymi środkami. Aplikowanie preparatów z substancją czynną przeprowadza się przez umieszczenie na każdym liściu 0,02 ml-owej kropelki badanego środka. Każdorazowo obróbce poddaje się 6 roślin stosując 0,04 ml preparatu na każdą roślinę. Metoda ta pozwala na zamierzone, dokładne dozowanie substancji czynnych.

Działanie środków określa się jako spadek przyrostu wysokości po obróbce (w cm i według ilości międzywęźli) i przez ocenę jakości deformacji różnego rodzaju zniekształceń, jak też wzmożonego wypuszczania pędów z kąta liścia według skali ocen 0—3 (0 = bez zmian, 1 = 25%, 2 = 50%, 3 = 100% zdeformowania, przy czym 100% zdeformowania oznacza łodygi praktycznie bezlistne. Znaną bonitację deformacji (wartości D) podają liczby zawarte w tablicy. Substancje czynne i kombinacje substancji czynnych, z dodatkiem nafty i emulgatora, stosuje się jednolicie jako 50 procentowe koncentraty emulsji.

Wyniki: badania przedstawione są w tablicy 1.

Tablica 1

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej (ppm)	Zmniejszenie przyrostu wysokości		Liczba wartości (średnia bonitacji D)	Przyrost pędu z kąta liścia % w stosunku do nietraktowanych roślin kontrolnych
		w cm	w liczbie wyrośniętych międzywęźli		
		% w stosunku do nietraktowanych roślin kontrolnych			
B	5	20	18	18	33
V	20	10	16	0	0
Suma	25	30	34	18	33
B+V w stosunku 1 : 4	25	45	50	55	50

Doświadczenie wykazuje przewyższające działanie środka według wynalazku (B + V) w porównaniu z działaniem proporcjonalnie zastosowanych składowych substancji czynnych (B względnie V).

Przykład II. Porównanie środków według wynalazku z kombinacjami znanych substancji wzrostowych w przypadku opryskiwania młodych roślin poziewnika (*Galeopsis spec.*) i przytulicy czepnej (*Galium aparine*).

Młode rośliny wymienionych chwastów pikuje się do doniczek z tworzywa sztucznego i po 2 dniach (w 2—3 stadium powstawania kolanek) opryskuje się z góry roztworami badanych środków pod urządzeniem do opryskiwania. Zahamo-

wanie wzrostu do góry określa się liczbą kolanek wypuszczonych z kątów liści jak też zniekształceniami liści, łodygi i pędów bocznych. Bonitację przeprowadza się według skali wartości od 0—3 (0 = bez zmian, 1 = słabo, 2 = silnie, 3 = bardzo mocno). Stopień uszkodzenia wyraża się liczbą otrzymaną ze wskaźników bonitacji. Wszystkie substancje czynne zastosowane są jako 20%-owe roztwory wodne zawierające jedynie substancję czynną. Jako środek zwilżający stosuje się 0,02% eteru alkiloarylopoliglikolowego w postaci wysokoprocenowego preparatu.

Wyniki badania przedstawione są w tablicy 2.

Tablica 2

Substancja czynna	poziewnik		przytulica czepna	
	stężenie preparatu (ppm)	liczba wartości	stężenie preparatu (ppm)	liczba wartości
II+A w stosunku wagowym 3:1	50	8	50	7
II+XI w stosunku wagowym 3:1	50	2	50	4
II+A w stosunku wagowym 4:1	50	7	50	5
II+VIII w stosunku wagowym 4:1	50	1	50	0

Z tablicy widoczne jest, że środki według wynalazku (II + A w stosunkach wagowych 3:1 i 4:1) przewyższają znacznie znane kombinacje substancji wzrostowych zawierające porównywalne ze sobą ilości substancji czynnych.

Przykład III. Porównanie środków według wynalazku ze znanymi środkami oraz kombinacjami substancji wzrostowych w przypadku opryskiwania młodych roślin poziewnika (*Galeopsis*

spec.) i przytulicy czepnej (*Galium aparine*).

Zastosowana metoda doświadczenia oraz sposób oceny jest taki sam jak w przykładzie poprzednim. U poziewnika zamiast pędów bocznych określa się liczbę występujących na łodydze wypukłości rakowatych. Do opryskiwania zastosowane zostały 50 procentowe koncentraty substancji czynnych podobnie jak w przykładzie I.

Wyniki badań przedstawione są w tablicy 3.

Tablica 3

Substancja czynna	A. poziewnik		B. przytulica czepna	
	Stężenie preparatu (ppm)	liczba wartości	Stężenie preparatu (ppm)	liczba wartości
B	100	2	50	6
V	100	6	50	2
VII	100	0	50	2
B+V w stosunku 3:2	100	12 = śmiertelna	50	8
V+VIII w stosunku 3:2	100	6	50	1
I+X w stosunku 3:1	100	4,6	50	4

Z tablicy widoczne jest, że środki według wynalazku (B + V, 1:4) w postaci 50 procentowych koncentratów przewyższają użyte do opryskiwania zwykłe handlowe preparaty substancji wzrostowych, o takim samym stężeniu substancji czynnych.

