



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

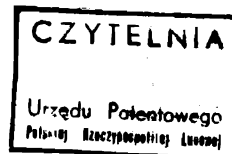
Zgłoszono: 02.03.78 (P. 205020)

Pierwszeństwo: 02.03.77 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.78

Opis patentowy opublikowano: 30.01.1982

Int. Cl.² A01N 9/20
A01N 9/22



Twórca wynalazku: _____

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

Środek przyspieszający wzrost roślin i ochraniający rośliny

1

Przedmiotem wynalazku jest środek przyspieszający wzrost roślin oraz ochraniający rośliny, zawierający jako substancję czynną nowe etery i estry oksymów o ogólnym wzorze 1.

We wzorze 1 Ar oznacza grupę fenyłową o ogólnym wzorze 2, grupę α - lub β -naftyłową albo pierścień heterocykliczny o ogólnym wzorze 3, X oznacza grupę cyjanową, nitrową, atom chlorowca, niższą grupę alkanoilową, grupę kwasu karboksylowego, atom wodoru, grupę amidu kwasu karboksylowego lub niższą grupę alkilową, Q oznacza niższą grupę alkilową o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, który ewentualnie jest przerywany heteroatomami tlenu lub siarki albo podstawiony atomami chlorowca, dalej Q oznacza niższą grupę alkenylową lub chlorowcoalkenylową, niższą grupę alkinyłową, grupę cykloalkilową o 3—7 atomach węgla ewentualnie podstawioną atomem chlorowca, niższą grupę cyjanoalkilową, niższą grupę estru kwasu alkanokarboksylowego, niższą grupę amidu kwasu alkanokarboksylowego, alifatyczną grupę acylową, aryloalifatyczną, cykloalifatyczną lub ewentualnie podstawioną aromatyczną względnie heterocykliczną grupę acylową, grupę kwasu alkilosulfonowego albo grupę amidu kwasu sulfonowego, R₁ oznacza atom wodoru, atom chlorowca, niższą grupę alkilową, niższą grupę alkoksylową albo przyłączoną w pozycji para grupę fenoksylową ewentualnie najwyżej dwukrotnie podstawioną atomem chlorowca, grupę cyjanową, grupę nitrową

2

lub trójfluorometyłową, R₂ i R₃ niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, atom chlorowca, grupę nitrową, niższą grupę alkilową, grupę chlorowcoalkilową, lub niższą grupę alkoksylową, R₄ i R₅ oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru, atom chlorowca, grupę nitrową lub niższą grupę alkilową, a Z oznacza atom tlenu lub siarki, przy czym jeżeli Ar oznacza niepodstawioną grupę fenyłową, a Q grupę -CH₂CN, wówczas X oznacza grupę nitrową, atom chlorowca, niższą grupę alkanoilową, grupę kwasu karboksylowego, grupę estru kwasu karboksylowego, atom wodoru, grupę amidu kwasu karboksylowego lub niższą grupę alkilową, jeżeli Ar oznacza grupę fenyłową podstawioną chlorowcem lub grupą nitrową albo niepodstawioną grupę naftyłową a Q oznacza grupę propynyłową, wówczas X nie oznacza atomu wodoru, a jeżeli Ar oznacza ewentualnie podstawioną grupę fenyłową wówczas Q nie oznacza alifatycznej lub aromatycznej grupy acylowej.

Zależnie od podstawienia pochodnych oksymu o ogólnym wzorze 1 otrzymuje się produkty o różnych właściwościach biologicznych wobec roślin. Produkty te mogą znaleźć zastosowanie jako regulatory wzrostu roślin albo także jako odtrutki środków szkodnikobójczych (pestycydów) ogólnie w rolnictwie albo w specjalnych sektorach ochrony roślin.

We wzorze 1 atom chlorowca oznacza atom fluoru, chloru, bromu lub jodu.

Grupa alkilowa sama albo jako część podstawnika obejmuje rozgałęzione lub nierozgałęzione grupy alkilowe o 1—8 atomach węgla, a niższa grupa alkilowa zawiera 1—4 atomy węgla. Przykładowo są to grupy jak grupa metylowa, etylowa, propylowa, izopropylowa, butylowa, izobutylowa, II-rzęd.-butylowa, III-rzęd.-butylowa oraz wyższe homologi, jak grupa amyłowa, izoamyłowa, heksylowa, heptyłowa i oktyłowa razem z ich izomerami. Grupy alkanoilowe albo cyjanoalkilowe zawierają odpowiednio dodatkowy atom węgla. Niższa grupa estru kwasu alkanokarboksylowego składa się z niższej części alkilowej o 1—4 atomach węgla, grupy karbonylowej i reszty alkoholowej albo fenolowej o 1—8 atomach węgla. Szczególnie jest to grupa estru kwasu octowego $-\text{CH}_2\text{-COOT}$, w której T oznacza resztę o 1—8 atomach węgla i estru kwasu 1-propionowego $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-COOT}$, przy czym OT w obydwu przypadkach korzystnie oznacza resztę niższego alkoholu alifatycznego.

Grupy alkenylowe oznaczają alifatyczne grupy o jednym albo także dwóch podwójnych wiązaniach („alkadienyle”) i najwyżej 6, o korzystnie 4 atomach węgla. Grupy chlorowcoalkenylowe zawierają do 3 atomów chlorowca, korzystnie chloru lub bromu. Niższa grupa alkinyłowa oznacza grupę propynyłową (to znaczy propargilową) i butynyłową.

Grupy amidu kwasu karboksylowego i amidu kwasu sulfonowego obejmują również mono- albo symetrycznie lub niesymetrycznie dwupodstawione amidy, przy czym podstawnikami mogą być: niższa grupa alkilowa, niższa grupa alkenylowa, propynyłowa lub butynyłowa a także pojedynczo pierścień fenyłowy ewentualnie podstawiony według definicji podanej dla R_2/R_3 .

Grupami cykloalkilowymi o 3—7 atomach węgla są: grupa cyklopropylowa, cyklobutylowa, cyklopentylowa, cykloheksylowa i cykloheptyłowa. Grupy cykloalifatyczne odpowiadają takim układom pierścieniowym, ale mogą jeszcze zawierać, zależnie od możliwości, jedno albo kilka podwójnych wiązań.

Grupa aryloalifatyczna obejmuje grupę aryłową, jak grupę fenyłową ewentualnie zawierającą 1—3 podstawniki takie jak R_2/R_3 albo także grupę naftylową, fluorenyłową, indanyłową, która przez niższą grupę alkilową albo niższą grupę alkenylową przyłączona jest do reszty cząsteczki. Przykładowo grupą podstawową jest grupa benzyłowa, 2-fenyletyłowa, fenyloallilowa oraz homologi.

Aromatyczne kwasy karboksylowe, które mogą tworzyć aromatyczne grupy acylowe, pochodzą od węglowodorów aromatycznych jak przede wszystkim od fenylu i mogą być podstawione, jak określono pod R_2/R_3 .

Heterocykliczne kwasy karboksylowe pochodzą od mono- albo dwucyklicznych pierścieni o 1—3 jednakowych lub różnych heteroatomach jak tlen, siarka i azot. Są to 3- do 6- zwłaszcza 5- albo 6-członowe związki heterocykliczne, które mogą być nasycone, częściowo nasycone albo nienasycone i ewentualnie mogą być podstawione, jak zdefiniowano przy R_4/R_5 . Jako przykłady, które nie stanowią ograniczenia, można wymienić: furan, nitro-

furan, bromofuran, metylofuran, tiofen, chlorotiofen, pirydynę, 2,6-dwuchloropirydynę, pirymidynę, pirydazyne, pirazyne, piperydynę, metylopiperydynę, morfolinę, tiomorfolinę, czterowodorofuran, oksazol, pirazol, pirol, pirolinę, pirolidynę, tiazol, 2,3-4H-piran, piran, dioksan i 1,4-oksatiinę-2.

Przykładami alifatycznych łańcuchów przerywanych heteroatomami mogą być grupy: metoksyetyłowa, etoksyetyłowa, propoksyetyłowa, butoksyetyłowa, metoksypropylowa, etylotioetyłowa, metyloaminoetyłowa, III-rzęd.butylaminoetyłowa, alkoalkoksyalkilowa jak metoksyetoksyetyłowa.

Okazało się, że etery i estry oksymów o wzorze ogólnym 1 wykazują w praktyce nadzwyczaj korzystne właściwości przyspieszania wzrostu roślin, nie powodując niekorzystnych następstw dla traktowanych roślin. Substancje czynne o ogólnym wzorze 1 stosowane w małych dawkach posiadają zdolność pobudzania (stymulacji) zarówno kiełkującego nasienia jak też dalej rozwijających się młodych roślin. Przy określonych dozowaniach prowadzi to do znacznie zwiększonego układu korzeniowego, do zwiększenia stopnia fotosyntezy oraz do szybszego rozwoju nadziemnych części roślin. Działanie oksymów o wzorze ogólnym 1 nie ogranicza się jednak do wczesnego stadium rozwoju roślin, ale daje się zauważyć także przy późniejszym stosowaniu albo częściowym stosowaniu na określone części roślin (zaprawiania nasion, wstępne moczenie nasion, traktowanie korzeni, traktowanie pędów lub traktowanie liści). Ta technika powoduje szybszy wzrost traktowanych roślin, lepsze zawiązywanie owoców, wcześniejsze dojrzewanie i zbiory oraz większe albo w inny sposób poprawione zbiory. Substancjami czynnymi można traktować zasadniczo rośliny, części roślin, nasiona albo glebę, zwykłą techniką stosowania albo zaprawiania. Dalszą bardzo ważną zaletą substancji czynnych jest to, że działają pobudzająco na traktowane rośliny użytkowe, a nie działają pobudzająco na wzrost chwastów. W tym przypadku substancję czynną o ogólnym wzorze 1 należy stosować na nasiona albo sadzonki pożądanych roślin uprawnych, a nie na powierzchnię uprawną. Trzecia ważna korzyść wskutek znacznie zwiększającego się układu korzeniowego tak traktowanych roślin polega na tym, że nawet przy mniej korzystnych warunkach otoczenia można uzyskać zadowalający rozwój roślin uprawnych i dostateczne zbiory. Jako niekorzystne, przeszkadzające czynniki otoczenia można wymienić przykładowo glebę ubogą w substancje odżywcze, okres suszy, niskie temperatury podczas rozwoju młodych roślin, krótkotrwały mróz, zmniejszone promieniowanie słoneczne na skutek niekorzystnej pory roku albo niekorzystnego miejsca.

Etery i estry oksymów o ogólnym wzorze 1 wykazują w większej mierze właściwości regulowania wzrostu roślin, zależnie od czasu stosowania i rodzaju roślin.

Niżej przedstawione są różne dalsze możliwości stosowania oksymów o ogólnym wzorze 1, jednak nie stanowią one ograniczenia:

— stosowanie w celu lepszego formowania liści w uprawach tytoniu, kapusty albo sałaty oraz uniknięcia niepożądanych wybujałych pędów,

— stosowanie celem zwiększenia zbiorów w uprawach roślin strączkowych, np. grochu, fasoli, soi i orzechów ziemnych, przez przyspieszenie generatywnego wzrostu czyli zwiększenie rozkrzewienia,

— stosowanie w celu zwiększenia siły upraw skłonnych do wylegania, jak zbóż, przez zapobieżenie łamaniu się roślin w niekorzystnych warunkach pogodowych, jak wichrów albo stałych opadów,

— stosowanie w celu ułatwienia zbioru owoców przez przyspieszenie wytworzenia się tkanki łącznej między owocem i częścią pędu roślin,

— stosowanie celem podniesienia zdolności gromadzenia w roślinach substancji, jak cukru, białek, oleju i innych, albo w celu przejściowego utrzymania na stałym poziomie nagromadzonych substancji.

