



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.03.73 (P. 161255)

Pierwszeństwo: 14.03.72 dla zastrz. 1
12.02.73 dla zastrz. 2
Stany Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.74

Opis patentowy opublikowano: 30. 09. 1977

MKP A01n 9/24

Int. Cl.² A01N 9/24

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Rohm and Haas Company, Filadelfia
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek chwastobójczy

1
Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy zawierający jako substancję czynną nowe dwufenyloetery o właściwościach chwastobójczych.

Niektóre dwufenyloetery znane są jako substancje czynne środków skutecznie zwalczającego chwasty. Nie można, na podstawie znajomości podstawników w dwufenyloeterze, przewidzieć jego zdolności chwastobójczych i często zdarza się, że związki bardzo do siebie podobne wykazują zupełnie inne zdolności chwastobójcze.

Różne dwufenyloetery mogą wykazywać częściowo taką samą lub uzupełniającą aktywność lub selektywność w swoim działaniu; byłoby korzystne stosowanie jednego tylko środka do zwalczania różnych chwastów. Dwufenyloetery, znane dotychczas jako substancje czynne środków chwastobójczego, nie działają całkowicie skutecznie.

Idealny środek chwastobójczy powinien wykazywać zdolność selektywnego zwalczania chwastów przez okres wzrostu, po jednorazowym zastosowaniu w małych ilościach. Powinien on być zdolny do zabijania wszystkich pospolitych chwastów w postaci nasion, nasion kiełkujących, wzrostów i roślin. Równocześnie taki środek chwastobójczy nie powinien być toksyczny dla upraw, do których był stosowany, i powinien rozkładać się lub też rozwiewać, aby nie zatruwać ciągle gleby.

Znane dwufenyloetery, stosowane jako środki chwastobójcze, dalekie są od ideału i dlatego korzystnie byłoby dysponować nowymi środkami

2
chwastobójczymi działającymi bardziej selektywnie lub też uzupełniającymi zdolności chwastobójcze znanych dwufenyloeterów.

Środek chwastobójczy według wynalazku jako
5 substancję czynną zawiera nowe dwufenyloetery w ilości 1-98% wagowych o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom chlorowca, korzystnie atom fluoru lub chloru, rodnik trójklorowcometylowy, korzystnie rodnik trójfluorometylowy, rodnik alkilowy zawierający 1-4 atomów węgla, korzystnie rodnik metylowy, lub grupę cyjanową, Y oznacza atom wodoru, atom chlorowca, korzystnie atom fluoru lub chloru, lub rodnik trójklorowcometylowy, korzystnie rodnik trójfluorometylowy,
10 a Z oznacza atom wodoru, grupę hydroksylową, grupę alkoksylową, korzystnie zawierającą 1-6 atomów węgla, a zwłaszcza 1-4 atomów węgla, rodnik alkilowy korzystnie zawierający 1-4 atomów węgla, atom chlorowca, korzystnie atom chloru lub fluoru, grupę aminową, korzystnie zawierającą do 6 atomów węgla, grupę alkilową, korzystnie zawierającą 1-4 atomów węgla, grupę cyjanową, grupę karboksylową, grupę karboalkoksylową o wzorze $-CO_2R$, w którym R oznacza rodnik alkilowy korzystnie zawierający 1-4 atomów węgla, grupę karboksyalkilową o wzorze $-R'COOH$, w którym R' oznacza rodnik alkilenowy zawierający korzystnie do 4 atomów węgla, grupę karboalkoksyalkilową o wzorze $-R'CO_2R$, w którym R oznacza rodnik alkilowy, R' oznacza rodnik

nik alkilenowy, a cała grupa zawiera korzystnie do 6 atomów węgla, grupę alkanoiloksylową o wzorze -OCOR, w którym R oznacza rodnik alkilowy korzystnie zawierający do 4 atomów węgla dowolnie podstawiony atomem chlorowca lub grupę karbonyloksylową o wzorach -CONH₂, -CNHR lub OCONR₂, w których R oznacza rodnik metylowy, a cała grupa korzystnie zawiera do 6 atomów węgla.

Rodnik alkilowy lub alkilenowy występujący w podstawnikach X i Z może być rodnikiem prostolanicznym, rozgałęzionym lub cyklicznym.

Stosowane w opisie i zastrzeżeniach określenie „grupa alkoksylowa” oznacza ewentualnie podstawione grupy alkoksylowe, w których jeden lub więcej atomów wodoru zastąpiono podstawnikami. Spośród podstawionych grup alkoksylowych, które są podstawnikami Z, są grupy alkoksylowe zawierające korzystnie do 4 atomów węgla podstawione atomem chlorowca, grupą hydroksylową, grupą alkoksylową zawierającą 1—4 atomów węgla, grupą karboksylową, grupą karboalkoksylową zawierającą korzystnie do 5 atomów węgla, grupą trójchlorowcoalkilową, korzystnie grupą trójfluorometylową, grupą alkenylową, grupą alkinyłową, korzystnie grupą etynyłową, grupą aminową, grupą alkilo- lub dwualkiloaminową, w tym również podstawnikami heterocyklicznymi, takimi jak grupa morfolinowa, piperazynowa, piperidynowa i tym podobne, korzystnie zawierającą do 4 atomów węgla, grupą alkilotio, zawierającą korzystnie do 4 atomów węgla, grupą alkilosulfonyłową zawierającą korzystnie do 4 atomów węgla, grupą epoksy, grupą alkilokarbonyłową ewentualnie podstawioną atomem chlorowca korzystnie zawierającą do 5 atomów węgla, a zwłaszcza grupą metylokarbonyłową, oraz grupą karbamylową, ewentualnie alkilo- lub dwualkilokarbamylową, zawierającą korzystnie w sumie do 4 atomów węgla w podstawnikach alkilowych.

