



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.07.79 (P. 216975)

Pierwszeństwo: 10.07.78 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.80

Opis patentowy opublikowano: 16.06.1983

Int. Cl.³ A01N 57/10

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Monsanto Company, St. Louis (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, zawierający jako substancję czynną pochodne estru N-trójkfluoroacetylo-N-fosfonometyloglicyny, w których to związkach z atomem fosforu związane są różne grupy.

W opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 970 695 przedstawiono N-perfluoroacetylo-N-fosfonometyloglicyny o wzorze 4, w którym n oznacza liczbę całkowitą 1 do 4, a m oznacza liczbę 1 lub 0. Związki te wytwarza się działając na N-fosfonometyloglicynę bezwodnikiem perfluoroacylu w obecności kwasu perfluoroalkanokarboksylowego, z otrzymaniem związku o wzorze 4, w którym m oznacza liczbę 1, który następnie poddaje się hydrolizie, otrzymując związek o wzorze 4, w którym m oznacza liczbę 0.

N-fosfonometyloglicyna, jej sole, amidy, estry i inne pochodne są przedstawione w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 799 758 jako czynniki chwastobójcze stosowane po weźściu roślin. Inne pochodne N-fosfonometyloglicyny i stosowanie ich jako czynników regulujących wzrost roślin są przedstawione w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 853 530.

Wytwarzanie trójeźtrów N-fosfonometyloglicyny jest ujawnione w opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki nr 4 053 505 i 3 835 000 oraz w belgijskim opisie patentowym nr 849 907.

Pochodne estrowe N-trójkfluoroacetylo-N-fosfonometyloglicyny, w których grupy estrowe przyłączo-

2

ne do atomu fosforu i do grupy karboksylowej są takie same, a stanowią je rodniki alkilowe, opisuje Rueppel i inni, Biomedical Mass Spectrometry, Vol. 3 (1976), strony 28—31. Związki te otrzymano działając na N-trójkfluoroacetylowe pochodne wytworzone według opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3 970 695 dwuazobutanem w n-butanolu.

Nowe N-trójkfluoroacetylo-N-fosfonometyloglicyny, stanowiące substancję czynną środka według wynalazku, są związkami o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1 do 10 atomach węgla lub chlorowany niższy rodnik alkilowy, R₁ oznacza niższą grupę alkoksylową, niższą grupę alkilotio, fenoksyłową, fenylotio, podstawioną fenoksyłową, podstawioną fenylotio, niższą grupę alkiloaminową, niższą grupę dwualkiloaminową, morfolino lub N-piperydynoaminową, a R₂ oznacza niższy rodnik alkilotio, grupę fenoksyłową, fenylotio, podstawioną fenoksyłową, podstawioną fenylotio, niższą grupę alkiloaminową, niższą grupę dwualkiloaminową, niższą grupę alkenyloaminową, niższą grupę dwualkenyloaminową, niższą grupę alkiniloaminową, niższą grupę dwualkiniloaminową, morfolino lub N-piperydynoaminową, z tym ograniczeniem, że R₁ i R₂ nie mogą mieć takiego samego znaczenia.

Terminy „niższy rodnik alkilowy”, „niższy rodnik alkenyloowy”, „niższy rodnik alkinilowy”, „niższa grupa alkoksylowa” i „niższa grupa alkilotio” oznaczają rodniki zawierające do 6 atomów węgla w łańcuchu prostym lub rozgałęzionym.

Termin „atom chlorowca” oznacza atom chloru, bromu, jodu lub fluoru.

Przykładami podstawionych grup fenoksylowych i fenylotio R_1 i R_2 są monopodstawione grupy fenylotio i fenoksylowe, z podstawnikiem w położeniu orto, meta lub para, np. chlorofenoksylowa, bromofenoksylowa, fluorofenylotio, cyjanofenylotio, nitrofenylotio i trójfluorometylofenoksylowa, a przykładami dwupodstawionych grup fenylotio i fenoksylowych, gdzie podstawniki są takie same lub różne i są umiejscowione w położeniach 2, 3, 4, 5 lub 6 pierścienia fenylowego, są dwuchlorofenoksylowa, dwubromofenylotio, chlorocyjanofenoksylowa, dwucyanofenoksylowa, dwunitrofenoksylowa, bromonitrofenylotio, chlorotrójfluorometylofenoksylowa i podobne.

Przykładami rodników alkilowych R są metylowy, etylowy, propylowy, heksylowy, cykloheksylowy, decylowy i ich izomery. Korzystnie, R oznacza niższy rodnik alkilowy, tj. rodnik alkilowy o 1 do 6 atomach węgla.

Nowe związki stanowiące składnik czynny środka według wynalazku wytwarza się działając na dwuchlorek estru N-trójfluoroacetylo-N-fosfonometyloglicyny o wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, kolejno czynnikami nukleofilowymi R_1H i R_2H , gdzie R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenia, w organicznym rozpuszczalniku i w obecności trzeciorzędowej aminy, wiążącej chlorowodór, w warunkach zasadniczo bezwodnych, w od około 10 do około 50°C, korzystnie w temperaturze pokojowej.

W wytwarzaniu związków o wzorze 1 wiążąca chlorowodór trzeciorzędową aminę korzystnie stosuje się w nadmiarze w stosunku do ilości stechiometrycznej, dla zapewnienia całkowitego przebiegu reakcji. Termin „wiążąca chlorowodór trzeciorzędowa amina” oznacza trzeciorzędowe alkiloaminy, jak trójmetyloamina, trójetyloamina, trójbutyloamina, trójheksyloamina i podobne oraz trzeciorzędowe aminy aromatyczne, jak pirydyna, chinolina i podobne.

Stosunek reagentów musi być regulowany w każdym etapie. Dla fachowców jest oczywiste, że każdy atom chloru w dwuchlorku N-trójfluoroacetylo-N-fosfonometyloglicyny będzie reagować z jednym nukleofilem (R_1H lub R_2H), w związku z czym w każdym etapie należy stosować jeden równoważnik odczynnika nukleofilowego na mol dwuchlorku.

Odczynniki nukleofilowe dodaje się kolejno, przy mieszaniu, dla zapewnienia dokładnego kontaktu z dwuchlorkiem, a oba dodania wykonuje się w dostatecznym odstępie czasu, by zapewnić całkowity przebieg reakcji pierwszego odczynnika przed dodaniem drugiego.

W innym przypadku otrzymuje się mieszaninę produktów, z której bardzo trudno jest wyodrębnić związek o wzorze 1.