Przykład IV. Opryskiwanie badanymi środkami chwastów mieszanych: poziewnika (*Galeopsis*), przytulicy czepnej (*Galium*), rdestu powojo-

wego (*Polygonum*) i rumianku (*Matricaria*) rosnących w glinianych miskach.

W pokrytych ziemią miskach glinianych 20 × 20 cm sadi się w rzędach młode, wyżej wymienione chwasty znajdujące się w 2—4 stadium tworzenia się kolanek. Po 4 dniach miski opryskuje się prostopadle z góry preparatem substancji czynnej w ilości po 60 ml na miskę. Następujące właściwości bonituje się jak w przykładzie

poprzednim według skali wartości 0—3 i ze wskaźników bonitacji otrzymuje się następnie liczby wartości: deformacji, zahamowania wzrostu, rakowatej wybujałości łodygi, wypuszczania pędów.

W poniższej tablicy podane są dla czterech chwastów wartości liczb bonitacji, w odniesieniu do środka czynnego soli sodowej i soli potasowej

Tablica 4

Badane chwasty	II+III 45%-owe	V 50%-owe	I+X 3:1 20%-owe	B+V 1:9 50%-owe	B+V 2:8 50%-owe
przytulia czepna	1	2	3	7	8
poziewnik	2	5	2	8	9
rdest powojowy	1	6	2,5	6	9
rumianek	1	3	1	4	4

* preparat handlowy

W odniesieniu do soli potasowej i sodowej kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego (II + III) = 1 wynikają z tablicy następujące względne współczynniki działania preparatów w odniesieniu do czterech chwastów:

$$\begin{aligned}
 &1 \times \text{dla II + III} \\
 &3 \times \quad \quad \text{V} \\
 &1,5-2 \times \quad \quad \text{I + X} \\
 &5 \times \quad \quad \text{B + V w stosunku 1:9} \\
 &6 \times \quad \quad \text{B + V w stosunku 2:8}
 \end{aligned}$$

Środki według wynalazku (B + B w stosunku 1:9 i B + V w stosunku 2:8) wykazują prawie dwukrotnie lepsze działanie niż preparaty handlowe.

Przykład V. Opryskiwanie, mieszanych chwastów rosnących na polu w jęczmieniu jarym i owsie.

10 kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego, dla którego wartość ta przyjęta jest jako 1. Za wyjątkiem środka oznaczonego jako preparat handlowy skład preparatów odpowiada składowi podanemu w przykładzie I. Preparaty dozuje się przy stosowaniu stale takiej samej ilości substancji czynnej (50 ppm).

Wyniki podaje tablica 4.

10 Jęczmień jary i owies silnie zaatakowane żółtą drobnokwiatową (*Galinsoga parviflora*), bluszczem kurdybankiem (*Glechoma hederacea*), mokrzą (Stellaria media) i rdestem powojowym (*Polygonum convolvulus*) opryskuje się prostopadłe z góry. Zużycie wody wynosi 10 000 litrów/ha. Zboże do czasu opryskiwania znajdowało się w późnym stadium rozkrzewiania się, a chwasty z 3—6 liśćmi typowymi w stadium przed kwitnieniem. Bonituje się a) % zniszczenia chwastów w porównaniu z doświadczeniem kontrolnym, b) stan roślin, które przeżyły. Związek B stosuje się jako 50 procentowy proszek do opryskiwania, wytworzony z dodatkiem ługu posulfitowego, SiO_2 , glinki zawierającej Fe_2O_3 i środka powierzchniowo czynnego. Pozostałe preparaty wytwarza się podobnie jak to podane jest w przykładzie I o zawartości 50 substancji czynnej.

Wyniki badań podane są w tablicy 5.

Tablica 5

Rodzaj chwastu	Galinsoga		Glechoma		Stellaria		Polygonum	
Koncentrat środka do opryskiwania	0,025%		0,05%		0,05%		0,05%	
preparat	% zniszczenia chwastów	stan roślin które przeżyły	% zniszczenia chwastów	stan roślin które przeżyły	% zniszczenia chwastów	stan roślin które przeżyły	% zniszczenia chwastów	stan roślin które przeżyły
B	50	4,5	0	1	0	6	0	8
V	90	4,5	0	1	0	2,5	25	4
B+V w stosunku 1:9	100	—	50	3	0	3	50	8
B+V w stosunku 2:8	100	—	100	—	50	4,5	50	8

Z tablicy widoczne jest, że także na polu środki według wynalazku wykazują znacznie silniejsze działanie chwastobójcze aniżeli znane estry izo-oktylowe kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego.