Stosowane w opisie i zastrzeżeniach określenie „grupa aminowa” oznacza grupę aminową ewentualnie podstawioną jednym lub dwoma podstawnikami. Spośród podstawionych grup aminowych, które są podstawnikami Z, są grupy aminowe podstawione jednym lub dwoma rodnikami alkilowymi, ewentualnie podstawionymi atomem chlorowca, grupą hydroksylową lub grupą alkoksylową, korzystnie zawierające do 6 atomów węgla, jedną lub dwiema grupami alkilotiokarbonyłowymi zawierającymi korzystnie do 5 atomów węgla, grupami karboksylowymi, grupami karboalkoksylowymi zawierającymi korzystnie do 5 atomów węgla, grupami karbamylowymi, ewentualnie podstawionymi jednym lub dwoma rodnikami alkilowymi, zawierającymi korzystnie do 4 atomów węgla lub też grupami alkilokarbonyłowymi, zawierającymi korzystnie do 4 atomów węgla podstawionymi ewentualnie atomem chlorowca.

Podstawione grupy aminowe mogą również oznaczać grupy amin heterocyklicznych, takie jak grupa piperidynowa, piperazynowa, morfolinowa, pirolidynowa i tym podobne. W przypadku, gdy Z oznacza grupę karboksylową lub też podstaw-

nik zawierający tę grupę, stosuje się ją w postaci wolnego kwasu lub też w postaci soli.

W przypadku, gdy Z oznacza rodnik alkilowy może to oznaczać rodnik alkilowy ewentualnie dowolnie podstawiony grupą hydroksylową, grupą alkoksylową zawierającą 1—4 atomów węgla lub atomem chlorowca, korzystnie atomem chloru.

Stwierdzono, że opisane powyżej nowe związki mogą stanowić substancję czynną środka odznaczającego się niespodziewanie wysoką zdolnością. Korzystnie jest stosować jako substancje czynne związki o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom chlorowca lub grupę cyjanową, Y oznacza atom wodoru lub atom chlorowca, a Z oznacza atom wodoru lub grupę alkoksylową.

Jako przykłady związków o wzorze 1 można wymienić:

a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-4-nitrofenyloeter, 2, a, a, a-czterofluoro-p-tolilo-4-nitrofenyloeter, 2-bromo-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-4-nitrofenyloeter, 2-chloro-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-4-nitrofenyloeter, a, a, a-trójfluoro-2-jodo-p-tolilo-4-nitrofenyloeter, 2,6-dwuchloro-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-4-nitrofenyloeter, 2-chloro-6, a, a, a-czterofluoro-p-tolilo-4-nitrofenyloeter, 2-cyano-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-4-nitrofenyloeter, 2-cyano-6, a, a, a-czterofluoro-p-tolilo-4-nitrofenyloeter, 2-cyano-6-chloro-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-4-nitrofenyloeter, a, a, a, a'-sześćciofluoro-2,4-ksylilo-4-nitrofenyloeter, 6-chloro-a, a, a, a', a'-sześćciofluoro-2,4-ksylilo-4-nitrofenyloeter, 2-metylo-4-trójfluorometylofenylo-4-nitrofenyloeter, 2-butylo-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-4-nitrofenyloeter, 2-chloro-6-etylo-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-4-nitrofenyloeter, 2-chloro-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-4-nitro-m-toliloeter, 2-bromo-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-3-butylo-4-nitrofenyloeter, 2, a, a, a-czterofluoro-p-tolilo-4-nitro-3-n-propoksyfenyloeter, 2-chloro-6, a, a, a-czterofluoro-p-tolilo-3-metylotio-4-nitrofenyloeter, 2-chloro-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-3-propylo-4-nitrofenyloeter, 2-chloro-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-3-etoksy-4-nitrodwufenyloeter, a, a, a-trójfluoro-2-jodo-p-tolilo-3-etoksy-4-nitrofenyloeter, 2,6-dwuchloro-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-4-nitro-3-n-propoksyfenyloeter, a, a, a, a', a'-sześćciofluoro-2,4-ksylilo-3-n-butoksy-4-nitrofenyloeter, 2-cyano-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-3-etoksy-4-nitrofenyloeter, 2-chloro-6-cyano-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-4-nitro-3-n-propoksyfenyloeter, 2-cyano-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-3-karboksy-4-nitrofenyloeter, 2,6-dwubromo-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-3-metoksymetylenoksy-4-nitrofenyloeter, 2-chloro-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-3-(2-hydroksyetoksy)-4-nitrofenyloeter, 2, a, a, a-czterofluoro-p-tolilo-4-nitro-3-n-propyloaminofenyloeter, 2-chloro-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-3-dwumetyloamino-4-nitrofenyloeter, 2-cyano-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-3-karboetoksy-4-nitrofenyloeter, 2,6-dwuchloro-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-3-karboetoksy-4-nitrofenyloeter, 2-etylo-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-3-(2-karboksyetoksy)-4-nitrofenyloeter, a, a, a, a', a'-sześćciofluoro-2,4-ksylilo-3-karboetoksymetylo-4-nitrofenyloeter, 2-cyano-a, a, a-trójfluoro-p-tolilo-3-(2-karboksypropylo)-4-nitrofenyloeter, 2, a, a, a-czterofluoro-p-tolilo-3-karboetoksymetylenoksy-4-nitrofenyloeter, 2-chloro-a, a, a-trójfluoro-