Stosowany jako reagent dwuchlorek estru o wzorze 2 otrzymuje się działając na ester N-fosfonometyloglicyny o wzorze 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie, bezwodnikiem kwasu trójfluorooctowego, w około 10 do około 35°C, usuwając nadmiar bezwodnika, a następnie działając na produkt reakcji nadmiarem chlorku tionyłu, w warunkach

wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Nadmiar chlorku tionyłu usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując dwuchlorek o wzorze 2.

Związki o wzorze 1 są użyteczne jako czynniki chwastobójcze.

Wynalazek jest ilustrowany poniższymi przykładami, nie ograniczającymi jego zakresu.

Przykład I. N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynian etylu (3,96 g, 0,012 mola) rozpuszczono w 50 ml eteru i wkropiono do roztworu dwuetyloaminy (2,89 g, 0,0396 mola) w 50 ml eteru. Po 30 minutach dodano fenol (1,13 g, 0,012 mola) w 50 ml eteru, w ciągu 10 minut. Całość mieszano w ciągu nocy w temperaturze pokojowej, po czym przesączono, przesącz przemyto dwukrotnie 50 ml porcjami 3% wodorotlenku amonu, wysuszono nad siarczanem magnezu i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując N-trójfluoroacetylo-N-(N',N'-dwuetyloamino)(fenoksy)(fosfonometylo)glicynian etylu w postaci klarownego oleju, $n_D^{27} = 1,4671$.

Analiza elementarna;

obliczono: C 48,12%, H 5,70%, N 6,60%;

znaleziono: C 48,26%, H 5,67%, N 6,54%.

Przykład II. Roztwór N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (3,63 g, 0,011 mola) w 50 ml benzenu zadano roztworem N-metyloaniliny (2,46 g, 0,023 mola) i trójetyloaminy (2,3 g, 0,023 mola) w 40 ml benzenu. Otrzymaną mieszaninę utrzymywano w ciągu 5 godzin we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną, po czym oziębiono do 25°C i zadano fenolem (1,03 g, 0,011 mola). Po upływie 3 godzin mieszaninę reakcyjną przesączono i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostałość ekstrahowano do eteru naftowego, a ekstrakt przemyto 50 ml 3% wodnego wodorotlenku amonu i 50 ml 5% wodnego kwasu solnego.

Po wysuszeniu nad siarczanem magnezu roztwór odparowano, otrzymując N-trójfluoroacetylo-N-(N'-metyloanilino)-(fenoksy)(fosfonometylo)glicynian etylu w postaci złotej barwy oleju (4,6 g), $n_D^{27} = 1,5086$.

Analiza elementarna;

obliczono: C 52,41%, H 4,84%, N 6,11%, P 6,76%;

znaleziono C 52,19%, H 4,86%, N 6,12%, P 6,66%.

Przykład III. N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynian etylu (6,6 g, 0,02 mola) rozpuszczono w 100 ml eteru, oziębiono do 0°C i zadano roztworem metanolu (0,8 g, 0,02 mola) i trójetyloaminy (2,78 g, 0,02 mola) w 50 ml eteru. Po upływie 2 godzin roztwór przesączono, a przesącz oziębiono do 0°C i zadano roztworem tiofenolu (2,05 ml, 0,02 mola) i trójetyloaminy (2,78 ml, 0,02 mola) w 50 ml eteru. Po upływie dalszych 2 godzin roztwór przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostałość ekstrahowano do eteru naftowego, a eter naftowy usunięto przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość (1,5 g) poddano chromatografii na żelu krzemionkowym, eluując mieszaniną eter/benzen (7:3). Otrzymano N-trójfluoroacetylo-N-[metoksy(fenylotio)fosfonometylo]glicynian etylu w postaci bezbarwnego oleju (1 g), $n_D = 1,5047$.

Analiza elementarna;

obliczono: C 42,11%, H 4,29%, P 7,76%;

znaleziono: C 42,50%, H 4,54%, P 7,71%.

Przykład IV. Roztwór N-trójfliuoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (8,25 g, 0,025 mola) w 100 ml eteru oziębiono do 0°C i zadano roztworem metanolu (1,01 ml, 0,025 mola) i trójetiloaminy (3,49 ml, 0,025 mola) w 100 ml eteru. Po upływie 2 godzin mieszaninę przesączono, a przesącz oziębiono do 0°C i zadano roztworem m-chlorofenolu (3,21 g, 0,025 mola) i trójetiloaminy (3,49 ml, 0,025 mola) w 100 ml eteru. Otrzymany roztwór mieszano w ciągu nocy w 25°C, przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostałość ekstrahowano do eteru naftowego, a otrzymany roztwór odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując N-trójfliuoroacetylo-N-(metoksy(m-chlorofenoksy)fosfonometylo)glicynian etylu w postaci żółtej barwy oleju (7,55 g), $n_D^{20}=1,4803$.

Analiza elementarna;

obliczono: C 40,26%, H 3,86%, P 7,42%;

znaleziono: C 40,22%, H 3,81%, P 7,41%.

Przykład V. Roztwór N-trójfliuoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (8,25 g, 0,025 mola) w 100 ml eteru oziębiono do 0°C i dodano roztwór metanolu (1,01 ml, 0,025 mola) i trójetiloaminy (3,49 ml, 0,025 mola) w 30 ml eteru. Po upływie 2 godzin mieszaninę reakcyjną przesączono, a przesącz oziębiono do 0°C i zadano metanotiolem (1,38 ml, 0,025 mola) i trójetiloaminą (3,49 ml, 0,025 mola). Całość mieszano w ciągu nocy, po czym odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując olej, który poddano chromatografii na żelu krzemionkowym.

Kolumnę eluowano mieszaniną chlorek metylenu/octan etylu, otrzymując N-trójfliuoroacetylo-N-(metoksy(metylotio)fosfonometylo)glicynian etylu (2,3 g) w postaci oleju, $n_D^{20}=1,4571$.

Analiza elementarna;

obliczono: C 32,05%, H 4,48%, P 9,19%;

znaleziono: C 32,16%, H 4,53%, P 9,07%.

Przykład VI. Roztwór N-trójfliuoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (8,25 g, 0,025 mola) w 150 ml eteru oziębiono do 0°C i zadano roztworem metanolu (1,01 ml, 0,025 mola) i trójetiloaminy (3,49 ml, 0,025 mola) w 25 ml eteru. Roztwór mieszano w ciągu 2 godzin, przesączono, a przesącz oziębiono i zadano izopropiloaminą (4,25 ml, 0,05 mola) w 100 ml eteru.