Zdolność gromadzenia substancji w roślinach obejmuje możliwość utrzymania nagromadzonych zapasów dłużej niż w naturalnych warunkach. W ten sposób można przedłużyć zdolność magazynowania ziemniaków. Poza tym zawartość cukru w trzcinie cukrowej można utrzymywać na stałym poziomie na krótko przed zbiorem przez zastosowanie określonych eterów oksymów o ogólnym wzorze 1, gdyż przeciwdziała się dążeniu roślin do dalszego tworzenia pędów bocznych kosztem zawartego cukru.

Środki wpływające na wzrost roślin, zwłaszcza hamujące wzrost, zostały już niejednokrotnie opisane. Chlorek chlorochinoliny odpowiedni jest zwłaszcza do skracania i stabilizacji źdźbeł pszenicy. Według opisu patentowego RFN DOS nr 2 458 165 kwas bis-(p-chlorofenyl)-octowy albo jego sole, estry, amidy względnie nityryl powinny powodować podobne skracanie źdźbeł w zbożu. Opis patentowy RFN DOS nr 2 407 148 poleca jako regulatory wzrostu estry kwasu 2,6-dwupodstawionego-fenoksyoctowego względnie 2,6-dwupodstawionego-fenoksypropionowego. Jednakże sposób działania tych substancji, zwłaszcza przy stosowaniu niskich ilości i stężeń, jest niezadowalający. Podobna sytuacja jest przy stosowaniu kwasu p-chlorofenylodwumetylooctowego (opis patentowy NRD nr 113 890), jak też 2-cyjanobicyklo[2,2,1]-heptanu (francuski opis patentowy 2 256 722). Doświadczenia wykazały, że działanie ich jest bardzo niezadowalające.

Proponowane w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 799 757 aryloglioksylonitrylooksimy o ogólnym wzorze 4, w którym X oznacza atom wodoru, chloru lub bromu albo grupę nitrową, wykazują niedostateczne działanie hamujące wzrost i regulujące wzrost roślin, a poza tym są one nietrwałe i rozkładają się już po krótkim czasie.

Oksymy o ogólnym wzorze 1 wykazują nieoczekiwanie dalszą, bardzo ważną właściwość. Nadają się one znakomicie do ochrony roślin uprawnych takich, jak proso uprawne, ryż, kukurydza, odmiany zbóż jak pszenica, żyto, jęczmień i owies, bawełna, buraki cukrowe, trzcina cukrowa, soja itd., przed atakowaniem przez agresywne wobec roślin rolne środki chemiczne, zwłaszcza przez środki chwastobójcze najróżnorodniejszych klas substancji takich, jak triazyny, pochodne fenylomocznika, karbaminiany, tiolokarbaminiany, chlorowcoacetanilidy, estry kwasu chlorowcofenoksyoctowego, podsta-

wione estry kwasu fenoksyfenoksy-octowego i -propionowego, podstawione estry kwasu pirydynofenoksy-octowego i -propionowego, pochodne kwasu benzoowego itd., o ile te środki chwastobójcze działają nieselektywnie albo niewystarczająco selektywnie i uszkadzają nie tylko zwalczane chwasty, lecz także w większym lub mniejszym stopniu rośliny uprawne. Wynalazek dotyczy również środków, które zawierają eter oksymów o ogólnym wzorze 1 razem z biologicznie czynnymi substancjami dodatkowymi, jak środkami chwastobójczymi, grzybobójczymi albo owadobójczymi.

W celu rozwiązania tego zagadnienia proponowano już różne substancje zdolne do zwalczania szkodliwego działania środka chwastobójczego na rośliny uprawne, to znaczy do ochrony roślin uprawnych bez wywierania widocznego wpływu na działanie chwastobójcze wobec zwalczanych chwastów. Taką odtrutkę można stosować zależnie od jej właściwości do wstępnego traktowania nasion roślin uprawnych (zaprawiania nasion albo sadzonek) albo przed siewem w orce siewnej, albo jako mieszkankę ze zbiornika samą lub razem ze środkiem chwastobójczym przed albo po wzejściu roślin uprawnych. Traktowanie odtrutką można przy tym prowadzić przed, po albo jednocześnie z traktowaniem środkiem chwastobójczym. Traktowanie przed wzejściem obejmuje zarówno traktowanie powierzchni uprawnej przed wysiewem (ppi = „pre plant incorporation”), jak również traktowanie powierzchni zasianej, ale jeszcze nie porośniętej.

Opis patentowy Wielkiej Brytanii nr 1 277 557 przedstawia traktowanie nasion względnie pędów pszenicy i sorgo pewnymi estrami i amidami kwasu oksamowego przed zaatakowaniem przez N-metoksymetylo-2',6'-dwuetylochloroacetanilid (Alachlor). Inne źródła literaturowe jak opisy patentowe RFN DOS nr 1 952 910 i DOS nr 2 245 471 oraz francuski opis patentowy 2 021 611 proponują odtrutkę do traktowania zboża oraz nasion kukurydzy i ryżu celem ochrony przed atakowaniem chwastobójczych tiolokarbaminianów. W opisie patentowym RFN nr 1 576 676 i opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 131 509 proponowane są, hydroksyaminoacetanilidy i hydantoiny do ochrony zboża siewnego przed karbaminianami jak IPC, CIPC itd.

Dotychczas w literaturze nie została jeszcze opisana żadna klasa substancji, która z jednej strony może dawać silny impuls pobudzający wzrost roślin, a z drugiej strony może chronić rośliny przed agresywnymi rolnymi środkami chemicznymi w sensie działania jako odtrutka.

Wyróżniają się zwłaszcza takie związki o ogólnym wzorze 1, w którym Ar ma wyżej podane znaczenie, a pozostałe podstawniki mają następujące znaczenia: X oznacza grupę cyjanową, nitrową, atom chlorowca, niższą grupę alkanoilową, grupę estru kwasu karboksylowego z niższym alkoholem alifatycznym, grupę amidu kwasu karboksylowego albo niższą grupę alkilową, Q oznacza niższą grupę alkilową o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, która ewentualnie jest przerwana heteroatomem albo podstawiona atomem chlorowca, dalej oznacza niższą grupę alkenylową, niższą grupę alkinyłową,

niższą grupę cyjanoalkilową, niższą grupę estru kwasu alkanokarboksylowego, niższą grupę amidu kwasu alkanokarboksylowego, niższą alifatyczną grupę acylową, cykloalifatyczną grupę acylową o 4—6 atomach węgla, grupę amidu kwasu sulfonowego ewentualnie podstawioną pojedynczo lub dwukrotnie niższą grupą alifatyczną, R_1 oznacza atom wodoru albo przyłączoną w pozycji para grupę fenoksyłową, R_2 i R_3 niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru lub chlorowca albo niższą grupę alkilową, a R_4 i R_5 oznaczają atom wodoru, zaś Z atom tlenu albo siarki.

Pośród tych związków wyróżniają się związki o ogólnym wzorze 5, w którym X oznacza grupę cyjanową, grupę nitrową, atom chlorowca, niższą grupę alkanoilową, grupę estru kwasu karboksylowego z niższym alkoholem alifatycznym, grupę amidu kwasu karboksylowego albo niższą grupę alkilową, Q oznacza niższą grupę alkilową o łańcuchu prostym przerywanym tlenem, niższą grupę alkenylołą, niższą grupę alkinylołą, niższą grupę cyjanoalkilową, niższą grupę estru kwasu alkanokarboksylowego, niższą grupę amidu kwasu alkanokarboksylowego, niższą alifatyczną grupę acylową, grupę amidu kwasu sulfonowego ewentualnie podstawioną pojedynczo lub dwukrotnie niższą grupę alkilową, R_1 oznacza atom wodoru, R_2 atom wodoru, atom chlorowca, niższą grupę alkilową albo niższą grupę alkoksylową, a R_3 oznacza atom wodoru, atom chlorowca, niższą grupę alkilową, albo niższą grupę alkoksylową.

Szczególnie korzystne z ostatniej grupy są takie związki o ogólnym wzorze 5, w którym X oznacza grupę cyjanową, grupę nitrową, atom chlorowca, niższą grupę alkanoilową, grupę estru kwasu karboksylowego z niższym alkanolem albo grupę amidu kwasu karboksylowego, Q oznacza niższą grupę alkinylołą, niższą grupę cyjanoalkilową, niższą grupę estru kwasu alkanokarboksylowego albo niższą grupę amidu kwasu alkanokarboksylowego, R_1 oznacza atom wodoru, R_2 atom wodoru, atom chlorowca albo niższą grupę alkilową.

W obrębie ostatnio wymienionej grupy w węższym rozumieniu wyróżniają się związki o ogólnym wzorze 5, w którym X oznacza grupę cyjanową, atom chloru, atom bromu, grupę acetylową, propionylową, grupę $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CO-NH}_2$, $-\text{CO-NHCH}_3$ lub grupę $-\text{CO-N}(\text{CH}_3)_2$, Q oznacza grupę propynylołą lub butynylołą, grupę cyjanometylową lub cyjanoetylową, grupę metoksykarbonylometylową, etoksykarbonylometylową, metoksykarbonyloetylową, etoksykarbonyloetylową albo grupę acetamidową lub propionamidową ewentualnie podstawioną jedną lub dwiema niższymi grupami alifatycznymi przy atomie azotu, R_1 oznacza atom wodoru, R_2 atom wodoru, atom chlorowca albo grupę metylową, a R_3 atom wodoru, atom chlorowca albo grupę metylową.

Z tych związków ważną podgrupę stanowią związki, w których X oznacza grupę cyjanową.

Inną korzystną grupą substancji czynnych o ogólnym wzorze 1, przyspieszających wzrost roślin i chroniących rośliny, są związki o ogólnym wzorze 6, w którym R_1 oznacza atom wodoru, atom chlorowca, niższą grupę alkilową lub niższą grupę

alkoksylową, R_2 i R_3 niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, atom chlorowca, grupę nitrową, niższą grupę alkilową, grupę chlorowcoalkilową lub niższą grupę alkoksylową, X oznacza grupę cyjanową, grupę nitrową, atom chlorowca, grupę acetylową, grupę estru kwasu karboksylowego z niższym alkoholem alifatycznym albo grupę amidu kwasu karboksylowego, n oznacza liczbę 1, 2 albo 3, R_4 oznacza atom wodoru albo niższą grupę alkilową, R_{10} grupę $-\text{CONH}_2$, $-\text{CO-NH-}$ (niższa grupa alifatyczna), $-\text{CO-NH-cykloalkil}$, $\text{CONH}(\text{C}_6\text{H}_5)_m$ chlorowiec, niższy alkil $_m$ albo grupę cyjanową, a m oznacza liczbę całkowitą 0, 1, 2 albo 3.