-p-tolilo-3-(3,3-dwuetyloureido) - 4 - nitrofenyloeter, 2-chloro-6-cyjano- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-acetamido-4-nitrofenyloeter, 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-karboetoksyamino-4-nitrofenyloeter, 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-chloro-4-nitrofenyloeter, 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-hydroksy-4-nitrofenyloeter, 2-bromo- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-butynyloksy-4-nitrofenyloeter, 2-cyjano- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(2-metylopropynyloksy)-4-nitrofenyloeter, 2,6-dwuchloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(2,2,2-trójfluoroetoksy)-4-nitrofenyloeter, 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(2-dwumetyloaminetoksy)-4-nitrofenyloeter, 2-bromo- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-acetoksy-4-nitrofenyloeter, α , α , α , α' , α' , α' -sześćciofluoro-2,4-ksyli-3-(2-hydroksyatyloamino)-4-nitrofenyloeter, 2-metylo-4-trójfluorometylofenylo-3-amino - 4 - nitrofenyloeter, 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-morfolino-4-nitrofenyloeter, 2-cyjano- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(N-metylokarbamylloksy) - 4 - nitrofenyloeter, 2-chloro-6, α , α , α -czterofluoro-p-tolilo-3-propionamido-4-nitrofenyloeter, 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-chloroacetamido - 4 - nitrofenyloeter, 2-metylo-4-trójfluorometylofenylo-3-(2,3-epoksypropoksy)-4-nitrofenyloeter, 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(2,3-dwuhydroksypropoksy)-4-nitrofenyloeter, 2-cyjano- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(2-metylotioetoksy)-4-nitrofenyloeter, 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(1-etylo-3-metyloureido)-4-nitrofenyloeter, 2-bromo- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(metylosulfonyloetoksy) - 4 - nitrofenyloeter, α , α , α , α' , α' , α' -sześćciofluoro-2,4-ksyli-3-(3-metyloureido)-4-nitrofenyloeter, 2-cyjano- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-etylotiokarbonyloamid-4-nitrofenyloeter, 2-cyjano- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-cyjano-4-nitrofenyloeter, 2,6-dwuchloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-karboksy - 4 - nitrofenyloeter, 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(1-karbamyloetoksy)-4-nitrofenyloeter, 2-bromo- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(3-ketobutoksy) - 4 - nitrofenyloeter, i tym podobne.

Nowe dwufenyloetery są substancjami czynnymi środka chwastobójczego, który można stosować zarówno przedwzrostowo, jak i powzrostowo. Środek chwastobójczy przedwzrostowo stosuje się zazwyczaj do gleby, w której mają być posadzone uprawy, przed sadzeniem, w czasie sadzenia lub też, najczęściej, po posadzeniu, ale przed wzrostem. Środek chwastobójczy stosowany powzrostowo aplikuje się po wejściu roślin i w czasie ich wzrostu.

Dwufenyloetery jako substancje czynne środka według wynalazku korzystnie można stosować do takich upraw, jak na przykład bawełna, soja, orzech ziemny, krokosz barwierski, fasola, groch, marchew, kukurydza, pszenica i inne uprawy zbożowe.

Środek według wynalazku jest również użyteczny przy zwalczaniu chwastów w uprawach ryżu. W przypadku stosowania go do przesadzonego ryżu można stosować środek przed- lub powzrostowo w stosunku do chwastów, to znaczy, że można je stosować do środowiska przesadzanych roślin przed wzrostem chwastów lub w czasie wczesnego stadium wzrostu. Środek według wynalazku moż-

na stosować do środowiska przed lub po przesadzeniu ryżu do tego środowiska.

Substancje czynne środka można stosować w każdej ilości, która skutecznie zwalcza chwasty. Korzystnie jest stosować je w ilości około 0,11—13,2, a zwłaszcza około 0,275—4,4 kg/ha.

W pewnych warunkach korzystnie jest środek chwastobójczy według wynalazku wprowadzać do gleby lub innego środowiska przed posadzeniem uprawy. Środek można wprowadzić jakimkolwiek sposobem, jak na przykład przez proste wymieszanie z glebą, przez pokrycie powierzchni gleby środkiem, a następnie wprowadzenie go na odpowiednią głębokość za pomocą pogłębiarki lub bronowania broną talerzową, bądź też przez zastosowanie ciekłego nośnika środka w celu osiągnięcia niezbędnej penetracji i impregnacji.

Środek według wynalazku można stosować do środowiska wzrostu roślin lub też do roślin albo indywidualnie albo jako składnik środka chwastobójczego zawierającego również dopuszczalny w rolnictwie nośnik. Jako nośnik dopuszczalny w rolnictwie można stosować każdą substancję, która rozpuszcza, dysperguje lub rozprasza substancję wykazującą aktywność chwastobójczą w kompozycji bez zmniejszenia skuteczności działania chwastobójczego i sama nie działa szkodliwie na glebę, urządzenia, uprawy lub otoczenie. W każdym ze środków chwastobójczych można również stosować mieszaniny dwufenyloeterów jako substancji aktywnej.

Środek chwastobójczy według wynalazku może występować w postaci kompozycji stałych i ciekłych lub też w postaci roztworów, na przykład w postaci zwilżalnych proszków, dających się emulgować koncentratów, pyłów, granulek, aerozoli lub roztworów do emulgowania. W takich postaciach użytkowych substancje czynne są rozcieńczone nośnikami ciekłymi lub stałymi. W razie potrzeby do kompozycji dodać można odpowiedni środek powierzchniowo czynny.

Zazwyczaj pożądaną jest, zwłaszcza przy stosowaniu środków powzrostowo, aby zawierały one dodatki, takie jak środki zwilżające, środki ułatwiające rozprzestrzenianie, środki dyspergujące, środki przyczepne, środki zwiększające przyczepność i tym podobne, zgodnie z praktyką rolniczą. Przykłady zwykle stosowanych dodatków podał J. W. Mc Cutcheon w pracy „Detergents and Emulsifiers Annual”.

Substancje czynne środka według wynalazku — dwufenyloetery można rozpuszczać w każdym odpowiednim rozpuszczalniku. Jako taki rozpuszczalnik według wynalazku stosuje się alkohole, ketony, węglowodory aromatyczne, chlorowcowane węglowodory, dwumetyloformamid, dioksan, dwumetylosulfotlenek i tym podobne. Można również stosować mieszaniny tych rozpuszczalników. Stężenie roztworu może zmieniać się około 2%—98%, korzystnie około 25%—75%.