Całość mieszano w ciągu 16 godzin, mieszaninę przesączono, a przesącz przemyto wodą, wysuszono nad siarczanem sodu i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując N-trójfliuoroacetylo-N-(metoksy/izopropiloamino)fosfonometylo-glicynian etylu (6,1 g) w postaci żółtej barwy oleju, $n_D^{20}=1,4335$.

Analiza elementarna;

obliczono: C 37,94%, H 5,79%, P 8,89%;

znaleziono: C 37,91%, H 5,95%, P 8,96%.

Przykład VII. Roztwór N-trójfliuoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (8,25 g, 0,025 mola) w eterze (150 ml) oziębiono do 0°C i dodano do niego roztwór fenolu (2,35 g, 0,025 mola) i trójetiloaminy (3,49 ml, 0,025 mola) w 50 ml eteru. Całość mieszano w ciągu 3 godzin, po czym przesączono.

Przesącz oziębiono do 0°C i dodano tiofenol (2,5 ml, 0,025 mola) i trójetiloaminę (3,49 ml, 0,025 mola) w

50 ml eteru. Otrzymany roztwór mieszano w ciągu nocy w 25°C, przesączono i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość poddano chromatografii na żelu krzemionkowym, eluując wpięrk chlorkiem metylenu, a następnie eterem. Otrzymano N-trójfliuoroacetylo-N-(fenoksy/fenylotio)fosfonometylo)glicynian etylu (7,97 g) w postaci białej barwy ciała stałego o temperaturze topnienia 80–82°C.

Analiza elementarna;

obliczono: C 49,46%, H 4,15%, P 6,71%;

znaleziono: C 49,49%, H 4,30%, P 6,87%.

Przykład VIII. Roztwór fenolu (2,3 g, 0,025 mola) i trójetiloaminy (3,49 ml, 0,025 mola) w 50 ml eteru dodano do roztworu N-trójfliuoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (8,25 g, 0,025 mola) w 150 ml eteru. Otrzymany roztwór przesączono, a przesącz oziębiono do 0°C i zadano izopropiloaminą (4,2 ml, 0,05 mola) w 50 ml eteru.

Całość mieszano w ciągu nocy w 25°C, przesączono, a przesącz przemyto wodą, wysuszono nad siarczanem sodu i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując stały produkt o konsystencji gumy. Produkt ten roztało z eterem naftowym, otrzymując N-trójfliuoroacetylo-N-(fenoksy/N'-izopropiloamino)fosfonometylo)glicynian etylu (5,25 g) o postaci białej barwy ciała stałego o temperaturze topnienia 80–82°C.

Analiza elementarna;

obliczono: C 46,83%, H 5,40%, N 6,83%;

znaleziono: C 46,62%, H 5,39%, N 6,80%.

Przykład IX. Roztwór metanolu (1,01 ml, 0,025 mola) i trójetiloaminy (3,49 ml, 0,025 mola) w 50 ml eteru dodano do roztworu N-trójfliuoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (8,23 g, 0,025 mola) w 150 ml eteru, w 0°C. Całość mieszano w ciągu 2 godzin, po czym przesączono. Przesącz oziębiono do 0°C i zadano N-aminopiperydyną (5,2 ml, 0,05 mola) w 50 ml eteru.

Całość mieszano w ciągu nocy, po czym mieszaninę reakcyjną przesączono, przemyto 25 ml wody, wysuszono nad siarczanem sodu i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostały olej przesączono przez florosil w chlorku metylenu i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując N-trójfliuoroacetylo-N-(metoksy-/N'-piperydynoamino)fosfonometylo)glicynian etylu (0,9 g) w postaci jasno-żółtej barwy oleju, $n_D^{20}=1,4516$.

Analiza elementarna;

obliczono (·1/2 H₂O): C 39,16%, H 6,02%, N 10,54%;

znaleziono: C 39,30%, H 5,98%, N 10,03%.

Przykład X. Roztwór N-trójfliuoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (8,25 g, 0,025 mola) w czterowodorofuranie (THF) (150 ml) dodano do N-metyloaniliny (5,3 ml, 0,05 mola) w THF, w 60°C. Po upływie 24 godzin roztwór oziębiono do 25°C i przesączono, a przesącz zadano roztworem metanolu (1,01 ml, 0,025 mola) i trójetiloaminy (3,49 ml, 0,025 mola) w 50 ml THF. Całość mieszano w ciągu nocy, po czym przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Oleista pozostałość poddano chromatografii na florosilu, eluując chlorkiem metylenu. Eluat przemyto 10% kwasem solnym, nasyconym wodnym roztworem chlorku sodu, 30% wodorotlenku amonu

i nasyconym wodnym chlorkiem sodu. Roztwór wysuszono nad siarczanem sodu i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując N-trójfluoroacetylo-N-(metoksy/N'-metyloanilino/fosfonometylo)glicynian etylu (4,0 g) w postaci żółtej barwy oleju, $n_D^{25} = 1,4862$.

Analiza elementarna;

obliczono ($\cdot 1/2 H_2O$): C 44,41%, H 5,18%, N 6,91%;
znaleziono: C 44,10%, H 4,91%, N 7,02%.

Przykład XI. Roztwór izopropanolu (1,9 ml, 0,025 mola) i trójetyloaminy (3,49 ml, 0,025 mola) w 50 ml eteru dodano do N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (8,25 g, 0,025 mola) w 150 ml eteru, w 0°C. Po upływie 3 godzin roztwór przesączono, a przesącz oziębiono do 0°C i zadano roztworem izopropyloaminy (4,2 ml, 0,05 mola) w 50 ml eteru.

Całość mieszano w ciągu nocy w 25°C i przesączono. Przesącz przemyto 3% wodnym kwasem solnym, nasyconym roztworem chlorku sodu, 3% wodorotlenkiem amonu i nasyconym chlorkiem sodu. Przesącz wysuszono nad siarczanem sodu i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując N-trójfluoroacetylo-N-(izopropilo/N'-izopropiloamino/fosfonometylo)glicynian etylu (4,0 g) w postaci białej barwy ciała stałego, temperatura topnienia 85–88°C.

Analiza elementarna;

obliczono: C 41,49%, H 6,43%, N 7,44%;
znaleziono: C 41,34%, H 6,45%, N 7,39%.