W obrębie wzoru 6 korzystne są związki o wzorze 7, w którym X' oznacza grupę cyjanową, grupę nitrową, atom chloru, grupę acetylową, niższą grupę alkoksylową, grupę alliloksykarbonylową, grupę karbamoilową albo dwunizszoalkilokarbamoilową, a R_{10} oznacza grupę cyjanową, $-\text{CO-NH}_2$, $-\text{CO-NH-}$ niższy alkil albo $-\text{CONH}(\text{C}_6\text{H}_5)_m$ (Cl , Br , CH_3) $_m$, zaś m oznacza liczbę całkowitą 0, 1 albo 2.

Do wyróżniających się poszczególnych związków o ogólnym wzorze 1 należą:

α -cyjanobenzylidenoaminooksacetamid o wzorze 8, α -cyjanobenzylidenoaminooksyoctan etylu (związek nr 1.4)

α -cyjanoetoksimino)-benzacetonytryl (związek nr 1.24).

Czynne chloroacetanilidy, które wobec roślin uprawnych jak zboża, ryżu, uszlachetnionego sorgo i innych, częściowo nie są wystarczająco tolerancyjne, ale które we wspólnym działaniu z eterami oksymów o wzorze ogólnym 1 chronią te rośliny uprawne nie tracąc dawniejszego działania chwastobójczego, znane są np. z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 547 620, 3 403 994, 3 442 945, 3 637 847, 3 598 859, 3 819 661, 3 946 045, 3 983 174 oraz z opisów patentowych RFN DOS nr nr 2 212 268, 2 305 495, 2 328 340, 2 402 983, 2 405 183 i 2 405 479.

Odtrutki o ogólnych wzorach 1, 6 albo 7 stosuje się przeważnie z chwastobójczymi chloroacetanilidami o ogólnym wzorze 9, w którym R_{11} oznacza niższą grupę alkilową, alkoksylową, alkoksyalikilową, trójfluorometylową albo atom chlorowca, R_{12} , R_{13} i R_{14} niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, niższą grupę alkilową, alkoksylową, alkoksyalikilową, trójfluorometylową albo atom chlorowca, a R_{15} oznacza grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, która jest ewentualnie podstawioną grupą karboksylową, grupą estru kwasu karboksylowego, karbanamidową, grupę karbonamidową podstawioną przez jedną albo dwie niższe grupy alifatyczne, albo grupą cyjanową; albo w którym R_{15} oznacza grupę propynylołą, butynylołą, acetalizowaną grupę karbonylową, grupę 1,3-dioksolanilo-2-alkilową, grupę 1,3-dioksolanilo-5-alkilową, grupę 1,3-dioksanylo-2-alkilową, furanylometylową, czterowodorofuranylometylową albo alkoksyalikilową o wzorze $-\text{A-O-R}_{16}$, w którym A oznacza łańcuch alkilenowy o 1—4 atomach węgla, z których 1 lub 2 należą do prostego łańcucha, a R_{16} oznacza niższą grupę alkilową, alkenylołą, lecz także cyklo-

alkilową albo cykloalkilometylową o 3—6 atomach węgla w pierścieniu.

Określenie „niższa grupa alkilowa” albo, niższa grupa alifatyczna” oznaczają grupy zawierające najwyżej 4 atomy węgla i odpowiadają wyżej podanej definicji dla wzoru 1, to samo dotyczy pojęcia „atom chlorowca”.

Niżej podane są niektóre chloroacetanilidy, szczególnie odpowiednie do stosowania z odtrutką według wynalazku.

N-eto symetylo-2-metylo-6-etylochloacetanilid,
N-metoksymetylo-2,6-dwuetylochloacetanilid,
N-(2'-etoksyetylo)-2,6-dwumetylochloacetanilid,
N-(2'-liloksyetylo)-2,6-dwumetylochloacetanilid,
N-(2'-propoksyetylo)-2,6-dwumetylochloacetanilid,
N-(2'-izopropoksyetylo)-2,6-dwumetylochloacetanilid,
N-(2'-metoksyetylo)-2-metylo-6-etylochloacetanilid,
N-(2'-metoksyetylo)-2,6-dwuetylochloacetanilid,
N-(2'-etoksyetylo)-2-metylo-6-etylochloacetanilid,
N-(3'-metoksypropylo-2')-2-metylochloacetanilid,
N-(3'-metoksypropylo-2')-2,6-dwumetylochloacetanilid,
N-(3'-metoksypropylo-2')-2-metylo-6-etylochloacetanilid,
N-(3'-metoksypropylo-2')-2,6-dwuetylochloacetanilid,
N-(2'-etoksyetylo)-2,6-dwuetylochloacetanilid,
N-(2'-n-propoksyetylo)-2-metylo-6-etylochloacetanilid,
N-(2'-n-propoksyetylo)-2,6-dwuetylochloacetanilid,
N-(2'-izopropoksyetylo)-2-metylo-6-etylochloacetanilid,
N-chloroacetylo-2,6-dwumetyloanilinoctan etylu,
N-chloroacetylo-2,6-dwuetyloanilinoctan etylu,
N-chloroacetylo-2,6-dwumetyloanilinoctan metylu,
N-chloroacetylo-2-metylo-6-etyloanilinoctan izopropylu,
dwuetyloacetal 2-[N-(α -chloroacetylo)-2,6-dwumetyloanilino]-acetaldehydu,
N-(3'-metoksypropylo-2)-2,3-dwumetylochloacetanilid,
N-(2'-etoksyetylo)-2-metylochloacetanilid,
N-(2'-metoksyetylo)-2-metylochloacetanilid,
N-(2'-metoksypropylo-1')-2,6-dwumetylochloacetanilid,
N-(2'-metoksypropylo-1')-2-metylo-6-etylochloacetanilid,
N-(3'-etoksypropylo-2')-metylo-6-etylochloacetanilid,
N-(2'-metoksybutylo-2')-2,6-dwumetylochloacetanilid,
N-(2'-metoksyetylo)-2-metylo-6-metoksychloacetanilid,
N-(n-butoksymetylo)-2-III-rzęd. butylochloacetanilid,
N-(3'-etoksypropylo-2')-2,6-dwumetylochloacetanilid,
N-(2'-metoksyetylo)-2-chloro-6-metylochloacetanilid,
N-(2'-etoksyetylo)-2-chloro-6-metylochloacetanilid,
N-(2'-etoksyetylo)-2,3,6-trójmetylochloacetanilid,
N-(2'-metoksyetylo)-2,3,6-trójmetylochloacetanilid,

N-(2'-izopropoksyetylo)-2,3,6-trójmetylochloacetanilid,
N-cyjanometylo-2,6-dwumetylochloacetanilid,
N-(butyn-1-ylo-3)-chloroacetanilid,
N-(propylo-2-metylo)-6-etylochloacetanilid,
N-(1,3-dioksolanylo-2-metylo)-2,6-dwumetylochloacetanilid,
N-(1,3-dioksolanylo-2-metylo)-2-etylo-6-metylochloacetanilid,
N-(1,3-dioksanylo-2-metylo)-2-metylo-6-etylochloacetanilid,
N-(2'-furanylometylo)-2,6-dwumetylochloacetanilid,
N-(2'-furanylometylo)-2-chloro-6-metylochloacetanilid,
N-(2'-czterowodorofuranylometylo)-2,6-dwumetylochloacetanilid,
N-(N'-propargilokarbamylo-metylo)-2,6-dwumetylochloacetanilid,
N-(N',N'-dwumetylokarbamylo-metylo)-2,6-dwumetylochloacetanilid,
N-(n-butoksymetylo)-2,6-dwuetylochloacetanilid,
N-(2'-n-butoksyetylo)-2,6-dwuetylochloacetanilid,
N-(3'-metoksybutylo-2')-2,6-dwumetylochloacetanilid,
2-chloro-N-izopropyloacetanilid.

Odpowiednie chwastobójcze tiolokarbaminiany, które przy stosowaniu w zbożu, ryżu albo uszlachetnionym sorgo razem ze związkami o wzorach ogólnych 1, 6 albo 7 stają się tolerowane przez rośliny uprawne, odpowiadają korzystnie wzorowi ogólnemu 10 albo 11, w których R_{17} oznacza niższą grupę alkilową, alkenylową, chloroallilową, dwuchloroallilową, trójchloroallilową, grupę benzyloową albo p-chlorobenzyloową, R_{18} oznacza grupę alkilową o 2—4 atomach węgla, a R_{19} grupę alkilową o 2—4 atomach węgla albo grupę cykloheksylową, albo w których R_{18} i R_{19} razem z atomem azotu tworzą pierścień sześciowodoru-1H-azepiny, dziesięciowodorochinolinę albo 2-metyłodziesięciowodorochinolinę.

Przykładowo można wymienić następujące tiolokarbaminiany:

S-etylo-N,N-dwupropylotiolokarbaminian,
S-etylo-N,N-dwuizobutyliotiolokarbaminian,
S-2,3-dwuchloroallilo-N,N-dwuizopropylotiolokarbaminian,
S-propylo-N-butylo-N-etyliotiolokarbaminian,
S-2,3,3-trójchloroallilo-N,N-dwuizopropylotiolokarbaminian,
S-propylo-N,N-dwupropylotiolokarbaminian,
S-etylo-N-etylo-N-cykloheksyliotiolokarbaminian,
S-etylo-N-sześciowodoru-1H-azepino-1-karbotionian,
S-izopropylo-N,N-sześciometylenotiolokarbaminian,
S-(p-chlorobenzylo)-N,N-dwuetyliotiolokarbaminian,
N-etyliotio-karbonylo-cis-dziesięciowodorochinolina,
N-propyliotio-karbonyłodziesięciowodorochinaldyna,
S-etylo-N,N-bis(n-butylo)tiolokarbaminian,
S-III-rzęd.-butylo-N,N-bis(n-propylo)-tiolokarbaminian.

Dalsze przykłady dających się stosować tiolokarbaminianów podane są w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2 913 327, 3 037 853 3 175 897, 3 185 720, 3 198 786 i 3 582 314.

Jako dalsze preparaty, które ze związkami o wzorze ogólnym 1 stają się tolerowane przez rośliny uprawne można wymienić:

α -[4 - (2,4 - dwuchlorofenoksy) - fenoksy] - propionian metylu,

α -[4 - (4-trójfliuorometylofenoksy) - fenoksy] - propionian metylu,

α -[4-(2-chloro-4-trójfliuorometylofenoksy) - fenoksy] - propionian metylu,

α -[4-(3, 5-dwuchloropirydył-2-oksy)-fenoksy]-propionian metylu.

Odrutkę według wynalazku stosuje się w ilości od około 0,01 do około 15 części wagowych na część wagową środka chwastobójczego, przy czym zależnie od typu stosowanego środka chwastobójczego ustala się jaki stosunek jest najbardziej odpowiedni co do optymalnego działania dla poszczególnych roślin uprawnych.

Jak już wspomniano, do stosowania odrutków według wynalazku o wzorach 1, 6 i 7 celem ochrony roślin uprawnych przed rolnymi środkami chemicznymi albo celem pobudzenia wzrostu roślin wchodzi w rachubę różne metody i techniki.