Przygotowując koncentraty dające się emulgować, dwufenyloeter można rozpuścić w rozpuszczalniku organicznym, takim jak benzen, toluen, ksylen, metylowany naftalen, tłuszcz kukurydziany, olej sosnowy, o-dwuchlorobenzen, izoforon,

cykloheksanon, oleinian metylu i tym podobne lub też w ich mieszaninie dodając równocześnie środek emulgujący umożliwiający powstawanie dyspersji w wodzie. Jako odpowiednie środki emulgujące wymienić można na przykład, oksyetylenowane alkilofenole lub długołańcuchowe alkohole, merkoptany, kwasy karboksylowe oraz reaktywne aminy i częściowo zestryfikowane alkohole wielowodorotlenowe. Jako emulgatory same lub w mieszaninie z pochodnymi oksyetylenowanymi, można również stosować rozpuszczalne w rozpuszczalnikach siarczany lub sulfoniany, takie jak sole ziem alkalicznych lub sole aminowe alkilobenzosulfonianów i sole sodowe siarczanowych alkoholi tłuszczowych. Roztwory do emulgowania przygotowuje się podobnie do dających się emulgować koncentratów dodając ponadto wodę i środek stabilizujący, taki jak rozpuszczalna w wodzie pochodną celulozy lub rozpuszczalną w wodzie sól kwasu poliakrylowego. Stężenie składnika aktywnego w dających się emulgować koncentraty zawiera się zazwyczaj w granicach około 10%—60%, a w roztworach do emulgowania do około 75%.

Proszki zwilżalne odpowiednio do rozpylania można otrzymywać na drodze zmieszania substancji aktywnej z rozdrobnionym ciałem stałym, takim jak glinki, nieorganiczne krzemiany i węglany oraz tlenki krzemu dodając środki zwilżające, środki przyczepne i/lub dyspergujące, stężenie składników aktywnych w takich środkach zawiera się zwykle w granicach około 20%—98%, korzystnie około 40%—75%. Środek dyspergujący stosuje się w ilości około 0,5%—3%, a środek zwilżający około 0,1%—5%.

Pyły otrzymuje się mieszając substancję aktywną środka według wynalazku z rozdrobnionym ciałem stałym pochodzenia organicznego lub nieorganicznego, jak na przykład z mączką bitumiczną, tlenkami krzemu, krzemianami, węglanami i glinkami. Jednym z dogodnych sposobów otrzymywania pyłu jest rozcieńczenie zwilżalnego proszku rozdrobnionym nośnikiem. Zazwyczaj przygotowuje się koncentraty pyłu zawierające około 20%—80% składnika aktywnego, które następnie rozcieńcza się do stężenia około 1—10%.

Granulki przygotowuje się na drodze impregnowania ciał stałych, takich jak zgranulowana ziemia folusznicza, wermikulit, zmielone kolby kukurydzy, łuski nasion, również i otręby, łuski innych ziarn lub podobne materiały. Roztwór jednego lub więcej dwufenyloeterów w lotnym rozpuszczalniku organicznym można rozpylić lub zmieszać z granulowanym ciałem stałym, a następnie odparować rozpuszczalnik. Granulki mogą mieć każdy odpowiedni rozmiar, korzystnie 16—60 mesh. Stężenie dwufenyloeteru wynosi zazwyczaj od około 2—15%.

Dwufenyloetery można również mieszać z nawozami przed ich zastosowaniem. W jednym typie nawozów stałych, w którym można stosować dwufenyloetery jako substancje aktywne środka, cząstki nawozów lub składników kompozycji, takich jak siarczan amonowy, azoton amonowy lub fosforan amonowy pokrywa się jedynym lub więcej eterem. Stały dwufenyloeter i stały nawóz można

również zmieszać w mieszarce lub też można je przygotować w postaci granulki. Dwufenyloeter i nawóz używać w każdym stosunku odpowiednim dla uprawy i chwastów, do których mają być stosowane. Zazwyczaj stosuje się dwufenyloeter w ilości około 5%—25% kompozycji nawozowej. Kompozycje takie wprowadzają nawozy, które wspomagają szybki wzrost roślin pożądaných zwalczając równocześnie wzrost roślin niepożądanych.

Środek chwastobójczy według wynalazku można stosować do opryskiwania zwykłymi sposobami, jak na przykład rozpylacznymi hydraulicznymi o dużej pojemności i o małej pojemności, oraz rozpylacznymi powietrznymi. Do oprysku drobnokroplistego stosuje się zazwyczaj roztwory. Rozcieńczenie i stosowane ilości będą zależały od takich czynników, jak rodzaj zastosowanego urządzenia, sposób stosowania, przestrzeń traktowana oraz rodzaj i stopień rozwoju chwastów.