Przykład XII. Roztwór tiofenolu (2,9 ml, 0,0285 mola) i trójetyloaminy (3,97 ml) w 50 ml eteru dodano do roztworu N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (9,9 g, 0,03 mola) w 150 ml eteru, w 0°C. Po upływie 3 godzin roztwór przesączono, a oziębiony przesącz (0°C) zadano roztworem izopropyloaminy (4,85 ml, 0,057 mola) w 50 ml eteru. Całość mieszano w ciągu nocy, przesączono, a przesącz przemyto 1,5% wodnym kwasem solnym, 1,5% wodorotlenkiem amonu i nasyconym wodnym chlorkiem sodu.

Odprowadzenie pod zmniejszonym ciśnieniem dało olej, który poddano chromatografii na żelu krzemionkowym, eluując mieszaniną octan etylu-cykloheksan (1:1). Uzyskano N-trójfluoroacetylo-N-(fenylotio/izopropiloamino/fosfonometylo)glicynian etylu (1,75 g) w postaci białej barwy ciała stałego o temperaturze topnienia 102–103°C.

Analiza elementarna;

obliczono: C 45,07%, H 5,20%, N 6,57%;
znaleziono: C 44,87%, H 5,22%, N 6,50%.

Przykład XIII. Roztwór fenolu (2,3 g, 0,025 mola) i trójetyloaminy (3,49 ml, 0,025 mola) w 50 ml eteru dodano do roztworu N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (8,25 g, 0,025 mola) w 150 ml eteru, w 0°C. Po upływie 2 godzin roztwór przesączono, a przesącz dodano do oziębionego (0°C) roztworu N-aminoperydiny (5,2 ml, 0,05 mola) w 100 ml eteru.

Otrzymany roztwór mieszano w 25°C w ciągu 16 godzin, a następnie przesączono. Przesącz przemyto 0,3% kwasem solnym, wysuszono nad siarczanem sodu po czym odparowano, otrzymując N-trójfluoroacetylo-N-(fenoksy/N-piperidynoamino/fosfonometylo)glicynian etylu, którego w żaden sposób nie udało się dalej oczyścić.

Przykład XIV. Roztwór izopropanolu (1,0 ml, 0,025 mola) i trójetyloaminy (3,5 ml, 0,025 mola) w 50 ml czterowodorofuranu dodano do roztworu N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu β -chloroetylu (9,1 g, 0,025 mola) w 250 ml eteru, w 0°C. Po upływie 3 godzin roztwór przesączono, a przesącz dodano do oziębionego (0°C) roztworu izopropyloaminy (4,2 ml, 0,05 mola) w 50 ml czterowodorofuranu. Całość mieszano w ciągu 16 godzin w 25°C, przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostały olej rozpuszczono w chlorku metylenu i przemyto 3% kwasem solnym, 3% wodorotlenkiem amonu i nasyconym roztworem chlorku sodu. Roztwór wysuszono nad siarczanem sodu i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując stały produkt. Rekrystalizacja z mieszaniny octan etylu-heksan (1:10) dała N-trójfluoroacetylo-N-(izopropilo/izopropiloamino/fosfonometylo)glicynian β -chloroetylu w postaci białej barwy ciała stałego o temperaturze topnienia 87,5–89°C.

Analiza elementarna;

obliczono: C 38,01%, H 5,64%, N 6,82%;
znaleziono: C 38,00%, H 5,65%, N 6,82%.

Przykład XV. Roztwór izopropanolu (2,9 ml, 0,038 mola) i trójetyloaminy (5,3 ml, 0,038 mola) w 50 ml eteru dodano do roztworu N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (13,2 g, 0,04 mola) w 150 ml eteru, w 0°C. Po upływie 3 godzin roztwór przesączono, a oziębiony (0°C) przesącz zadano roztworem tiofenolu (3,9 ml, 0,038 mola) i trójetyloaminy (5,3 ml, 0,038 mola) w 50 ml eteru.

Całość mieszano w 25°C w ciągu 16 godzin i przesączono. Przesącz przemyto 3% kwasem solnym, 3% wodorotlenkiem amonu i nasyconym roztworem chlorku sodu, a następnie odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostały olej poddano chromatografii na żelu krzemionkowym, eluując mieszaniną octan etylu/cykloheksan (6:4). Otrzymano N-trójfluoroacetylo-N-(izopropoksy/fenylotio/fosfonometylo)glicynian etylu (7,7 g) w postaci jasnożółtej barwy oleju, $n_D^{25} = 1,4951$.

Analiza elementarna;

obliczono: C 44,97%, H 4,95%, N 3,28%;
znaleziono: C 44,88%, H 4,97%, N 3,27%, S 7,45%.

Przykład XVI. Roztwór dwuetyloaminy (5,0 ml, 0,05 mola) w 50 ml eteru dodano do roztworu N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (8,25 g, 0,025 mola) w 150 ml eteru, w 0°C. Roztwór mieszano w ciągu 2 godzin, przesączono, a przesącz zadano roztworem tiofenolu (2,4 ml, 0,025 mola) i trójetyloaminy (3,4 ml, 0,025 mola) w 50 ml eteru, w 0°C.

Całość mieszano w ciągu nocy, przesączono roztwór, a przesącz przemyto 0,3% wodnym kwasem solnym, wysuszono nad siarczanem sodu i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując N-trójfluoroacetylo-N-(dwuetyloamino/fenylotio/fosfonometylo)glicynian etylu (8,7 g) w postaci żółtej barwy oleju, $n_D^{22} = 1,5049$.

Przykład XVII. Roztwór etanotolu (2,13 ml, 0,0285 mola) i trójetyloaminy (3,97 ml, 0,0285 mola) w 50 ml eteru dodano do roztworu N-trójfluoroace-

tylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (9,9 g, 0,03 mola) w 150 ml eteru, w 0°C. Całość mieszano w ciągu 3 godzin, przesączono, a oziębiony (0°C) przesącz zadano roztworem izopropylaminy (4,85 ml, 0,057 mola) w 150 ml eteru.

Całość mieszano w ciągu nocy, przesączono, a przesącz przemyto 1,5% kwasem solnym, 1,5% wodorotlenkiem amonu i nasyconym wodnym roztworem chlorku sodu. Otrzymany roztwór odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem do oleju, który przekrystalizowano z octanu etylu-cykloheksanu (1:5), otrzymując N-trójfluoroacetylo-N-(izopropylamino/etylotio/fosfonometylo)glicynian etylu w postaci białej barwy ciała stałego o temperaturze topnienia 85—87°C.