1) Zaprawianie nasion

a) zaprawianie nasion substancją czynną w postaci zwilżalnego proszku przez wytrząsanie w naczyniu aż do równomiernego rozprowadzenia go na powierzchni nasion (zaprawianie na sucho). Stosuje się około 10—500 g substancji czynnej o wzorze ogólnym 1 to znaczy 40 g do 2 kg proszku na 100 kg nasion.

b) zaprawianie nasion koncentratem emulsyjnym substancji czynnej o wzorze ogólnym 1 według metody a) (zaprawianie na mokro).

c) zaprawianie przez zanurzenie nasion w cieczy zawierającej 50—3200 ppm substancji czynnej o wzorze ogólnym 1 na okres 1—72 godzin i ewentualnie następne suszenie nasion (zaprawianie zanurzeniowe).

Korzystną metodą stosowania jest oczywiście zaprawianie nasion albo traktowanie wykiełkowanych siewek, ponieważ traktowanie substancją czynną skierowane jest całkowicie na docelową uprawę. Z reguły stosuje się 10—500 g, a zwłaszcza 50—250 g substancji czynnej na 100 kg nasion, przy czym zależnie od metody, która umożliwia także dodatek innych substancji czynnych albo mikroelementów, można wychodzić poza podane stężenia graniczne w górę albo w dół, (zaprawianie powtórne).

2) stosowanie w mieszkankach

Stosuje się ciekły preparat mieszaniny odrutki i środka chwastobójczego w stosunku 10:1—1:10, przy czym stosowana ilość środka chwastobójczego wynosi 0,1—10 kg na hektar. Taką mieszkankę stosuje się przeważnie przed albo bezpośrednio po wysiewie, albo wrabia się do jeszcze nie obsianej gleby na głębokość 5—10 cm.

3) Stosowanie w bruzdach siewnych

Odrutkę w postaci koncentratu emulsyjnego, proszku zwilżalnego albo granulatu wprowadza się do otwartych, obsianych bruzd siewnych i następnie po przykryciu bruzd stosuje się środek chwastobójczy w normalny sposób przed wzejściem.

Odrutkę zasadniczo można stosować przed, razem albo pośrodku szkodnikobójczego (pestycydy) i można ją stosować na nasiona albo na pole przed albo po siewie, albo w pewnych przypadkach również po wzejściu roślin. Wynalazek dotyczy zwłaszcza również środka, który obok odrutki o ogólnym wzorze 1 zawiera co najmniej jedną chemiczną substancję czynną stosowaną w rolnictwie, np. środek chwastobójczy z szeregu chloroacetanilidu albo tiolokarbaminianu. Poza tym środki te zawierają jeszcze nośniki i/albo dyspersatory.

4) Kontrolowane oddawanie substancji czynnej

Substancję czynną w roztworze nanosi się na mineralny nośnik granulatu albo na polimeryczne granulaty (mocznik formaldehyd) i pozostawia do wyschnięcia. Ewentualnie można nanieść powłokę (granulaty powlekane), które umożliwiają oddawanie substancji czynnej stopniowo przez określony czas.

Oczywiście można substancję czynną stosować wszystkimi innymi metodami. W tym celu podane są dalej przykłady.

Środek według wynalazku przyspieszający wzrost roślin albo chroniący rośliny stosuje się zwłaszcza w uprawach ryżu i prosa użytkowego odmiany Sorghum, dalej w uprawach kukurydzy, pszenicy, jęczmienia, owsa, soi, bawełny i buraków cukrowych. Środek nie ogranicza się jednak tylko do przyspieszenia wzrostu i ochrony roślin jednorodnych, lecz także jest bardzo odpowiedni do pobudzania wzrostu roślin wieloletnich, jak drzew owocowych, krzewów ozdobnych lub podobnych u których należy przyspieszać tworzenie się korzeni albo bocznych pędów, albo uzyskać lepsze związki owoców albo lepsze kwiatostany.

Związki o ogólnym wzorze 1 wytwarza się znany metodami (Organic Reactions 1953, tom 7, strony 343 i 373; Journal f. prakt. Chemie 66 strona 353; Liebig's Ann. 250, strona 165) przez eteryfikację albo acylowanie oksymu o wzorze ogólnym 12 lub jego soli halogenkiem o wzorze Hal-Q, przy czym Ar, X i Q mają znaczenie podane dla ogólnego wzoru 1, a Hal oznacza atom chlorowca, zwłaszcza chloru lub bromu.

Kondensację podstawionych α -izonitrozo-związków prowadzi się przez eteryfikację korzystnie stosując ją w postaci soli metali alkalicznych lub soli amonowych, jak przedstawiono na schemacie 1—3.

W reakcji przedstawionej na schemacie 1 otrzymuje się eter karbamoilometylowy oksymu o wzorze 1, w reakcji na schemacie 2— eter karbometyloksyalkilowy oksymu o wzorze 1, a na schemacie 3 — eter alilowy oksymu o wzorze 1.

Acylowanie prowadzi się korzystnie przy użyciu wolnych oksymów o wzorze ogólnym 12, jak to przedstawiają schematy 4 i 5. W reakcji na schemacie 4 otrzymuje się acylan oksymu i na schemacie 5 — sulfonian oksymu.

Na schematach Hal oznacza atom chlorowca, zwłaszcza chloru lub bromu, R' oznacza grupę cykloalifatyczną, aromatyczną lub heterocykliczną a X ma wyżej podane znaczenie.

W procesie otrzymywania związków o wzorze 1 można stosować zasadniczo wszystkie rozpuszczalniki obojętne w warunkach reakcji, np. węglowodory, przede wszystkim polarne rozpuszczalniki jak

acetonitryl, dioksan, rozpuszczalnik Cellosolve, dwumetyloformamid, a także ketony jak metyloetyloketon, aceton itd. Rozpuszczalniki zawierające grupy hydroksylowe są wykluczone.

Reakcję prowadzi się w temperaturze od -10 do około 150°C , korzystnie $20-120^{\circ}\text{C}$.

Jako środki odszczepiające chlorowódor można stosować zasady, jak trzeciorzędowe aminy, np. trójetylaminę, trójetylenodwuaminę, piperydynę itd. W niektórych przypadkach wystarcza także rozproszenie sodu w bezwodnym środowisku reakcji.

Oksymy występują w dwu stereoisomerycznych odmianach, a mianowicie odmianie syn i anty. Również związki o wzorze 1, przedstawione na schematach 1–5, mogą również występować w obydwu czystych odmianach albo jako mieszaniny. W ramach omawianego opisu rozumie się więc obydwie stereoisomeryczne odmiany i ich mieszaniny w dowolnym stosunku.

Poniższe przykłady objaśniają bliżej sposób wytwarzania nowych oksymów o wzorze ogólnym 1.

Przykład I. W kolbie Sulfiera o pojemności 350 ml rozprasza się 17 g (0,1 mola) soli sodowej fenyloglioksylonitrylooksymu w 170 ml acetonitrylu. Do otrzymanej zawiesiny dodaje się 23,8 (0,1 mola) chloroacetylo-3,4-dwuchloroanilidu, przy czym występuje lekki efekt cieplny. Zawiesinę miesza się przez 3 godziny w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną, przy czym zmienia się jej wygląd. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej odsącza się utworzoną sól kuchenną, przemywa acetonitrylem i przesącza zateżą pod zmniejszonym ciśnieniem. Jako pozostałość otrzymuje się 32,3 g surowego produktu. Po przekrystalizowaniu z układu alkohol/woda otrzymuje się 20,4 g produktu końcowego o wzorze 13, wykazującego temperaturę topnienia $143-144^{\circ}\text{C}$.

Z soli chlorku kwasu 2,4-dwumetylofenylohydroksamowego i chlorku allilu otrzymuje się odpowiednio produkt o wzorze 14 w postaci oleistej substancji.

W podobny sposób z soli sodowej 2-tienyloacetonitrylooksymu i chloroacetonitrylu otrzymuje się związek o wzorze 15 w postaci oleistej substancji.

Przykład II. Mieszaninę 33,6 g (0,2 mola) soli sodowej fenyloglioksylonitrylooksymu, 25 g (0,22 mola) chlorooctanu metylu i 200 ml acetonitrylu miesza się energicznie przez 3 godziny w temperaturze $60-70^{\circ}\text{C}$, przy czym zawiesina bardzo rozdrabnia się. Po kilku dalszych godzinach mieszaninę reakcyjną sączy się, przemywa acetonitrylem i zateżą pod zmniejszonym ciśnieniem, przy czym otrzymuje się oleistą pozostałość, która po upływie około 24 godzin zestala się. Temperatura topnienia $68-70^{\circ}\text{C}$, a po przekrystalizowaniu z izopropanolu temperatura topnienia wynosi $71-72^{\circ}\text{C}$.

Otrzymaną substancję określa wzór 16.

Podobnie przez kondensację soli sodowej 4-chlorofenyloglioksylonitrylooksymu z α -chloropropionianem etylu otrzymuje się związek o wzorze 17 w postaci oleju, z wydajnością 99,3%.

Jeżeli zamiast α -chloropropionianu etylu zastosuje się chlorooctan izopropylu, otrzymuje się związek o wzorze 18, wykazujący temperaturę topnienia $93-94^{\circ}\text{C}$, a przy użyciu nie podstawionej soli sodowej fenyloglioksylonitrylooksymu otrzymuje się związek o wzorze 19, wykazujący temperaturę topnienia $49-50^{\circ}\text{C}$.

Przykład III. 845 g (5 moli) soli sodowej benzacetonitrylooksymu rozprasza się w 2,5 litrach acetonitrylu i w obecności katalitycznej ilości jodku potasu dodaje się powoli podczas mieszania, 468 g (5 moli) chloroacetamidu. Całość ogrzewa się przez 12 godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną, po czym oziębia i wlewa do około 12 litrów wody. Sole rozpuszczają się, a wytrąca się krystaliczny produkt końcowy w ilości 882 g, co odpowiada 86,8% wydajności teoretycznej. Po przekrystalizowaniu z etanolu otrzymany związek o wzorze 20 topi się w temperaturze $128-129^{\circ}\text{C}$.

Odpowiednio z soli sodowej 3-furanylonitrometanooksymu i chlorku metanosulfonylu otrzymuje się związek o wzorze 21 w postaci gęstego oleju.

Przykład IV. 8,0 g (0,037 mola) soli sodowej α -izonitrozo-1-naftyloacetonitrylu i 5,5 g (0,045 mola) bromku propargilu w 50 ml acetonitrylu ogrzewa się przez 4 godziny w temperaturze około 80°C . Następnie zawiesinę zateżą się pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość ekstrahuje chlorkiem metalenu. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się związek o wzorze 22 w postaci oleju.

Analiza dla $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$

Obliczono: C 76,9% H 4,3% N 11,96%
znaleziono: C 76,4% H 4,4% N 11,8%

Jeżeli zamiast bromku propargilu użyje się jako składnik reakcji chloroacetonitryl, otrzymuje się związek o wzorze 23 i temperaturze topnienia $81-82^{\circ}\text{C}$.

Przykład V. 0,1 mola soli sodowej α -izonitrozo-2-tienyloacetonitrylu i 0,12 mola chloroacetamidu rozprasza się w 150 ml acetonitrylu. Następnie ogrzewa się mieszaninę reakcyjną przez 3 godziny w temperaturze $50-60^{\circ}\text{C}$, przy czym wydziela się chlurek sodowy, który odsącza się przemywając acetonitrylem. Przesącza zateżą się pod zmniejszonym ciśnieniem. Jasnożółta oleista pozostałość stanowi związek o wzorze 24.