W pewnych przypadkach korzystne może być stosowanie środka według wynalazku z jednym lub większą liczbą innych środków chwastobójczych. W celu uzyskania dodatkowych korzyści i skuteczności działania można stosować inne środki chwastobójcze, takie jak kwasy karboksylowe i ich pochodne, jak na przykład kwas 2,3,6-tróchlorobenzoowy i jego sole, kwas 2,3,5,6-czterochlorobenzoowy i jego sole, kwas 2-metoksy-3,5,6-tróchlorobenzoowy i jego sole, kwas 2-metoksy-3,6-dwuchlorobenzoowy i jego sole, kwas 2-metylo-3,6-dwuchlorobenzoowy i jego sole, kwas 2,3-dwuchloro-6-metylobenzoowy i jego sole, kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy, jego sole i estry, kwas 2,4,5-tróchlorofenoksyoctowy, jego sole i estry, kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy, jego sole i estry, kwas 2-(2,4,5-tróchlorofenoksy)-propionowy, jego sole i estry, kwas 4-(2,4-dwuchlorofenoksy) masłowy, jego sole i estry, kwas 4-(2-metylo-4-chlorofenoksy) masłowy, jego sole i estry, kwas 2,3,6-tróchlorofenyllooctowy i jego sole, kwas 3,6-endoketosześciowodoroftalowy, 2,3,5,6-czterochlorotereftalan dwumetylowy, kwas tróchloroocetowy i jego sole, kwas 2,2-dwuchloropropionowy i jego sole oraz kwas 2,3-dwuchloroizomasłowy i jego sole, pochodne kwasu karbaminowego jak na przykład N,N-dwu (n-propylo) tiolokarbaminian etylu, N,N-dwu (n-propylo) tiolokarbaminian propylu, N-etylo-N-(n-butylo) tiolokarbaminian etylu, N-etylo-N-(n-butylo) tiolokarbaminian propylu, N,N-dwuteylodwutiokarbaminian 2-chloroallilu, sole kwasu N-metylodwutiokarbaminowego, sześciometylenoiminokarbotiolan-1 etylu, N-fenylkarbaminian izopropylu, N-(m-chlorofenyllo) karbaminian izopropylu, N-(m-chlorofenyllo) karbaminian 4-chlorobutyn-2-ylu oraz N-(3,4-dwuchlorofenyllo) karbaminian metylu, fenole jak na przykład dwunitro-o-(II-rzęd.butylo)fenol i jego sole oraz pięciochlorofenol i jego sole, podstawione pochodne mocznika jak na przykład 3-(3,4-dwuchlorofenyllo)-1,1-dwumetylomocznik, 3-fenyllo-1,1-dwumetylomocznik, 3-(3,4-dwuchlorofenyllo)-3-metoksy-1,1-dwumetylomocznik, 3-(4-chlorofenyllo)-3-metoksy-1,1-dwumetylomocznik, 3-(3,4-dwuchlorofenyllo)-1-(n-butylo)-1-metylomocznik, 3-(3,4-dwuchlorofenyllo)-1-metoksy-1-metylomocznik, 3-(4-chlorofenyllo)-1-

-metoksy-1-metylomocznik, 3-(3,4-dwuchlorofenylo)-1,1,3-trójmetylomocznik, 3-(3,4-dwuchlorofenylo)-1,1-dwuetylomocznik oraz dwuchloralomocznik, pochodne triazyny jak na przykład 2-chloro-4,6-dwu(etyloamino)-1,3,5-triazyna, 2-chloro-4-etyloamino-6-izopropioloamino-1,3,5-triazyna, 2-chloro-4,6-dwu(metoksypropyloamino)-1,3,5-triazyna, 2-metoksy-4,6-dwu(izopropioloamino) - 1,3,5 - triazyna, 2-metoksy-4,6-dwu(izopropioloamino)-1,3,5-triazyna, 2-chloro-4-etyloamino-6-(3-metoksypropyloamino)-1,3,5-triazyna, 2-metylmerkapt-4,6-dwu(izopropioloamino)-1,3,5-triazyna, 2-metylmerkapt-4,6-dwu(etyloamino)-1,3,5-triazyna, 2-metylmerkapt-4-etyloamino-6-izopropioloamino-1,3,5-triazyna, 2 - chloro-4,6-dwu(izopropioloamino)-1,3,5-triazyna, 2-metoksy-4,6-dwu(etyloamino)-1,3,5-triazyna, 2-metoksy-4-etyloamino - 6 - izopropioloamino-1,3,5-triazyna oraz 2-metylmerkapt-4-(2-metoksyetyloamino)-6-izopropioloamino-1,3,5-triazyna, pochodne dwufenyloeteru jak na przykład 2,4-dwuchloro-4'-nitrodwufenyloeter, 2,4,6-trójkchloro-4'-nitrodwufenyloeter, 2,4-dwuchloro-6-fluoro-4'-nitrodwufenyloeter, 3-metylo-4'-nitrodwufenyloeter, 3,5-dwumetylo-4'-nitrodwufenyloeter, 2,4'-dwunitro-4-trójkfluoro-metylodwufenyloeter oraz 2,4-dwuchloro-3'-metoksy-4'-nitrodwufenyloeter, anilidy jak na przykład N-(3,4-dwuchlorofenylo) propionamid, N-(3,4-dwuchlorofenylo) metakrylamid, N-(3-chloro-4-metylofenylo)-2-metylobutanokarbanamid, N-(3,4-dwuchlorofenylo) trójmetyloacetamid, N-(3,4-dwuchlorofenylo)- α , α -dwumetylowaleramid, N-izopropiolo-N-fenylchloroacetamid, N-(n-butoksymetylo)-N-(2,6-dwuetylofenylo) chloroacetamid oraz N-metoksymetylo-N-(2,6-dwuetylofenylo)-chloroacetamid, pochodne uracylu jak na przykład 5-bromo-3-(s-butyl)-6-metylouracyl, 5-bromo-3-cykloheksylo-1,6-dwumetylouracyl, 3-cykloheksylo-5,6-trójmetylenouracyl, 5-bromo-3-izopropiolo-6-metylouracyl oraz 3-(III-rzęd.butylo)-5-chloro-6-metylouracyl, nityle jak na przykład 2,6-dwuchlorobenzonitryl, dwufenyloacetanitryl, 3,5-dwubromo-4-hydroksybenzonitryl oraz 3,5-dwujodo-4-hydroksybenzonitryl jak również inne organiczne środki chwastobójcze jak na przykład 2-chloro-N,N-dwualliloacetamid, N-(1,1-dwumetylopropyn - 2 - ylo)-3,5-dwuchlorobenzamid, hydrazyd kwasu maleinowego, 3-amino-1,2,

4-triazol, metanoarsonian jednosodowy, metanoarsonian dwusodowy, N,N-dwumetylo- α , α -dwufenyloacetamid, N,N - dwu(n-propylo)-2,6-dwunitro-4-trójkfluorometyloanilina, N,N-dwu(n-propylo)2,6-dwunitro-4-metyloanilina, N,N-dwu(n-propylo)-2,6-dwunitro-4-metylosulfonyloanilina, amid kwasu 0-(2,4-dwuchlorofenylo)-0-metylo-izopropylotiofosforowego, kwas 4-amino-3,5,6-trójkchloropikolinowego, 2,3-dwuchloronaftochinon-1,4, dwusiarczek dwu(metoksytiokarbonylowy), 2,2-dwutlenek 3-izopropiolo-14-2,1,3-benzotiadiazin-3H-onu-4, sole 6,7-dwuwodorodwupirydolo [1,2-a: 2', 1'-c] pirazydyniowe, sole 1,1'-dwumetylo-4,4'-dwupirydyniowe oraz 3,4,5,6-czterowodoro-3,5-dwumetylo-2-tio-2H-1,3,5-tiadiazyna.