Analiza elementarna;

obliczono ($\cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$): C 37,17%, H 5,9%, N 7,22%, S 8,28%;

znaleziono: C 37,20%, H 6,01%, N 7,23%, S 8,31%.

Przykład XVIII. Roztwór fenolu (2,68 g, 0,0285 mola) i trójetyloaminy (3,97 ml, 0,0285 mola) w 50 ml eteru dodano do roztworu N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (9,9 g, 0,03 mola) w 175 ml eteru, w 0°C. Po upływie 3 godzin mieszaninę reakcyjną przesączono i oziębiono (0°C) i zadano roztworem etanotolu (2,13 ml, 0,0285 mola) i trójetyloaminy (3,97 ml, 0,0285 mola) w 50 ml eteru.

Całość mieszano w 25°C w ciągu nocy, przesączono, a przesącz przemyto 1,5% kwasem solnym, 1,5% wodorotlenkiem amonu i nasyconym roztworem chlorku sodu. Odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem dało olej, który poddano chromatografii na żelu krzemionkowym, eluując mieszaniną octanu etylu/cykloheksanu (1:1). Otrzymano N-trójfluoroacetylo-N-(fenoksy/etylotio/fosfonometylo)glicynian etylu (1,5 g w postaci klarownego oleju, $n_D^{25} = 1,4969$).

Analiza elementarna;

obliczono: C 43,59%, H 4,63%, S 7,76%;

znaleziono: C 43,71%, H 4,67%, S 7,64%, N 3,38%.

Przykład XIX. Roztwór etanotolu (2,9 ml, 0,04 mola) i trójetyloaminy (5,6 ml, 0,04 mola) w czterowodorofuranu (50 ml) dodano do N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu n-butylu (14,3 g, 0,04 mola) w 250 ml eteru, w 0°C. Po upływie 3 godzin roztwór przesączono, a przesącz dodano do oziębionego (0°C) roztworu izopropylaminy (6,8 ml, 0,08 mola) w 50 ml czterowodorofuranu.

Całość mieszano w ciągu 16 godzin w 25°C, przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostały olej rozpuszczono w 100 ml chlorku metylenu i przemyto 3% kwasem solnym, 3% wodorotlenkiem amonu i nasyconym roztworem chlorku sodu. Odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem dało olej, który poddano chromatografii na żelu krzemionkowym, prowadząc elucję mieszaniną octanu etylu-cykloheksanu (1:1). Otrzymano N-trójfluoroacetylo-N-(izopropylamino/etylotio/fosfonometylo)glicynian n-butylu (0,7 g) w postaci białej barwy ciała stałego o temperaturze topnienia 64—65°C.

Analiza elementarna;

obliczono: C 41,38%, H 6,45%, N 6,89%;

znaleziono: C 41,36%, H 6,48%, N 6,87%.

Przykład XX. Roztwór dwuetyloaminy (5,0 ml, 0,05 mola) w 50 ml eteru dodano do N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (8,25 g, 0,025 mola) w 150 ml eteru, w 0°C. Po upływie 3 godzin roztwór przesączono, a przesącz zadano N-aminopiperydyną (5,2 ml, 0,05 mola) w 50 ml eteru.

Całość mieszano w ciągu nocy, po czym przesączono, a przesącz przemyto 0,3% kwasem solnym, wysuszono nad siarczanem sodu i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując olej, który poddano chromatografii na florosilu, eluując chlorkiem metylenu. Otrzymano N-trójfluoroacetylo-N-(dwuetyloamino/N'-piperydinoamino/fosfonometylo)glicynian etylu (2,0 g) w postaci żółtej barwy wosku o temperaturze topnienia 63—68°C.

Analiza elementarna;

obliczono: C 44,65%, H 7,03%, N 13,02%;

znaleziono: C 44,40%, H 6,99%, N 13,20%.

Przykład XXI. Roztwór N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu n-butylu (14,3 g, 0,04 mola) w 250 ml eteru powoli dodano do roztworu morfoliny (3,5 ml, 0,04 mola) i trójetyloaminy (5,6 ml, 0,04 mola) w 100 ml eteru. Po upływie 3 godzin roztwór przesączono, a przesącz powoli dodano do oziębionego (0°C) roztworu p-chlorotiofenolu (5,7 g, 0,04 mola) i trójetyloaminy (5,6 ml, 0,04 mola) w 100 ml eteru. Po 16 godzinach w 25°C roztwór przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostały pół-stały materiał przekrystalizowano z mieszaniny octanu etylu/cykloheksanu (1/10). Rekryształizacja z heksanu dała N-trójfluoroacetylo-N-(morfolino/-p-chlorotiofenoksy/fosfonometylo)glicynian butylu (2,1 g) w postaci białej barwy ciała stałego o temperaturze topnienia 79,5—81°C.

Analiza elementarna;

znaleziono: C 44,15%, H 4,88%, N 5,42%;

znaleziono: C 43,48%, H 4,87%, N 5,65%.

Przykład XXII. Roztwór N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu n-decyłu (13,3 g, 0,03 mola) w 100 ml czterowodorofuranu dodano do dwubutyloaminy (5,0 ml, 0,03 mola) i trójetyloaminy (4,2 ml, 0,03 mola) w 50 ml czterowodorofuranu. Po upływie 3 godzin roztwór przesączono, a przesącz powoli dodano do 4-bromo-m-tiokrezolu (5,8 ml, 0,03 mola) w 50 ml czterowodorofuranu.

Całość mieszano w ciągu 16 godzin, przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany olej rozpuszczono w chlorku metylenu, przemyto 3% kwasem solnym, 3% wodorotlenkiem amonu i nasyconym wodnym chlorkiem sodu. Odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem dało olej, który poddano chromatografii na żelu krzemionkowym, eluując w pierwszej kolejności heksanem, a następnie octanem etylu. Otrzymano 2,1 g N-trójfluoroacetylo-N-(dwubutyloamino/4'-bromo-3-metylotiofenoksy/fosfonometylo)glicynianu n-decyłu w postaci oleju, $n_D^{22} = 1,5045$.

Analiza elementarna;

obliczono: C 51,35%, H 7,04%, N 3,99%;

znaleziono: C 51,49%, H 7,26%, N 3,98%.