W załączonych tablicach temperatury podane są w stopniach Celsjusza, skrót t.t. oznacza temperaturę topnienia, a t.w. — temperaturę wrzenia.

Według wyżej podanych metod wytwarza się związki o wzorze 25, przy czym podstawniki R_1 , R_2 i Q mają znaczenie podane w tablicy 1.

Tablica 1

Związek nr	R_1	R_2	Q	Własności fizyczne
1	2	3	4	5
1.1	H	H	$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$	t.t. $128-129^{\circ}\text{C}$
1.2	4-Cl	H	$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$	t.t. $126-128^{\circ}$
1.3	H	H	$-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$	t.t. $71-72^{\circ}$

1	2	3	4	5
1.4	H	H	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	t.t. 54—56°
1.5	H	H	-CH ₂ -COO(izo-C ₃ H ₇)	t.t. 49—50°
1.6	4-Cl	H	-CH ₂ -COO(izo-C ₃ H ₇)	t.t. 93—94°
1.7	4-Cl	3-Cl	-CH ₂ -COOCH ₃	t.t. 50—52°
1.8	4-Cl	3-Cl	CH ₂ -COOC ₂ H ₅	t.t. 46—48°
1.9	4-CH ₃ O-	H	CH ₂ -COOC ₂ H ₅	t.t. 78—81°
1.10	H	H	-CH ₂ -C≡CH	n _D ²² 1,5597
1.11	4-CH ₃	H	-nC ₃ H ₇	n _D ²² 1,5359
1.12	4-CH ₃ O	H	-CH ₃	t.t. 75—77°
1.13	4-Br	H	-CH ₂ -C≡CH	t.t. 90—92°
1.14	H	H	wzór 26	t.w. 118—120° (0,8 tora)
1.15	4-Cl	H	-CH ₂ -C≡CH	t.t. 75—77°
1.16	4-CH ₃	H	-C ₂ H ₅	n _D ²² 1,5426
1.17	4-Br	H	-CH ₃	t.t. 60—62°
1.18	H	H	-CH ₂ -CO-NH-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	t.t. 143—144°
1.19	H	H	-SO ₂ N(CH ₃) ₂	t.t. 88—89°
1.20	4-Br	H	-CH ₂ -CN	t.t. 77—79°
1.21	H	H	-CH ₃	t.t. 129—131°
1.22	H	H	-C ₃ H ₇ (izo)	n _D ²² 1,5340
1.23	H	H	-CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	t.t. 36—37°
1.24	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -CN	t.t. 123—126°
1.25	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CN	n _D ²² 1,5352
1.26	H	H	-CO-CH ₃	t.t. 68—70°
1.27	3-CF ₃	H	-CH ₂ -COOCH ₃	t.t. 107—109°
1.28	4-Cl	H	-CH ₂ -CO-NH-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	t.t. 158—160°
1.29	H	H	wzór 27	t.t. 97—99°
1.30	H	H	-(CH ₂) ₇ -CH ₃	t.t. 131—133°
1.31	3-NO ₂	H	-SO ₂ -OH ₃	t.t. 133—135°
1.32	H	H	-CH ₂ -CO-CH ₃	t.t. 67—68°
1.33	H	H	CH(CH ₃)-CO-NH ₂	t.t. 144—146°
1.34	H	H	-SO ₂ -CH ₃	t.t. 121—122°
1.35	H	H	-CH ₂ -COOC ₄ H ₉ (III-rzęd.)	t.t. 76—77°
1.36	H	H	-CH(nC ₁₀ H ₂₁)COOC ₂ H ₅	t.t. 53—54°
1.37	H	H	-CH(CH ₃)-COOC ₃ H ₇ (izo)	n _D ²² 1,5108
1.38	H	H	-CH(CH ₃)-CON(C ₂ H ₅) ₂	n _D ²² 1,5360
1.39	H	H	-CH ₂ -CON(allil) ₂	t.t. 49—51°
1.40	H	H	-C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ (2,4)	t.t. 178—179°
1.41	H	H	-CH ₂ -C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	t.t. 91—93°
1.42	H	H	-CH ₂ -COOCH ₂ -C ₆ H ₅	t.t. 61—62°
1.43	H	H	-CH ₂ -CONH-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,5)	t.t. 149—150°
1.44	H	H	-CH ₂ -CONH-C ₆ H ₄ F(4)	t.t. 136—137°
1.45	H	H	-CO-C ₂ H ₅	t.t. 53—55°
1.46	H	H	-CH(CH ₃)CN	t.t. 60—62°
1.47	H	H	-CH ₂ -CH≡CH-CH ₃	n _D ²² 1,5477
1.48	4-CH ₃	H	-CH ₂ -CN	t.t. 82—84°
1.49	4-CH ₃	H	-CH ₃	t.t. 44—46°
1.50	4-CH ₃	H	-CH(C ₂ H ₅)COOC ₂ H ₅	n _D ²² 1,5128
1.51	4-CH ₃	H	-CH ₂ -CONH-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	t.t. 162—164°
1.52	4-CH ₃	H	-CH(CH ₃)-COOC ₃ H ₇ (izo)	n _D ²² 1,5100
1.53	4-CH ₃	3-CH ₃	-CH ₂ -CN	t.t. 40°
1.54	4-CH ₃	3-CH ₃	-CH ₂ -COOCH ₃	t.t. około 60°
1.55	4-CH ₃	3-CH ₃	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	t.t. około 50°
1.56	4-CH ₃	3-CH ₃	-CH-C≡CH	t.t. 75—81°
1.57	4-CH ₃	3-CH ₃	-CH ₂ -CONH-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	t.t. 110°
1.58	4-OCH ₃	H	-CH ₂ -CN	t.t. 91—93°
1.59	4-OCH ₃	H	-CH ₂ -COOCH ₃	t.t. 122—125°
1.60	4-OCH ₃	H	-CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	t.t. 50—53°
1.61	4-OCH ₃	H	-CH ₂ -CO-NH ₂	t.t. 123—126°
1.62	4-OCH ₃	H	-CH ₂ -CH≡CH ₂	t.t. około 40°
1.63	4-OCH ₃	H	-CO-C ₆ H ₅	t.t. 128—130°

ciąg dalszy tablicy 1

1	2	3	4	5
1.64	4-OCH ₃	H	-CH ₂ -CH≡CH-CH ₃	t.t. 88—93°
1.65	4-Cl	H	-CH ₂ -CN	t.t. 69—71°
1.66	4-Cl	H	-CH ₃	t.t. 70—71°
1.67	4-Cl	H	-C ₂ H ₅	t.t. 39—40°
1.68	4-Cl	H	-CH ₂ -COOCH ₃	t.t. 81—82°
1.69	4-Cl	H	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	t.t. 79—80°
1.70	4-Cl	H	-CH ₂ -CONH-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	t.t. 165—166°
1.71	4-Cl	H	-CH ₂ -CONH-C ₆ H ₄ Br(4)	t.t. 199—201°
1.72	4-Cl	H	-CH ₂ -CONH-C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	t.t. 187—190°
1.73	4-Cl	H	-CH ₂ -CONH-C ₆ H ₄ Cl(40)	t.t. 204—205°
1.74	2-Cl	H	-CH ₂ -CN	t.t. 51—53°
1.75	4-Cl	2-Cl	-CH ₂ -CN	t.t. 126—128°
1.76	4-Cl	2-Cl	-CH ₃	t.t. 95—96°
1.77	4-Cl	2-Cl	-CH(CH ₃)COOCH ₃	n _D ²² 1,5460
1.78	4-Cl	3-Cl	-CH ₃	t.t. 85—86°
1.79	4-Cl	3-Cl	-CH ₂ -CN	t.t. 90—93°
1.80	4-Br	H	-CH ₂ -COOCH ₃	t.t. 79—80°
1.81	4-Br	H	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	t.t. około 40°
1.82	4-Br	H	-CH ₂ -CH≡CH ₂	t.t. 90—92°
1.83	4-Br	H	-CH ₂ -CO-NH ₂	t.t. 147—149°
1.84	4-Br	H	CH(CH ₃) ₃ -C≡CH	t.t. około 50°
1.85	4-Br	H	-CH(CH ₃)-COOC ₃ H ₇ (izo)	n _D ²² 1,5310
1.86	4-Br	H	-CH ₂ -CONH-O ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	t.t. 152—155°
1.87	4-Cl	2-Cl	-SO ₂ N(CH ₃) ₂	n _D ²⁰ 1,5646
1.88	4-CH ₃	H	benzoil	t.t. 128—130°
1.89	4-CH ₃	H	-CO-C ₆ H ₃ (2-OCH ₃) (5-Cl)	t.t. 163—164°
1.90	4-CH ₃	H	2-furanoil	t.t. 159—161°
1.91	4-Cl	2-Cl	-CO-C ₆ H ₄ (4-CF ₃)	t.t. 108—110°
1.92	H	H	-CO-C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,5)	t.t. 150—151°
1.93	H	H	-CO-C-(CH ₃) ₃	t.t. 63—66°
1.94	6-Cl	2-Cl	-CO-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ (3,4)	t.t. 93—96°
1.95	4-Cl	2-Cl	-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃	n _D ²⁷ 1,5740
1.96	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃	n _D ²⁷ 1,5700
1.97	4-Cl	2-Cl	-CH ₂ -S-CH ₃	t.t. 70—72°
1.98	H	H	-CH ₂ -S-CH ₃	n _D ²⁷ 1,5780
1.99	H	H	-CH ₂ CH(OCH ₃) ₂	t.t. 35°

Podobnie wytwarza się związki o wzorze 28, gdzie podstawniki R₁, R₂ i Q mają podobne znaczenie.

Analogicznie wytwarza się związki o wzorze 29, przy czym podstawniki R₁, R₂, X i Q mają znaczenie podane w tablicy 2.

Tablica 2

Związek nr	R ₁	R ₂	X	Q	Własności fizyczne
1.100	H	H	-COOC ₂ H ₅	-CH ₃	n _D ²² 1,5292
1.101	H	H	-CH ₃	-CH ₂ -CO-NH ₂	t.t. 111—113°
1.102	H	H	-CO-NH ₂	-CH ₂ -CO-NH ₂	t.t. 167—168°
1.103	H	H	H	-CO-C ₆ H ₅	t.t. 99—100°
1.104	5-CH ₃	3-CH ₃	H	-CO-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,5)	t.t. 140—141°
1.105	4-Cl	H	-CH ₃	2-furanoil	t.t. 106—107°
1.106	4-Cl	H	H	-CO-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,5)	t.t. 106—107°
1.107	4-Cl	H	H	-CO-C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅ (4)	t.t. 141—142°
1.108	4-Cl	H	-CH ₃	-CO-CH ₂ C ₆ H ₄ Cl(4)	t.t. 61—63°
1.109	4-OCH ₃	3-OCH ₃	H	-CO-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,5)	t.t. 159—160°
1.110	4-OCH ₃	H	-CH ₃	-CO-CH≡CHC ₆ H ₅	t.t. 126—128°
1.111	5-CH ₃	3-CH ₃	H	-CO-C ₆ H ₃ (CH ₃ -2) (NO ₂ -3)	t.t. 152—153°
1.112	H	2-OCH ₃	H	-CO-O ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ (3,5)	t.t. 90—92°
1.113	4-C ₃ H ₇ (izo)	H	H	-CO-C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅ (4)	t.t. 120—121°

Związek nr	R ₁	R ₂	X	Q	Własności fizyczne
1.114	4-Cl	2-Cl	H	-CH(CH ₃)COOCH ₃	t.t. 62—64°
1.115	4-OCH ₃	H	H	-CO-C ₆ H ₄ NO ₂ (2)	t.t. 109—110°
1.116	4-C ₃ H ₇ (izo)	H	H	-CO-C ₆ H ₄ NO ₂ (2)	t.t. 76—78°
1.117	4-Cl	2-Cl	H	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	t.w. 120—123°(0,02)
1.118	H	H	-CONHCH ₃	-CH ₂ CONH ₂	t.t. 150—152°
1.119	5-CH ₃	3-CH ₃	H	-CO-C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅ (4)	t.t. 76—77°

Podobnie ważnymi produktami są związki pochodzące od naftyloglioksylonitrylu i analogicznych pochodnych, na przykład związki o wzorze 30,

gdzie podstawniki X i Q mają znaczenie podane w tablicy 3.