W przypadku stosowania mieszanin środków chwastobójczych odpowiednie stosunki składników mieszanin będą zależały od uprawy, do której będą stosowane oraz pożądanego stopnia selektywności w zwalczaniu chwastów.

Dwufenyloetery o wzorze ogólnym 1 otrzymuje się na drodze „reaktywnego połączenia” rodnika trójkfluorometylofenyloowego z rodnikiem nitrofenylowym. Pod pojęciem „reaktywne połączenie” należy rozumieć każdy konwencjonalny sposób prowadzący do otrzymania pożądanego eteru, a więc, na przykład, otrzymuje się dwufenyloeter, który podstawia się odpowiednimi podstawnikami, lub też najpierw wprowadza się podstawniki do pierścienia fenolowego, a następnie pochodne fenolu poddaje reakcji w celu utworzenia eteru. Dwufenyloetery według wynalazku lub ich prekursorzy można otrzymać poddając reakcji odpowiednio podstawiony fenol, lub też jego sole potasowe albo sodowe z odpowiednio podstawionym chlorowcobenzenem takim jak chloro- lub fluorobenzen, w obecności środka alkalicznego.

Poniżej podane przykłady ilustrują sposób wytwarzania substancji czynnych środka według wynalazku. W tablicy I podano temperaturę topnienia w stopniach Celsjusza i wyniki analizy elementarnej dla typowych dwufenyloeterów. Szczegółowe opisy otrzymywania tych związków podano w przykładach I, II, III, VI, VII, VIII, XI, XV, XVIII, XXVII, XXIX, XXXIII, XXXIV, XXXV, XLV, LVI, LVII, LIX, LXIII i LXIV.

Tablica I
Dane dotyczące dwufenyloeterów o ogólnym wzorze 1

Przykład	X	Y	Z	Temperatura topnienia (wrzenia) °C	6	Analiza				
						%C	%H	%N	%Cl	%F
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I	CN	H	H	93—98	znaleziono	54,83	2,33	9,29		15,84
II	Cl	H	H	67—70	obliczono	54,56	2,29	9,09		18,49
III	F	H	H	C ₁₃ H ₇ ClF ₃ NO ₃ (95—98)(0,35 mm)	znaleziono	49,31	2,15	4,44	11,15	17,80
IV	Br	H	H	C ₁₃ H ₇ F ₄ NO ₂	obliczono	49,19	2,22	4,41	11,21	17,94
V	H	H	H	86—87	obliczono	51,77	2,50	4,77		
VI	Cl	H	H	C ₁₃ H ₇ BrF ₃ NO ₃ 47—48	znaleziono	51,16	2,31	4,59	15,73	26,21
VII	CH ₃	H	H	83—86	obliczono	43,44	1,78	3,63	22,13*	15,85
VIII	CF ₃	H	H	C ₁₃ H ₈ F ₃ NO ₂	znaleziono	43,10	1,95	3,87	22,07*	15,74
IX	H	H	H	58—63,5	obliczono	55,42	3,00	4,73		19,85
X	Cl	H	H	C ₁₄ H ₁₀ F ₃ NO ₂	obliczono	55,12	2,85	4,95		20,13
XI	Cl	H	H	72—73	obliczono	44,24	1,42	4,04	20,15	15,98
XII	Cl	H	H	72—75	obliczono	44,33	1,72	3,98	20,13	16,19
XIII	Cl	H	H	95—100	znaleziono	56,15	3,50	5,29		18,93
XIV	Cl	H	H	83—84	obliczono	56,57	3,39	4,71		19,18
XV	Cl	H	H	49,5—51	znaleziono	47,87	2,01	3,99		30,48
XVI	Cl	H	H	75—76	obliczono	54,67	3,75	4,19		32,46
XVII	Cl	H	H	51—52	obliczono	55,05	3,70	4,28	9,65	17,42
XVIII	Cl	H	H	143—145	znaleziono	48,78	2,89	4,01	10,20	14,91
XIX	Cl	H	H	96,5—98	obliczono	48,33	2,61	4,03	9,90	16,40
XX	Cl	H	H	86—88,5	znaleziono	49,85	3,33	3,68	9,80	15,51
XXI	Cl	H	H	68—70	obliczono	51,02	3,07	3,87	9,62	15,75
XXII	Cl	H	H	78—80	obliczono	51,18	3,49	3,52	9,62	15,58
XXIII	Cl	H	H	76—78,5	obliczono	51,36	3,60	3,62	9,42	15,16
XXIV	Cl	H	H	89—93	obliczono	51,18	3,49	3,73	9,42	15,16
XXV	Cl	H	H		znaleziono	52,07	4,03	3,38	9,28	14,65
XXVI	Cl	H	H		obliczono	52,42	3,88	3,59	9,10	14,63
XXVII	Cl	H	H		znaleziono	54,84	3,36	8,01		15,85
XXVIII	Cl	H	H		obliczono	52,18	3,01	7,61		15,48
XXIX	Cl	H	H		znaleziono	55,70	3,65	7,56		15,56
XXX	Cl	H	H		obliczono	55,74	3,58	7,65		17,68
XXXI	Cl	H	H		znaleziono	55,95	2,80	8,62		17,69
XXXII	Cl	H	H		obliczono	55,90	2,81	8,72		17,00
XXXIII	Cl	H	H		znaleziono	47,07	2,11	4,00	10,76	17,08
XXXIV	Cl	H	H		obliczono	46,79	2,12	4,20	10,63	17,08
XXXV	Cl	H	H		znaleziono	43,30	1,77	3,22	8,60	27,60
XXXVI	Cl	H	H		obliczono	43,35	1,94	3,37	8,54	27,40
XXXVII	Cl	H	H		znaleziono	51,76	2,77	3,75	9,51	15,32
XXXVIII	Cl	H	H		obliczono	51,42	2,97	3,75	9,48	15,25
XXXIX	Cl	H	H		znaleziono	51,83	2,22	3,52	9,61	15,31
XXXX	Cl	H	H		obliczono	51,70	2,44	3,77	9,54	15,33