Przykład XXIII. Powyżscoją czynność kwas-

tobójącą związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku wykazano w próbie przeprowadzonej w warunkach cieplarnianych, niżej podanym sposobem:

Górną warstwę gleby dobrej jakości umieszcza się w aluminiowych pojemnikach z otworami w dnie i ubija do głębokości 0,95 do 1,27 cm od górnej krawędzi pojemnika. Do gleby wprowadza się określoną ilość nasion każdej z kilku dwuliścieniowych i jednoliścieniowych roślin jednorocznych i/lub odrośli vegetatywnych bylin i wciska je w powierzchnię gleby. Nasiona i/lub odrośla vegetatywne pokrywa się glebą, a powierzchnię gleby wyrównuje. Pojemniki umieszcza się na ławie piaskowej w cieplarni i podlewa od dołu w miarę potrzeby.

Gdy rośliny osiągną żądany wiek (2 do 3 tygodni), każdy z pojemników, oprócz kontrolnych, indywidualnie przenosi się do komory natryskowej i opryskuje z rozpylacza, pracującego pod dodatnim ciśnieniem około 1,46 kg/cm². Rozpylacz zawiera 6 ml roztworu lub zawiesiny preparatu chemicznego oraz, w ilości około 0,4% wagowych, czynnik emulgujący zawiesziny cykloheksanonową. Ilość badanego czynnika chemicznego odpowiada dawce podanej w tabeli.

Roztwór natryskiwany sporządza się przez rozcieńczenie 10% podstawowego roztworu lub zawiesiny w organicznym rozpuszczalniku, jak aceton lub czterowodorofuran, lub w wodzie.

Jako czynnik emulgujący stosuje się mieszaninę 35% wagowych dodecylobenzenosulfonianu butylo-

aminy i 65% wagowych kondensatu oleju talowego tlenkiem etylenu (około 11 moli tlenku etylenu na mol oleju talowego). Pojemniki z powrotem przenosi się do cieplarni i po upływie około 2 i 4 tygodni porównuje uszkodzenie roślin traktowanych z kontrolnymi (w tabelach ten czas jest podany w rubryce WAT). W pewnych przypadkach pomija się ocenę po 4 tygodniach.

Podaną w tabelach I i II powyższą czynność chwastobójczą oceniono według następującej skali:

Stan roślin	Ocena
0—24% kontroli	0
25—49% kontroli	1
50—74% kontroli	2
75—99% kontroli	3
100% kontroli	4

Stosowane w próbach gatunki roślin oznaczono następującymi symbolami:

A — ostrożeń polny*	K — chwastnica
B — rzepień	jednostronna
C — zaślaz Awicenny	L — soja
D — powój	M — burak cukrowy
E — komoca biała	N — pszenica
F — rdest ostrogórski	O — ryż
G — cibora*	P — sorgo
H — perz właściwy*	Q — dzika gryka
I — sorghum halepense*	R — konopie Sesbania
J — stokłosa dachowa	S — proso
	T — palusznik krwawy

* z odrośli vegetatywnych

Tabela I

Związek z przykładu nr	WAT	kg/ha	Gatunek roślin										
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
I	4	11,2	0	3	2	2	3	0	1	1	2	2	2
I	4	5,6	0	2	1	1	3	0	2	1	3	1	2
II	4	11,2	2	2	1	2	4	1	2	3	3	4	4
II	4	5,6	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	2
III	4	11,2	1	3	2	3	4	2	3	1	3	1	2
III	4	5,6	1	2	1	2	2	1	1	1	2	0	2
IV	4	11,2	1	2	3	3	1	1	1	1	2	1	3
IV	4	5,6	0	1	1	1	1	0	0	0	1	1	1
V	4	11,2	2	2	3	3	2	1	0	2	1	1	3
VI	4	11,2	1	2	1	2	4	2	1	1	0	0	2
VI	4	5,6	0	1	1	1	4	0	0	0	0	0	1
VII	4	11,2	2	3	2	3	4	2	2	1	1	1	4
VII	4	5,6	4	4	2	3	4	4	3	1	3	1	2
VIII	4	11,2	2	4	3	2	4	3	2	1	2	3	3
VIII	4	5,6	2	4	3	2	4	2	2	2	2	2	3
IX	4	11,2	2	4	3	3	4	3	2	1	1	2	4
X	4	11,2	2	3	1	2	1	4	2	1	2	1	4
X	4	5,6	1	2	1	2	1	0	2	0	1	0	2
XI	2	11,2	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0
XII	4	11,2	2	4	3	2	3	3	3	2	3	3	3
XII	4	5,6	1	3	4	2	2	3	2	3	3	4	3
XII	4	5,6	1	3	4	2	2	3	2	3	3	3	3
XIII	4	11,2	3	4	4	3	—	3	3	3	3	3	3
XIII	4	5,6	4	4	3	3	—	1	3	2	3	3	3
XV	2	11,2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
XVI	4	11,2	2	4	3	3	3	3	1	2	1	1	3
XVII	4	11,2	2	3	3	2	1	1	2	1	2	—	3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
XVII	4	5,6	—	3	2	2	4	4	2	2	3	2	4
XVIII	4	11,2	0	1	1	1	1	0	1	2	0	0	2
XIX	4	11,2	1	2	1	2	1	2	1	1	0	2	2
XIX	4	5,6	1	2	1	2	2	0	1	3	0	2	2
XX	4	11,2	2	4	2	2	1	1	2	1	2	0	4
XX	4	5,6	2	2	1	2	3	1	2	0	1	0	3
XXI	4	11,2	0	1	1	2	4	0	2	0	1	2	2