Tablica 3

Związek nr	X	Q	Własności fizyczne
2.1	-CN	-CH ₂ -Cn	t.t. 81—82°
2.2	-CN	-CH ₂ -CO-NH ₂	t.t. 47—49°
2.3	-CN	-CO-C ₆ H ₅	t.t. 115—118°
2.4	-CN	-CH ₂ -COO(izoC ₃ H ₇)	n _D ²² 1,5650
2.5	-CN	-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃	n _D ²⁷ 1,5340
2.6	-CN	-CH ₂ -S-CH ₃	n _D ²⁸ 1,6351

Analogicznie wytwarza się heterocykliczne pochodne oksymów, jak związki o wzorze 31, przy

czym podstawniki R₄, X, Z i Q mają znaczenie podane w tablicy 4.

Tablica 4

Związek nr	R ₄	X	Z	Q	Własności fizyczne
3.1	H	-CN	S	-CH-CN	t.t. 36°
3.2	H	-CN	S	-CH ₂ -CONH ₂	t.t. 123—124°/156—158
3.3	H	-CN	S	-CH ₂ -COOCH ₃	n _D ²⁵ 1,557
3.4	H	-CN	S	-CH(CH ₃)-COOCH ₃	n _D ²⁵ 1,540
3.5	5-Cl	-CN	S	-CH ₂ -CN	t.t. 68°
3.6	5-Cl	-CN	S	-CH ₂ -CONH ₂	t.t. 158°
3.7	5-Cl	-CN	S	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	t.t. 37—43°
3.8	5-Cl	-CN	S	-CH(CH ₃)-COOCH ₃	n _D ²⁶ 1,5435
3.9	5-Cl	-CN	S	-CH ₂ -C≡CH	t.t. 53—70°
3.10	H	-CN	S	-CH ₂ -CH=CH ₂	n _D ²⁵ 1,567
3.11	H	-CH ₃	S	-CH ₂ -CN	n _D ²⁶ 1,5581
3.12	H	-CH ₃	S	-CH ₂ -CONH ₂	t.t. 82—92°
3.13	H	-CH ₃	S	-CH(CH ₃)-COOCH ₃	n _D ²⁵ 1,5335
3.14	H	-CH	O	-CH ₂ -CN	t.t. 98°
3.15	H	-CN	O	-CH ₂ -CO-NH ₂	t.t. 94°
3.16	H	-COOC ₂ H ₅	O	-CH ₂ -CN	n _D ²⁵ 1,509
3.17	H	-COOC ₂ H ₅	O	-CH ₂ -CH=CH ₂	n _D ²⁵ 1,510

Podobnie wytwarza się związki o wzorze 32.

Dalszą ważną grupą związków o ogólnym wzorze 1, wywierających wpływ na wzrost roślin i chroniących rośliny są pochodne dwufenyloeterowe o wzorze 33.

Grupę związków o ogólnym wzorze 1, która przy stosowaniu w dużych ilościach, a mianowicie 6 kg/ha i więcej, może działać wpływające na

wzrost roślin⁶ przesunąć w kierunku działania chwastobójczego, a przy stosowaniu w małych ilościach, 1 kg/ha i mniej, jest całkowicie tolerowana przez rośliny uprawne, nie tracąc swych właściwości regulowania wzrostu roślin i ochrania-
nia ich, stanowią podstawione pochodne dwufenyloeterowe o wzorze 34, zwłaszcza te, gdzie podstaw-
niki R₂₂, R₂₃, X i Q mają znaczenie podane w ta-
blicy 5.

Tablica 5

Związek nr	R ₂₂	R ₂₃	X	Q	Własności fizyczne
4.1	4-Cl	2-Cl	-CN	-CH(CH ₃)-COOCH ₃	n _D ⁴¹ 1,5792
4.2	4-CF ₃	2-Cl	-CN	-CH(CH ₃)-COOCH ₃	n _D ³¹ 1,5402
4.3	4-CF ₃	2-Cl	-CN	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	n _D ²⁴ 1,5422
4.4	4-CF ₃	2-Cl	H	-CH ₂ -COOCH ₃	n _D ²⁴ 1,5472
4.5	4-Cl	2-Cl	-CN	-CH ₂ CN	n _D ⁴¹ 1,599
4.6	4-CF ₃	2-Cl	-CN	-CH ₂ CN	t.t. 110°
4.7	4-CF ₃	2-Cl	-CN	-CH(CH ₃)CN	n _D ³¹ 1,545

Związki o ogólnym wzorze 1 można stosować same albo razem z substancjami czynnymi wymagającymi odtrutki jak również razem z odpowiednimi nośnikami i/lub innymi substancjami dodatkowymi. Odpowiednimi nośnikami i substancjami dodatkowymi są substancje stałe lub ciekłe, stosowane w technice do wytwarzania preparatów, jak np. naturalne lub regenerowane substancje mineralne, rozpuszczalniki, dyspergatory, środki zwilżające, zwiększające przyczepność, zagęszczające, wiążące i nawozy.

Handlowe środki zawierają substancję czynną w ilości 0,01–90%.

Związki o wzorze 1 mogą występować w następujących preparatach użytkowych, przy czym podane w nawiasach procenty wagowe przedstawiają korzystne ilości substancji czynnej:

Preparaty stałe: środki do opylania i środki do posypywania (do 10%) granulaty, granulaty w otoczce, granulaty impregnowane i granulaty homogeniczne, grudki (ziarna) (1–80%); Preparaty ciekłe: a) dające się dyspergować w wodzie koncentraty substancji czynnych: zwilżalne proszki i pasty (25–90% w opakowaniu handlowym, a 0,01–15% w gotowym do użycia roztworze), koncentraty emulsyjne i rozpuszczalnikowe (10–50%, a 0,01–15% w gotowym do użytku roztworze); b) roztwory (0,1–20%), np. do zaprawiania, aerozole.

Środki według wynalazku zawierające substancje czynne o wzorze 1 mogą być spreparowane przykładowo w następujący sposób.

Środek do opylania: w celu wytworzenia a) 5% i b) 2% środka do opylania stosuje się następujące substancje:

- 5 części substancji czynnej
95 części talku;
- 2 części substancji czynnej
1 część kwasu krzemowego o wysokim stopniu dyspersji
97 części talku.

Substancje czynne miesza się z nośnikami oraz miele i w tej postaci stosuje się je do opylania.

Granulat: w celu wytworzenia 5% granulatu stosuje się następujące substancje:

- 5 części substancji czynnej
- 0,25 części epichlorohydryny
- 0,25 części eteru cetylowego poliglikolu
- 3,50 części glikolu polietylenowego
- 91 części kaolinu o uziarnieniu 0,3–0,8 mm.

Substancję czynną miesza się z epichlorohydryną i rozpuszcza w 6 częściach acetonu, a następnie

15 dodaje glikol polietylenowy i eter cetylowy poliglikolu. Tak otrzymanym roztworem spryskuje się kaolin, a następnie odparowuje aceton pod zmniejszonym ciśnieniem. Tego rodzaju mikrogranulat można korzystnie stosować przez wrabianie w brzdzy siewne.

20 Zwilżalny proszek: w celu wytworzenia a) 70%, b) 40%, c) i d) 25% oraz e) 10% zwilżalnego proszku stosuje się następujące składniki:

- 70 części substancji czynnej
- 5 części dwubutylonaftalenosulfonianu sodowego
- 3 części produktu kondensacji kwasów naftalenosulfonowych z kwasami fenolosulfonowymi i formaldehydem w stosunku 3 : 2 : 1

- 40 części kaolinu
- 12 części kredy Champagne

- 40 części substancji czynnej

- 5 części ligninosulfonianu sodowego
- 1 części dwubutylonaftalenosulfonianu sodowego

- 54 części kwasu krzemowego

- 25 części substancji czynnej
- 4,5 części ligninosulfonianu wapniowego
- 1,9 części mieszaniny kredy Champagne i hydroksyetylocelulozy w stosunku 1 : 1

- 1,5 części dwubutylonaftalenosulfonianu sodowego

- 19,5 części kwasu krzemowego

- 19,5 części kredy Champagne

- 28,1 części kaolinu

- 25 części substancji czynnej
- 2,5 części izooktylofenoksyepolioksyetylenoetanolu

- 1,7 części mieszaniny kredy Champagne i hydroksyetylocelulozy w stosunku 1 : 1

- 8,3 części krzemianu sodowo-glinowego

- 16,5 części ziemi okrzemkowej

- 46 części kaolinu

- 10 części substancji czynnej

- 3 części mieszaniny soli sodowych siarczanów nasyconych alkoholi tłuszczowych

- 5 części produktu kondensacji kwasu naftalenosulfonowego z formaldehydem

- 82 części kaolinu.

60 Substancje czynne miesza się dokładnie w odpowiednich mieszalnikach z substancjami dodatkowymi i miele w odpowiednich płynach i na walcach. Otrzymuje się zwilżalny proszek o doskonałej zwilżalności i zdolności dyspersji, który rozcieńcza się wodą i otrzymuje zawiesiny o pożąda-

nym stężeniu, które stosuje się zwłaszcza do traktowania liści, do zaprawiania nasion lub do traktowania zanurzeniowego sadzonek.

Koncentraty do emulgowania: w celu wytworzenia 25% dającego się emulgować koncentratu stosuje się następujące substancje:

- 25 części substancji czynnej
- 2,5 części epoksydowanego oleju roślinnego
- 10 części mieszaniny alkiloarylosulfonianu i eteru alkoholu tłuszczowego z poliglikolem
- 5 części dwumetyloformamidu
- 57,5 części ksylenu.

Przez rozcieńczenie wodą takich koncentratów otrzymuje się emulsje o każdym pożądanym stężeniu, które są szczególnie odpowiednie do zaprawiania nasion.

Przykłady biologicznego działania.

W celu ustalenia selektywnego działania chwastobójczego wysokoczynnego pod względem chwastobójczym najlepszego produktu szeregu chloroacetanilidu samego i razem z odtrutką o wzorze 1 według wynalazku, przeprowadzono następujące doświadczenia: jako chwastobójczą substancję czynną zastosowano N-(3'-metoksypropylo-2')-2-metylo-6-etylochloroacetanilid (substancja H) według opisu patentowego RFN DOS nr 2 328 340.