Jęczmień jary i owies na wszystkich poletkach pozostały bez zmian.

Przykład VI. Opryskiwanie poziewnika (Ga-

30 leopsis spec.) i rdestu powojowego (*Polygonum convolvulus*) na nieuprawionej roli.

Zastosowana tu została taka sama metoda doświadczenia jak w przykładzie IV.

35 Spośród chwastów zwalcza się rdest w 3—4 stadium tworzenia liści i poziewnik w 4—5 stadium tworzenia liści (przed kwitnieniem). Określa się deformacje, zahamowanie wzrostu, rakowate wybujałości łodygi i opóźnienia w kwitnieniu po-

dobnie jak w przykładzie II według skali wartości 0—3. Jako wynik uszkodzenia określa się z liczb bonitacji liczby wartości chwastobójczej. Ocena nastąpiła po upływie 5 tygodni po obróbce. Związek V jak też preparat V + B, zmieszany w stosunku 4 : 1 zastosowano podobnie jak w przykładzie I. Obydwie pozostałe kombinacje preparatów są środkami handlowymi o znanym składzie substancji czynnej. Wszystkie preparaty zastosowano poniżej zabójczej dawki o takiej samej ilości substancji czynnej (całkowita zawartość substancji czynnej 750 g/ha).

Wyniki badań przedstawione są w tablicy 6.

Tablica 6

Preparat (750 g subst. czynnej/ha)	Chwastobójcza wartość liczbową		Względna wartość działania obydwu gatunków (V=1)
	poziwnik	rdost powojowy	
V	3	3	1x
V + B w sto- sunku 4 : 1	10 (prawie śmier- telne)	8	3x
I + X w sto- sunku 3 : 1	4	2	1x
V + XII w stosunku 3 : 1	6	0	1x

Z tablicy można zauważyć, że środek według wynalazku (V + B w stosunku 4 : 1) wykazuje około trzykrotnie większe działanie chwastobójcze aniżeli preparaty porównawcze.

Przykład VII. Zwalczanie rumianku na polu zbożowym z pszenicą ozimą „Rekord”.

Opryskiwanie przeprowadza się gdy wysokość zboża wynosiła około 35 cm a wysokość rumianku około 10 cm. Ostateczny efekt zwalczania chwastów ustala się po 5 tygodniach po opryskiwaniu. W poniższej tablicy cyfry w środkowym rzędzie oznaczają ilość litrów koncentratu w postaci emulsji użytego na 1 hektar pola z pszenicą. Przed opryskaniem koncentrat emulsji zadano każdorazowo 600 litrami wody.

Tablica 7

Koncentrat	Dozowanie l/ha	wynik w %
5% wagowych B + 45% wago- wych V	4	95
15% wagowych I + 5% wagowych X	6	75
40,7% wagowych IV + 16,3% wago- wych IX	4	80
50% wagowych V	4	45

Z tablicy widoczne jest, że środek według wynalazku (B + V), który jako substancję czynną zawiera ester kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego obok estru kwasu fluorenolo-9-karbo-
ksyowego, działa dwukrotnie silniej aniżeli środek (V), który jako jedyną substancję czynną zawiera ten sam ester kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego i to nawet w wyższym stężeniu. W porównaniu z kombinacjami preparatów znajdującymi się w handlu (I + X i IV + IX) środek według wynalazku wykazuje działanie silniejsze o 20% względnie o 25%.

Środki według wynalazku można dodawać do wszystkich zwykłych preparatów ochrony, względnie do niszczenia roślin. Środki te można stosować w postaci stałej lub ciekłej, do opryskiwania, podlewania, rozsypywania lub rozpylania zwykłymi metodami przyjętymi w ochronie roślin. Jako substancje dodatkowe, względnie wypełniacze preparatów stałych stosuje się substancje zwykle używane, jak np. glinę, kaolin, bentonit, mączkę z łupka, talk, kredę, delomit lub krzemionkę. Do zestawów ciekłych stosuje się jako rozpuszczalniki korzystnie ksylen, solvent — naftę, naftę, aceton, cykloheksan, dwumetyloformamid, lub alkohole alifatyczne. Środki w postaci koncentratów do emulsji rozcieńcza się wodą. Jeżeli stosuje się środki, które jako składowe substancji czynnej zawierają substancje rozpuszczalne w wodzie, wówczas można także, co jest samo przez się zrozumiałe, stosować wodę jako rozpuszczalnik koncentratu.

Poniżej podane są przykłady zestawów recepturowych poszczególnych form użytkowych środków do zwalczania niepożądanego wzrostu roślin.