Tabela II

Związek z przykładu nr	WAT	kg/ha	Gatunek roślin															
			L	M	N	O	P	B	O	D	R	E	F	C	J	S	K	T
I	4	5,6	1	3	4	1	3	4	1	2	2	1	1	3	2	3	2	3
I	4	1,12	1	1	2	2	2	2	2	1	1	4	—	1	2	3	2	3
II	4	5,6	2	3	2	1	3	2	0	2	2	1	1	2	3	3	3	3
II	4	1,12	1	1	1	1	2	0	2	0	2	0	2	2	2	2	2	3
III	4	5,6	1	1	1	1	1	2	0	2	1	4	1	2	1	3	3	3
IV	4	5,6	2	1	1	2	2	1	1	2	1	3	1	2	2	3	3	3
V	4	5,6	2	0	1	1	2	2	1	3	1	1	2	3	1	4	3	3
VII	4	5,6	3	4	3	2	3	3	4	3	—	4	3	3	4	4	4	4
VII	4	1,12	1	2	1	0	1	2	1	2	2	3	1	1	1	3	1	3
VIII	4	5,6	2	1	2	2	2	3	1	2	2	2	2	2	2	3	3	3
VIII	4	1,12	1	1	1	2	1	2	1	2	1	1	1	1	1	1	2	3
IX	4	5,6	2	4	3	1	3	4	2	3	4	4	3	3	4	4	3	4
IX	4	1,12	1	0	0	0	0	2	0	2	1	1	0	1	1	2	3	3
X	2	5,6	3	3	2	2	3	2	0	2	2	3	3	2	2	4	3	3
X	4	1,12	0	1	0	0	1	2	0	2	1	0	0	0	0	3	2	3
XII	4	5,6	2	4	4	3	3	3	4	3	4	—	4	4	3	4	3	4
XII	4	1,12	1	2	2	2	2	3	1	2	2	—	2	3	2	3	2	3
XIII	4	5,6	2	4	4	3	4	4	4	3	4	4	4	3	4	4	4	4
XIII	4	1,12	1	1	2	0	2	3	0	2	2	1	—	2	3	3	3	3
XVI	4	5,6	3	4	3	2	4	4	4	3	4	4	3	2	4	4	3	4
XVI	4	1,12	0	0	0	0	1	1	0	2	0	—	1	1	1	2	2	3
XVII	4	5,6	3	3	3	3	4	4	2	2	4	4	4	4	4	4	3	3
XVII	4	1,12	2	1	3	1	3	3	1	2	2	4	4	3	2	3	3	3

Przykład XXIV. Przedwzėjściową czynność chwastobójczą różnych związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku wykazano w następujący sposób:

Dobrej jakości glebę, górną warstwę, umieszcza się w aluminiowych pojemnikach i ubija do głębokości 0,95 do 1,27 cm od górnej krawędzi pojemnika. Na powierzchni gleby umieszcza się określoną ilość nasion lub wegetatywnych odrosli roślin i wciska je do gleby. Do górnej warstwy gleby wprowadza się kompozycje chwastobójcze, sporządzone jak w poprzednich przykładach.

W powyższym sposobie glebę do przykrycia nasion i odrosli odważa się i miesza z chwastobójczym środkiem zawierającym znaną ilość składnika czynnego (związku o wzorze 1). Glebę wprowadza się do pojemników i wyrównuje ich powierzchnię. Podlewania dokonuje się przez absorpcję wilgoci do gleby poprzez otwory w dnie pojemników. Pojemniki z nasionami i odrosłami umieszcza się na wilgotnej ławie piaskowej i utrzymuje w ciągu około 2 tygodni w zwykłych warunkach oświetlenia słonecznego i nawadniania. Po upływie tego czasu od-

notowuje się liczbę wykiełkowanych roślin i porównuje z nie traktowaną kontrolą. Uzyskane dane przedstawiono w poniższej tablicy.

Przedwzėjściową czynność chwastobójczą wyraża się jako przeciętną wartość hamowania wzorstu. Ocenę przeprowadza się według następującej skali:

Stan roślin	Ocena
0—24% kontroli	0
25—49% kontroli	1
50—74% kontroli	2
75—99% kontroli	3
100% kontroli	4

Gatunki roślin są oznaczone tymi samymi literami kodowymi co w poprzednim przykładzie.

Z danych przedstawionych w tabelach I i II wynika, że powzėjściowa czynność chwastobójcza związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku ma w większości przypadków charakter ogólny. Jednakże w pewnych przypadkach wykazano wybiórczość.

Należy uwzględnić, że każdy z indywidualnych gatunków wybranych do prób roślin jest reprezentatywnym przedstawicielem określonej rodziny.

Tabela III

Związek z przykładu nr	WAT	kg/ha	Gatunek roślin										
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
I	2	11,2	1.	0	0	0	0	0	0	2	0	1	1
II	2	11,2	3	0	1	1	2	0	0	3	2	1	1
III	2	11,2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
IV	2	11,2	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0
VI	2	11,2	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
VII	2	11,2	3	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0
VIII	2	11,2	3	0	1	1	1	0	1	3	0	0	2
IX	2	11,2	2	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
X	2	11,2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
XI	2	11,2	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
XII	4	11,2	3	1	1	2	2	0	—	2	0	2	3
XIII	2	11,2	0	0	0	0	1	0	1	3	0	0	0
XIV	2	11,2	0	1	0	1	1	1	0	3	2	0	3
XVI	2	11,2	3	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0
XVII	4	11,2	3	1	1	2	3	2	3	3	1	3	1
XVIII	2	11,2	2	0	0	1	1	0	3	3	1	0	0
XIX	2	11,2	2	1	1	2	2	0	1	3	0	1	3
XXI	2	11,2	3	0	0	2	1	0	3	2	0	1	0
XXII	2	11,2	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0

Z tabeli III wynika, że przedwzjęściowa czynność chwastobójcza wykazuje pewną wybiórczość.

Środki chwastobójcze według wynalazku, również koncentraty, które przed naniesieniem należy rozcieńczać, zawierają 5 do 95% wagowych co najmniej jednego związku o wzorze I i 5 do 95% wagowych adjuwantu w postaci ciekłej lub stałej, np. od około 0,25 do 25 części wagowych czynnika zwilżającego, od około 0,25 do 25 części wagowych środka dyspergującego i od około 4,5 do około 94,5% wagowych obojętnego, ciekłego nośnika, np. wody, acetonu, czterowodorofuranu itp. (części wagowe w odniesieniu do sumarycznej wagi środka).

Korzystnie, środek według wynalazku zawiera 5 do 75% wagowych co najmniej jednego związku o wzorze I, łącznie z adjuwantami. Tam, gdzie to jest wymagane, od około 0,1 do 2,0 części wagowych obojętnego, ciekłego nośnika może być zastąpione inhibitorem korozji, czynnikiem przeciwpieprnym lub oboma tymi składnikami.

Środki według wynalazku sporządza się mieszając składnik czynny z adjuwantami, jak rozcieńczalniki, wypełniacze, nośniki i czynniki kondycjonujące, uzyskują kompozycję w postaci dokładnie zmieszanego proszku, pastylek, roztworów, zawiesin i emulsji.

Składnik czynny może być stosowany łącznie z adjuwantem, jako drobno sproszkowane ciało stałe, ciecz pochodzenia organicznego, woda, czynnik zwilżający, czynnik dyspergujący, czynnik emulgujący lub odpowiednia mieszanina tych składników.