1) Stosowanie przed wzejściem (z mieszalnika)

a) po wysiewie

Ze środka chwastobójczego (substancja H) oraz odtrutki o wzorze 1 według wynalazku (substancja S) w postaci zwilżalnych proszków wytworzono wodne zawiesiny, które stosowano oddzielnie oraz też jako mieszaniny o stosunku H : S = 4 : 1—1 : 4 w ilości 1—8 kg/ha po wysiewie różnych odmian uprawnego prosa gatunku *Sorghum* hybrydum (odmiany „Funk”, „Dekalb”, „NK 222” i „DC 59”) w doniczkach lub miseczkach siewnych w cieplarni na powierzchnię gleby obsianego naczynia. Następnie naczynia trzymane w temperaturze 22—23°C przy normalnym polewaniu. Po upływie 15 dni oceniano wyniki według liniowej skali, przy czym 9 oznacza, że rośliny nie zostały uszkodzone (jak rośliny kontrolne nie traktowane), 1 oznacza całkowite zniszczenia roślin, 2—8 oznacza pośrednie stopnie uszkodzenia.

b) przed wysiewem (PPI)

W sposób analogiczny do opisanego w punkcie a) glebę w doniczkach i miseczkach siewnych potraktowano cieczami zawierającymi substancje czynne i dopiero bezpośrednio potem obsiano nasionami prosa odmiany „Funk”. Substancja H, stosowana sama w podanych ilościach, uszkodziła albo zniszczyła uprawne proso, natomiast w obecności odtrutki o wzorze 1 efekt ten został zlikwidowany albo całkowicie albo w bardzo dużym stopniu, zwłaszcza przy stosowaniu związków nr 1.1, 1.4, 1.10, 1.14 i 1.18.

2) Zaprawianie nasion (mokre)

Wytworzony wodny koncentrat emulsyjny odtrutki o wzorze ogólnym 1 wytrząsano w butelce z 50 g nasion uprawnego prosa, przy czym stosowano różne stężenia odtrutki, a mianowicie 20—150 g na 100 kg nasion. Po upływie krótkiego czasu do zaprawiania nasiona wysiano w miseczkach siewnych i w zwykły sposób potraktowano cieczami

opryskowymi, zawierającymi środek chwastobójczy H jak podano w 1a). Po upływie 15 dni od traktowania środkiem chwastobójczym oceniano wyniki według takiej samej skali.

Otrzymane wyniki wykazały, że przy niskich, ale wystarczających do zwalczania chwastów, stężeniach środka chwastobójczego przez zastosowanie odtrutki S ochroniono proso uprawne. Jako odtrutki działały zwłaszcza związki nr 1.1, 1.4, 1.10, 1.14, 1.18, 1.24, 1.39, 1.48, 1.53, 1.55, 1.65, 1.74 i inne.

Związki według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 799 757 nie działały jako odtrutki.

Antagonistyczne działanie odtrutki o ogólnym wzorze 1 z reguły nie rozciąga się na główne chwasty, jak *Echinochloa*, *Setaria italica* itd., które zostają uszkodzone mniej więcej w takiej samej mierze, jak w nieobecności odtrutki.

Podobnie dobre działanie chroniące uzyskuje się również w przypadku innych chloroacetanilidów i tiolokarbaminianów oraz w innych uprawach jak ryżu, kukurydzy, pszenicy, bawełny, soi albo trzciny cukrowej.

Podniesienie zbioru soi

Na uprawie soi odmiany „Lee 68” działki o powierzchni 50 m² opryskano wodnymi preparatami substancji czynnej o wzorze 1, gdy rośliny posiadały 5—6 liści. Substancję czynną stosowano w ilości 500 g/ha. W czasie żniw stwierdzono, że rośliny nie traktowane w dużej mierze połamały się i wyległy, podczas gdy na działkach traktowanych wszystkie rośliny stały prosto i wykazywały lepsze strąki. Działki traktowane w porównaniu z działkami kontrolnymi dały o około 10—15% wyższe plony.

Na działkach traktowanych związkami nr 1.1, 1.3, 1.4, 1.83 albo innymi uzyskano znaczne wzrosty plonów, a mianowicie o 12% albo więcej.

Hamowanie wzrostu pędów bocznych u tytoniu. Rośliny tytoniu uprawiane w cieplarni i przy rozpoczynającym się kwitnieniu obcięto im czuby. Następnego dnia opryskano je wodnymi cieczami do opryskiwania, zawierającymi substancje czynne o wzorze 25, gdzie $R_1 = CH_3(4)$, $R_2 = CH_3(3)$ a $Q = CH_2-C \equiv CH$ (związek nr 1.56) i $R_1 = Cl(4)$, $R_2 = Cl(2)$ a $Q = CH_2-C \equiv CH$, przy czym stężenie substancji czynnych wynosiło 0,66 względnie 1,32%.

Stwierdzono, że u roślin nie traktowanych rozwijały się z pączków w kątach liści silne pędy boczne, natomiast u traktowanych roślin tytoniu wzrost pędów bocznych był silnie zahamowany. Podobne działanie wykazywały inne związki o wzorze 1 o strukturze eteru propargilowego.

Biologiczne badania w warunkach stresowych.

A) Wzrost roślin w temperaturze niższej od optymalnej. Rośliny ryżu w stadium rozwoju 2-3 liści zanurzono korzeniami i dolną częścią pędów na 45 minut w roztworze zawierającym 10 ppm (0,001%) substancji czynnej o wzorze ogólnym 1. Następnie zasadzono je do przemoczonej gleby w naczyniach azbestowo-cementowych o wymiarach 70×70 cm i zamiast w temperaturze 28—30°C trzymano je w temperaturze 18—22°C. Po upływie 3 dni glebę w naczyniach pokryto warstwą wody o wysokości 2—3 cm. Po dalszych 18 dniach po-

równano rośliny traktowane z roślinami kontrolnymi nie traktowanymi.

Stwierdzono, że rośliny ryżu traktowane związkami o wzorach 1 i 5 posiadały zwiększony układ korzeniowy o 30—50%. Związki według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 799 777 nie wykazywały takiego działania.

B) Rozwój roślin z lekko uszkodzonymi zarodkami nasion. Nasiona ryżu wykiełkowane na pożywcę płynnej na piasku kwarcowym zanurzone na 45 minut utworzonymi, słabo żółtawymi pędami w roztworze zawierającym 10 ppm substancji czynnej o wzorze 1. Następnie po 42 rośliny zasadzono w sposób opisany w A) w naczynia azbestowocementowe i aż do zbioru trzymano je w normalnej temperaturze 28—30°C przy zwykłym polewaniu.

Do oceny końcowej oznaczono masę substancji suchej nadziemnych części roślin, liczbę kwiatostanów i masę suchego ziarna u roślin traktowanych i dla porównania u 42 odpowiednio wykiełkowanych, ale nie traktowanych roślin kontrolnych.

Z wielu serii doświadczeń otrzymano następujące wartości przeciętne:

	Rośliny kontrolne	Rośliny traktowane	Przyrost
Masa substancji suchej	507 g	762—820 g	50,3—61,7%
Liczba kwiatostanów	242	284—352	17,4—45,5%
Masa suchego ziarna	182 g	220—290 g	20,9—59,3%

W tej serii doświadczeń szczególnie wysoki przyrost powodowały związki nr 1.1, 1.4, 1.19, 1.24, 1.39, 1.48, 2.1 i 3.1. Związki według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 799 757 nie wykazywały tego rodzaju działania. W taki sam sposób można traktować nasiona innych roślin uprawnych jak np. kukurydzy, zbóż, soi, bawełny, uzyskując podobne zwiększenie zbiorów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek przyspieszający wzrost roślin i ochraniający rośliny, zawierający substancję czynną, nośnik i/lub substancje pomocnicze, a zwłaszcza substancje powierzchniowo-czynne, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym Ar oznacza grupę fenyłową o wzorze 2, grupę α - lub β -naftyłową albo pierścień heterocykliczny o ogólnym wzorze 3, X oznacza grupę cyjanową, grupę nitrową, atom chlorowca, niższą grupę alkanoilową, grupę estru kwasu karboksylowego, atom wodoru, grupę amidu kwasu karboksylowego lub niższą grupę alkilową, Q oznacza niższą grupę alkilową o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, który ewentualnie jest przerywany heteroatomami tlenu lub siarki albo podstawiony atomami chlorowca, dalej Q oznacza niższą grupę alkenylową lub chlorowcoalkenylową,

niższą grupę alkinyłową, grupę cykloalkilową o 3—7 atomach węgla, ewentualnie podstawioną atomem chlorowca, niższą grupę cyjanoalkilową, niższą grupę estru kwasu alkanokarboksylowego, niższą grupę amidu kwasu alkanokarboksylowego, alifatyczną grupę acylową, aryloalifatyczną, cykloalifatyczną lub ewentualnie podstawioną aromatyczną względnie heterocykliczną grupę acylową, grupę kwasu alkilosulfonowego albo grupę amidu kwasu sulfonowego, R₁ oznacza atom wodoru, atom chlorowca, niższą grupę alkilową, niższą grupę alkoksylową albo przyłączoną w pozycji para grupę fenoksyłową ewentualnie najwyżej dwukrotnie podstawioną atomem chlorowca, grupą cyjanową, grupą nitrową lub trójfluorometyłową, R₂ i R₃ niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, atom chlorowca, grupę nitrową, niższą grupę alkilową, grupę chlorowcoalkilową lub niższą grupę alkoksylową, R₄ i R₅ niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, atom chlorowca, grupę nitrową lub niższą grupę alkilową, a Z oznacza atom tlenu albo siarki, przy czym jeżeli Ar oznacza niepodstawioną grupę fenyłową, a Q grupę -CH₂CN, wówczas X oznacza grupę nitrową, atom chlorowca, niższą grupę alkanoilową, grupę estru kwasu karboksylowego, atom wodoru, grupę amidu kwasu karboksylowego lub niższą grupę alkilową, jeżeli Ar oznacza grupę fenyłową podstawioną chlorowcem lub grupą nitrową albo niepodstawioną grupę naftyłową, a Q oznacza grupę propynyłową, wówczas X nie oznacza atomu wodoru, a jeżeli Ar oznacza ewentualnie podstawioną grupę fenyłową wówczas Q nie oznacza alifatycznej lub aromatycznej grupy acylowej.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1 w ilości 0,01—90% wagowych środka.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 5, w którym X oznacza grupę cyjanową, grupę nitrową, atom chlorowca, niższą grupę alkanoilową, grupę estru kwasu karboksylowego z niższym alkoholem alifatycznym, grupę amidu kwasu karboksylowego lub niższą grupę alkilową, Q oznacza niższy prosty łańcuch alkilowy przerywany atomem tlenu, niższą grupę alkenylową, niższą grupę alkinyłową, niższą grupę cyjanoalkilową, niższą grupę estru kwasu alkanokarboksylowego, niższą grupę amidu kwasu alkanokarboksylowego, niższą alifatyczną grupę acylową, grupę amidu kwasu sulfonowego ewentualnie podstawioną pojedynczo lub dwukrotnie niższą grupą alifatyczną, R₁ oznacza atom wodoru, R₂ oznacza atom wodoru, atom chlorowca, niższą grupę alkilową lub niższą grupę alkoksylową a R₃ oznacza atom wodoru, atom chlorowca, niższą grupę alkilową lub niższą grupę alkoksylową.