Przykład VIII. Koncentraty do emulsji

- 42 g estru izooktylowego kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego
10 g estru n-butyloвого kwasu 9-fluorenolo-9-karbo-
ksyowego o temperaturze topnienia
70°C
23 g nafty
20 g ksylenu
5 g emulgatora
- 42 g estru izooktylowego kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego
5 g estru polioksyetyleno-sorbitanowego + al-
kiloarylosulfonianu
3 g estru n-butyloвого kwasu 9-fluorenolo-9-
karbo-
ksyowego o temperaturze topnienia
70°C
50 g solvent — nafty
- 35 g estru izooktylowego kwasu 2-metylo-4-
chlorofenoksyoctowego
10 g estru butyloвого kwasu 9-butoksyfluore-
no-9-karbo-
ksyowego o temperaturze wrze-
nia 230°C przy 12 mm Hg
10 g estru alkilofenolopoliglikolowego
45 g nafty
- 42 g estru izopropylowego kwasu 2,4-dwuchlo-
rofenoksyoctowego
10 g estru n-propylowego kwasu 9-chlorofluo-
reno-9-karbo-
ksyowego (ciekły, niedesty-
lujący)

13

- 43 g solvent — nafty
5 g emulgatora
- 5) 30 g estru butyloglikolowego kwasu chlorometylofenoksypropionowego
20 g estru izobutyloвого kwasu 9-fluorenolo-9-karboksylowego o temperaturze wrzenia 242°C przy 12 mm Hg
15 g eteru poliglikolowego alkoholu tłuszczowego
35 g acetonu
- 6) 20 g estru izooktyloвого kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego
5 g estru butyloвого kwasu x,x'-dwuchloro-9-fluorenolo-9-karboksylowego o temperaturze topnienia 109°C
25 g oleju tureckiego
50 g dwumetyloformamidu

Przykład IX. roztwory soli sodowych.

- 1) 20 g soli sodowej kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego
2 g soli sodowej kwasu 2-chloro-9-fluorenolo-9-karboksylowego
78 g wody
- 2) 10 g soli sodowej kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego
2 g soli sodowej kwasu x,x'-dwubromo-fluorenolo-9-karboksylowego
88 g wody

Przykład X. Proszki zwilżalne do opryskiwań

- 1) 25 g estru metyloвого kwasu 2,4,5-trójklorofenoksyoctowego
25 g estru metyloвого kwasu 9-acetoksyfluorenolo-9-karboksylowego o temperaturze topnienia 174°C
15 g smoły drzewnej (proszek z ługu posiarzynowego)
0,5 g alkilonaftalenosulfonianu
34,5 g glinki zawierającej Fe₂O₃
- 2) 20 g estru metyloвого kwasu 2,4-dwuchlorofenoksypropionowego
4 g estru butyloвого kwasu x,x'-9-trójkloro-fluorenolo-9-karboksylowego o temperaturze topnienia 114,5°C

14

- 8 g N-metylotaurydu kwasu olejowego
66 g bentonitu
- 3) 30 g 2-chloro-4,6-bis-(etyloamino)-triazyny
3 g estru etyloвого kwasu x,x'-dwubromo-9-acetoksy-fluoreno-9-karboksylowego
20 g proszku ługu posiarzynowego
0,5 g sulfonianu alkilonaftalenowego
26,5 g glinki zawierającej Fe₂O₃
20 g talku
- 4) 20 g kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksy-masłowego
20 g kwasu fluoreno-9-karboksylowego o temperaturze topnienia 226°C
19,5 g proszku z ługu posiarzynowego
0,5 g sulfonianu alkilonaftalenowego
30 g kaolinu

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do zwalczania niepożądanego wzrostu roślin, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję czynną jeden lub kilka związków grupy kwasu fluoreno-9-karboksylowego o wzorze 1 lub 2, w którym A — oznacza H, chlorowiec np. F, Cl, Br, J, grupę OH lub — O-acyl o alifatycznym rodniku alkilowym zawierającym do 7 atomów węgla lub o rodniku benzoilowym, Z — oznacza H, alkil zawierający do 8 atomów węgla lub równoważnik atomu metalu albo grupę amonową a R, R', R'' oznaczają H, chlorowiec jak F, Cl, Br, J lub grupę OH, przy czym podstawniki te są jednakowe lub różne, pojedynczo albo w postaci mieszaniny z jedną albo więcej substancjami chwastobójczymi i (lub) regulującymi wzrost roślin.
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję czynną kwas 9-chloro-fluoreno-9-karboksylowy i (lub) kwas 9-fluorenolo-9-karboksylowy i (lub) kwas 2-chloro-fluorenolo-9-karboksylowy-9 i (lub) sole korzystnie sodowe albo estry metylowe lub n-butyłowe tych kwasów jak też herbicyd wzrostowy z grupy podstawionych kwasów fenoksyalkanokarboksylowych, korzystnie ester izooktylowy kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego.