*) %Br

Tablica I (ciąg dalszy)

Przykład	X	Y	Z	Temperatura topnienia (wrzenia) °C	6	Analiza				
						%C	%H	%N	%Cl	%F
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
XXII	Cl	H	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	93—94	znaleziono	53,99	2,95	3,35	8,93	14,12
XXIII	Cl	H	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	76—77	obliczono	54,10	3,28	3,50	8,87	14,25
XXIV	Cl	H	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	62—64	znaleziono	47,53	2,92	3,55	9,88	14,98
XXV	Cl	H	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	olej	obliczono	47,70	2,94	3,71	9,38	15,09
XXVI	Cl	H	OCOCH_3	85—89	znaleziono	50,75	3,82	3,37	8,48	14,00
XXVII	Cl	H	NHC_2H_5	82—83	obliczono	50,32	3,73	3,45	8,74	14,05
XXVIII	Cl	H	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	82—83	znaleziono	50,30	3,76	6,42	9,19	13,80
XXIX	Cl	H	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	x) 170°C/0,01 mm	obliczono	50,44	3,98	6,92	8,76	14,08
XXX	Cl	H	$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	85—87	obliczono	47,82	2,50	3,65	9,58	14,79
XXXI	Cl	H	$\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	94—96	obliczono	47,90	2,42	3,73	9,44	15,20
XXXII	Cl	H	$\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	76—77	obliczono	50,01	3,23	7,82	9,95	15,48
XXXIII	Cl	H	$\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$	108—109	znaleziono	49,94	3,35	7,77	9,83	15,80
XXXIV	Cl	H	$\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	71—72,5	znaleziono	50,27	3,46	7,95	9,62	15,50
XXXV	Cl	H	NH_2	85,5—89,5	obliczono	49,97	3,35	7,77	9,83	15,80
XXXVI	Cl	H	wzór 2	x) 180—185/0,04 mm	obliczono	52,80	3,89	7,10	9,25	14,58
XXXVII	Cl	H	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	104—105,5	obliczono	52,50	4,15	7,20	9,12	14,68
XXXVIII	Cl	H	$\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$	40—42	znaleziono	46,22	3,33	7,06	8,50	15,30
XXXIX	Cl	H	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$	74—76	znaleziono	47,82	3,21	7,44	9,42	15,13
XL	Cl	H	$\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$	olej	obliczono	46,00	2,32	3,57	9,05	14,56
XLI	Cl	H	OCONHCH_3	85—88	znaleziono	48,49	2,93	3,25	8,58	13,65
XLII	Cl	H	NHCOC_2H_5	olej	obliczono	48,60	3,13	3,34	8,46	13,62
XLIII	Cl	H	NHCOCH_2Cl	olej	znaleziono	47,34	2,63	3,52	8,78	13,70
					obliczono	47,35	2,73	3,45	8,73	14,05
					znaleziono	49,78	3,40	3,07	8,31	12,90
					obliczono	49,95	3,49	3,23	8,18	13,15
					znaleziono	48,60	2,87	8,01	10,37	17,09
					obliczono	46,93	2,42	8,42	10,66	17,14
					znaleziono	50,61	3,39	6,80	8,95	13,71
					obliczono	50,70	3,50	6,96	8,80	14,15
					znaleziono	52,67	3,05	3,44	9,41	14,33
					obliczono	53,00	2,87	3,63	9,20	14,80
					znaleziono	52,59	2,77	3,61	9,66	15,27
					obliczono	53,00	2,87	3,63	9,20	14,80
					znaleziono	50,44	3,27	3,36	8,81	14,49
					obliczono	50,60	3,25	3,47	8,75	14,12
					znaleziono	48,07	3,26	3,17	8,18	14,26
					obliczono	46,60	3,25	3,47	8,75	14,12
					znaleziono	45,57	3,21	8,02	9,48	14,76
					obliczono	46,10	3,58	7,18	9,08	14,60
					znaleziono	49,50	3,14	7,01	9,12	14,71
					obliczono	49,40	3,12	7,20	9,12	14,68
					znaleziono	44,51	1,85	6,60	17,34	14,90
					obliczono	44,03	2,22	6,85	17,33	13,93

x) temperatura wrzenia

Tablica I (ciąg dalszy)