Środki chwastobójcze według wynalazku, zwłaszcza ciecze i rozpuszczalne proszki, korzystnie zawierają czynnik kondycjonujący, mianowicie jeden lub więcej środków powierzchniowo czynnych, w ilości wystarczającej do nadania kompozycji łatwej dyspergowalności w wodzie lub oleju. Wprowadze-

nie substancji powierzchniowo czynnej zwykle zwiększa skuteczność środka.

Terminem „substancja powierzchniowo czynna” obejmuje się czynniki zwilżające, dyspergujące, zawieszinotwórcze i emulgujące. Z jednakową łatwością można stosować środki anionowe, kationowe i niejonowe.

Korzystnymi czynnikami zwilżającymi są alkilobenzeno- i alkilonaftalenosulfoniany, siarczanowane alkohole tłuszczowe, aminy lub amidy kwasowe, długołańcuchowe kwasowe estry izotionianu sodu, estry sulfobursztynianu sodu, siarczanowe lub sulfonowane estry kwasów tłuszczowych, sulfonowane frakcje ropy naftowej, sulfonowane oleje roślinne, polioksyetylenowe pochodne fenoli i alkilofenoli (zwłaszcza izooktylofenol i nonylofenol) i polioksyetylenowe pochodne wyższych alifatycznych monoestrów bezwodników heksitolu (np. sorbitu).

Korzystnymi czynnikami dyspergującymi są metyloceluloza, alkohol poliwinylowy, lignina sodowa, polimeryczne alkilonaftalenosulfoniany, sulfoniany, naftalenosulfonian sodu, polimetyleno-bisnaftalenosulfonian i N-metylo-N-(długołańcuchowy kwas)tauryniany sodu.

Efektywną ilość związków lub środków według wynalazku wprowadza się na rośliny lub do gleby z roślinami lub do środowiska wodnego, jakimkolwiek dogodnym sposobem. Nanoszenia środków ciekłych i stałych można dokonywać konwencjonalnymi sposobami, np. za pomocą proszkowych lub ciekłowych rozpylaczy wysięgnikowych lub ręcznych.

Dzięki efektywności w małej dawce, środki według wynalazku można również rozpylać z samolotu. Stosowanie kompozycji w środowiskach wodnych odbywa się zwykle przez wprowadzenie ich do tych środowisk, w miejscach, gdzie pożądane jest zwalczanie roślin wodnych.

Istotne i krytyczne w stosowaniu środków według wynalazku jest nanoszenie związków i środków w ilości skutecznej. Dokładna dawka składnika czynnego jest zależna odżądanego efektu wobec rośliny oraz innych czynników, jak gatunek rośliny i stadium jej rozwoju, opadów atmosferycznych i substancji czynnej. Przy podawaniu na części zielone dla kontroli wzrostu wegetatywnego, składniki czynne stosuje się w ilości od około 0,112 do 22,4 lub więcej kilogramów na hektar. Przy traktowaniu przed-

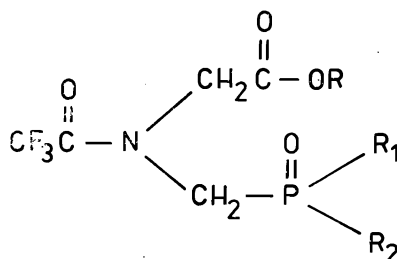
wieżściowym stosuje się dawki od około 0,56 do około 22,4 lub więcej kilogramów na hektar. W przypadku zwalczania roślin wodnych stosuje się od około 0,01 do około 1000 części na milion składnika czynnego, w odniesieniu do objętości środowiska wodnego. Efektywną ilością dla kontroli fitotoksycznej lub chwastobójczej jest ilość potrzebna do uzyskania efektu kontroli ogólnej lub wybiórczej, która dla fachowca jest łatwa do obliczenia na podstawie opisu, również przykładów.

Zastrzeżenia patentowe

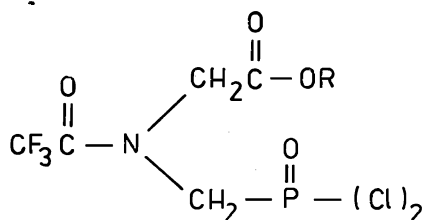
1. Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że zawiera obojętny nośnik i nowy związek o wzorze 1,

w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1—10 atomach węgla lub chlorowany niższy rodnik alkilowy; R₁ oznacza niższą grupę alkoksylową, niższą grupę alkilotio, fenoksyłową, fenylotio, podstawioną feniksyłową, podstawioną fenylotio, niższą grupę alkiloaminową, niższą grupę dwualkiloaminową, morfolino lub N-piperydynoaminową, a R₂ oznacza niższy rodnik alkilotio, grupę fenoksyłową, fenylotio, podstawioną fenoksyłową, podstawioną fenylotio, niższą grupę alkiloaminową, niższą grupę dwualkiloaminową, niższą grupę alkenyloaminową, niższą grupę dwualkenyloaminową, niższą grupę alkiniloaminową, niższą grupę dwualkiniloaminową, morfolino lub N-piperydynoaminową, z tym ograniczeniem, że R₁ i R₂ nie mogą mieć takiego samego znaczenia.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera N-trójfluoroacetylo-N-/fenoksy/fenylotio/fosfonometyloglicynian etylu, N-trójfluoroacetylo-N-/metoksy/N-piperydynoamino/fosfonometylo/glicynian etylu, N-trójfluoroacetylo-N-/fenylotio/izopropylamino/fosfonometylo/glicynian etylu, N-trójfluoroacetylo-N-/fenoksy/N-piperydynoamino/fosfonometylo/glicynian etylu lub N-trójfluoroacetylo-N-/etylotio/izopropylamino/fosfonometylo/glicynian etylu.

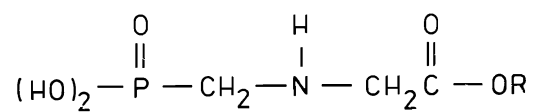


WZÓR 1

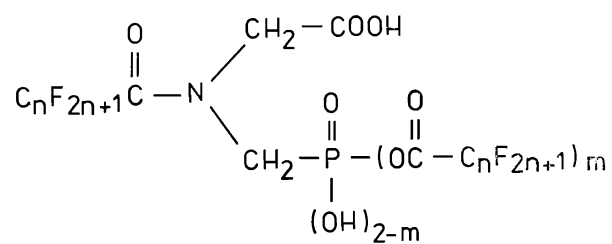


WZÓR 2

116 631



WZØR 3



WZØR 4

ŁDA. Zakł. 2. Zam. 672/82. 90 egz.

Cena 100 zł