4. Środek według zastrz. 3, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 5, w którym X oznacza grupę cyjanową, atom chloru, atom bromu, grupę acetylową, propionylową, -COOCH₃, -COOC₂H₅, -CO-NH₂, -CO-NH-CH₃, -CO-N(CH₃)₂, Q oznacza grupę propynyłową lub butynyłową, cyjanometylową lub cyjanoetyłową, metoksykarbonylometylową, etoksykarbonylometylową, metoksykarbony-

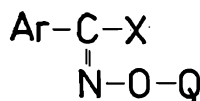
loetylową, etoksykarbonyloetylową, albo grupę acetamidową lub propionamidową ewentualnie podstawioną jedną lub dwiema niższymi grupami alifatycznymi przy atomie azotu, R_1 oznacza atom wodoru, R_2 atom wodoru, atom chlorowca lub grupę metylową a R_3 atom wodoru, atom chlorowca lub grupę metylową.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 6, w którym R_1 oznacza atom wodoru, atom chlorowca, niższą grupę alkilową lub niższą grupę alkoksylową, R_2 i R_3 niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, atom chlorowca, grupę nitrową, niższą grupę alkilową, grupę chlorowcoalkilową, lub niższą grupę alkoksylową, a X oznacza grupę cyjanową, grupę nitrową, atom chlorowca, grupę acetylową, grupę estru kwasu karboksylowego z niższym alkoholem alifatycznym lub grupę amidu

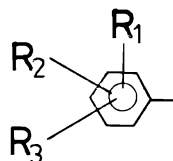
kwasu karboksylowego, n oznacza liczbę 1, 2 albo 3, R_9 oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową, R_{10} oznacza grupę $-\text{CONH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-$ (niższa grupa alifatyczna), $-\text{CO}-\text{NH}-$ cykloalkil, $-\text{CONH}-(\text{C}_6\text{H}_5)_m$ (chlorowiec, niższy alkil) $_m$ albo grupę cyjanową, a m oznacza liczbę całkowitą, 0, 1, 2 albo 3.

6. Środek według zastrz. 5, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 7, w którym X' oznacza grupę cyjanową, nitrową, atom chloru, grupę acetylową, niższą grupę karboalkoksylową, grupę karboalliloksylową, karbamoilową lub dwuniżsoalkilokarbamoilową, a R_{10} oznacza grupę cyjanową, grupę $-\text{CO}-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-$ niższy alkil albo $\text{CO}-\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_m$ (Cl, Br CH_3) $_m$, zaś m oznacza liczbę całkowitą 0, 1 albo 2.

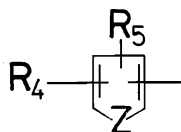
7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera α -cyjanobenzylidennoaminooksacetamid o wzorze 8.



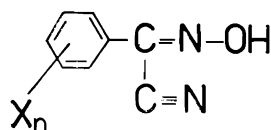
wzór 1



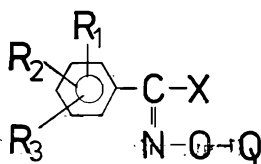
wzór 2



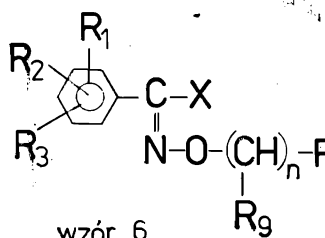
wzór 3



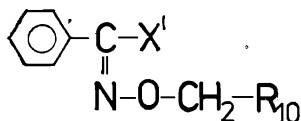
wzór 4



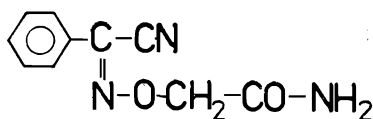
wzór 5



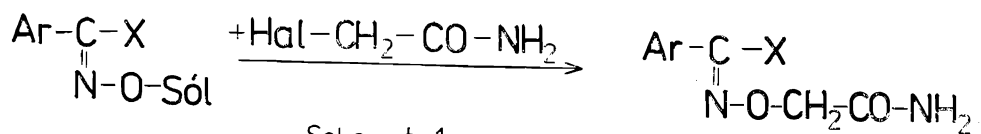
wzór 6



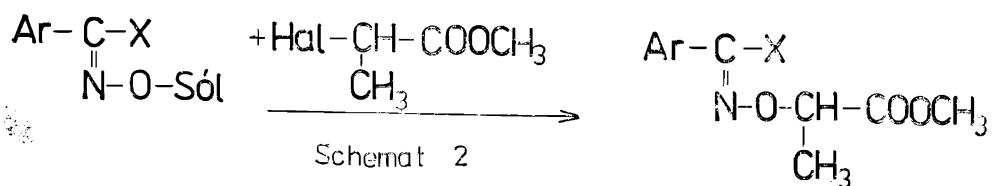
wzór 7



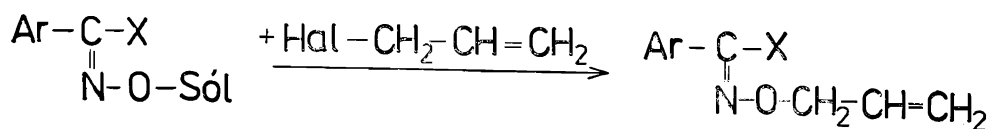
wzór 8



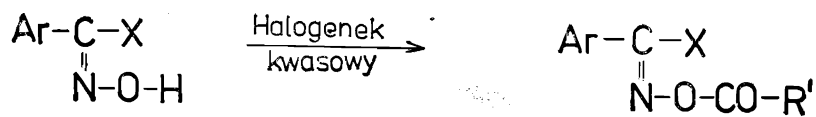
Schemat 1



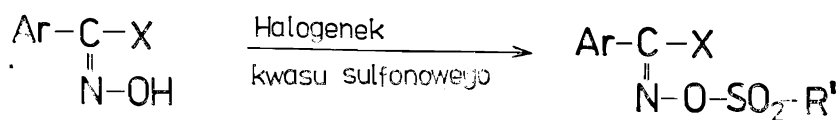
Schemat 2



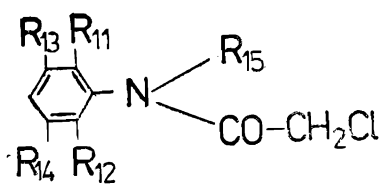
Schemat 3



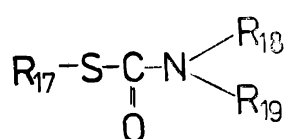
Schemat 4



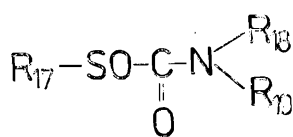
Schemat 5



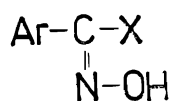
wzór 9



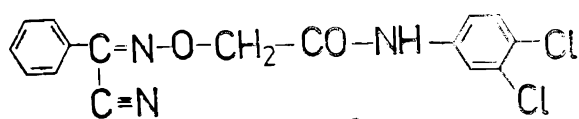
wzór 10



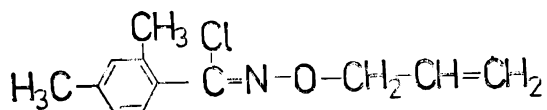
wzór 11



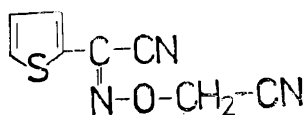
wzór 12



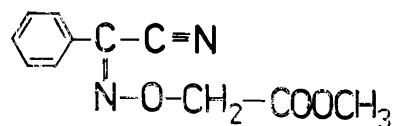
wzór 13



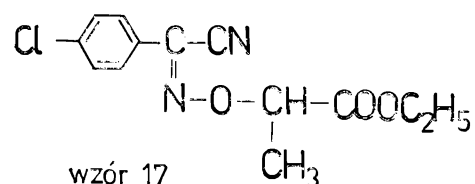
wzór 14



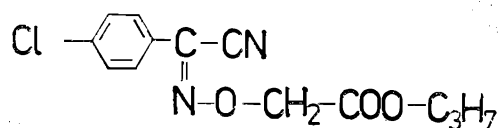
wzór 15



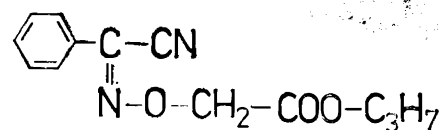
wzór 16



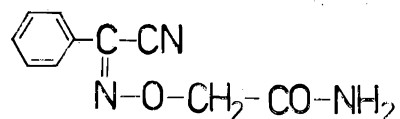
wzór 17



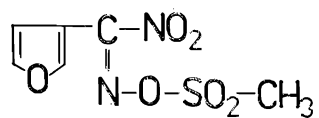
wzór 18



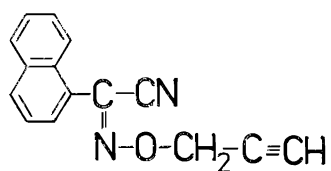
wzór 19



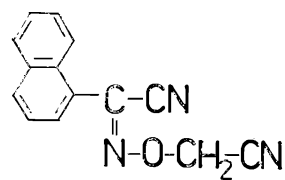
wzór 20



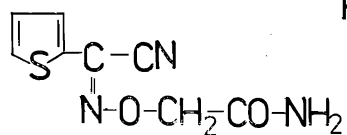
wzór 21



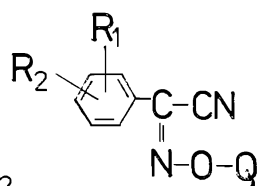
wzór 22



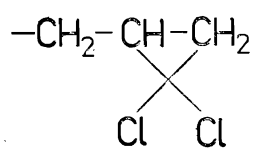
wzór 23



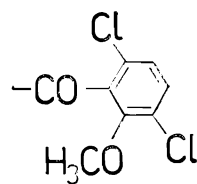
wzór 24



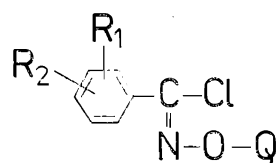
wzór 25



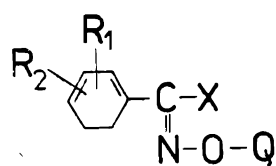
wzór 26



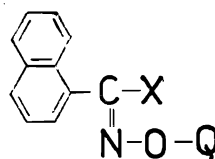
wzór 27



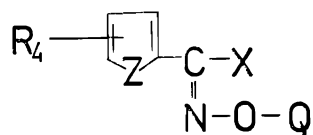
wzór 28



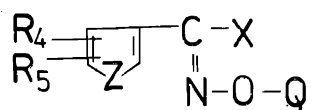
wzór 29



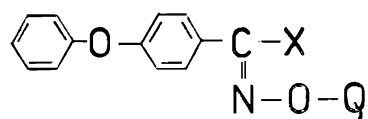
wzór 30



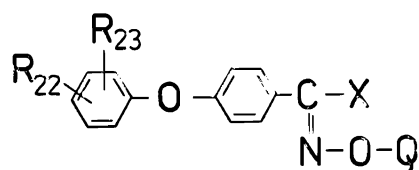
wzór 31



wzór 32



wzór 33



wzór 34