Przykład	X	Y	Z	Temperatura topnienia (wrzenia) °C	6	Analiza				
						%C	%H	%N	%Cl	%F
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
XLIV	Cl	H	CH ₃	x) 135°C/0,08 mm	znaleziono	50,91	2,81	4,31	10,63	16,95
XLV	Cl	H	Cl	x) 153°C/0,24 mm	obliczono	50,70	2,73	4,22	10,69	17,19
XLVI	Cl	H	OCH ₂ CHCH ₂	49—53	znaleziono	44,15	1,58	4,09	18,13	18,48
XLVII	Cl	H	OCH ₂ CHOHCH ₂ OH	59—64	znaleziono	44,34	1,72	3,98	20,14	16,19
XLVIII	Cl	H	OCH ₂ CH ₂ SCH ₃	42—45	obliczono	47,88	2,50	3,32	10,58	14,82
XLIX	Cl	H	N(C ₃ H ₇ -n) ₂	olej	znaleziono	49,30	2,84	3,60	9,11	14,63
L	Cl	H	OCH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	127,5—129,5	obliczono	47,49	3,32	3,35	8,88	14,73
LI	Cl	H	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	olej	znaleziono	49,00	3,35	3,58	9,05	14,58
LII	Cl	H	NHCONHCH ₃	204—208	obliczono	47,09	2,95	3,34	8,80	14,05
LIII	Cl	H	NHCOSC ₂ H ₅	111—112	obliczono	47,12	3,21	3,44	8,69	13,98
LIV	Cl	H	N(COSC ₂ H ₅) ₂	99—100	obliczono	54,75	4,62	6,34	8,71	13,55
LV	Cl	H	CN	95—103	obliczono	43,53	2,71	2,99	8,27	13,19
LVI	Cl	H	CO ₂ H	140—150	znaleziono	43,69	2,98	3,19	8,06	12,96
LVII	Cl	H	CO ₂ CH ₃	olej	obliczono	48,95	3,65	7,18	9,29	14,87
LVIII	Cl	H	OCH(CH ₃)CO ₂ CH ₃	68—70	znaleziono	49,18	3,61	7,17	9,07	14,59
LIX	Cl	H	OCH(CH ₃)CONH ₂	108—111	obliczono	46,52	2,56	10,76	9,40	14,47
LX	Cl	H	OCH(CH ₃)CONHCH ₃	121—126	obliczono	46,22	2,85	10,78	9,10	14,63
LXI	Cl	H	OCH(CH ₃)CON(CH ₃) ₂	83—85	obliczono	45,76	2,88	6,77	8,58	13,24
LXII	Cl	H	N(C ₂ H ₅)CH ₂ CH ₂ OH	127,5—128,5	obliczono	45,66	2,88	6,66	8,42	13,55
LXIII	Cl	H	N(C ₂ H ₅)CONHCH ₃	100,5—102	obliczono	45,08	3,14	5,53	7,20	11,03
LXIV	Cl	Cl	OC ₂ H ₅		znaleziono	44,84	3,17	5,50	6,97	11,20

*) temperatura wrzenia

Przykład I. Roztwór 3,2 g (0,05 mola, 89,3%) wodorotlenku potasowego i 7,0 g (0,05 mola) p-nitrofenolu w 25 ml metanolu odpędza się pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszcza się w sulfolanie, dodaje 10,3 g (0,05 mola) 4-chloro-3-cyjano- α , α , α -trójfluorotoluenu i całość utrzymuje się w temperaturze 150°C w ciągu 5 godzin. Po oziębieniu roztwór rozcieńcza się 350 ml benzenu, sześciokrotnie przemywa 250 ml wody, suszy i usuwa rozpuszczalnik. Uzyskane 12,5 g pozostałości rekrytalizuje się z izopropanolu otrzymując 7,6 g 2-cyjano- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-4-nitrofenyloeteru o temperaturze topnienia 93–98°C. Wydajność reakcji wynosi 49%.

Przykład II. Przez roztwór 4,05 g (0,025 mola) α , α , α -trójfluoro-p-krezolu w 200 ml chlorku etylenu przepuszcza się w temperaturze 0°C chlor gazowy mierząc jego objętość przepływomierzem. Po zaabsorbowaniu teoretycznej objętości chloru, odpędza się rozpuszczalnik, a pozostałość destyluje otrzymując 3,5 g 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-krezolu wrzającego w temperaturze 80–82°C pod ciśnieniem 33 mm. Wydajność reakcji wynosi 71%.

Roztwór 3,27 g (0,0166 mola) tak otrzymanego 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-krezolu w metanolu dodaje się do 1,08 g (0,166 mola, 86%) wodorotlenku potasowego rozpuszczonego w 10 ml metanolu. Po usunięciu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem dodaje się 100 ml sulfolanu, następnie 2,34 g (0,0166 mola) p-fluoronitrobenzenu i całość utrzymuje się w temperaturze 130–150°C w ciągu 7 godzin. Po oziębieniu roztwór wlewa się do 200 ml wody i ekstrahuje benzenem. Otrzymany ekstrakt suszy się, sączy przez 10 g aktywowanego żelu krzemionkowego i usuwa rozpuszczalnik. Pozostałość miesza się z mieszaniną izopropanolu z heksanem w stosunku 1:3, całość oziębia się do temperatury –20°C, dekantuje z nad oleistego osadu i odpędza rozpuszczalnik. 2,9 g pozostałości destyluje się otrzymując 1,6 g 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-4-nitrofenyloeteru wrzającego w temperaturze 23–85°C pod ciśnieniem 0,3 mm, który po krystalizacji topnieje w temperaturze 62–68°C. Wydajność reakcji wynosi 31%. Wydzielony produkt uboczny zidentyfikowano jako 4-karbometoksy-2-chlorofenilo-4-nitrofenyloeter.

2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-4-nitrofenyloeter można otrzymać również w inny sposób. W tym celu fenolan potasu, otrzymany przez odpędzanie roztworu 4,7 g (0,05 mola) fenolu i 3,3 g (0,05 mola) 8f,2% wodorotlenku potasowego w 20 ml metanolu, rozpuszcza się w 75 g sulfolanu i dodaje 10,8 g (0,05 mola) 3,4-dwuchloro- α , α , α -trójfluorotoluenu. Całość utrzymuje się w temperaturze 170°C w ciągu nocy, następnie oziębia się, rozcieńcza 250 ml benzenu i przemywa trzykrotnie 600 ml wody. Warstwę organiczną suszy się, sączy przez 20 g aktywowanego żelu krzemionkowego i usuwa rozpuszczalnik. Otrzymane 12,4 g pozostałości destyluje się uzyskując 9,9 g 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-fenyloeteru o temperaturze wrzenia 85–90°C pod ciśnieniem 0,25 mm zanieczyszczonego około 5% 6-chloro- α , α , α -trójfluoro-

-m-tolilo-fenyloeteru. Wydajność reakcji wynosi 72%. Dla wzoru $C_{13}H_6ClF_3O$

obliczono: C-57,27; H-2,95; Cl-13,00; F-20,91, a znaleziono: C-57,13; H-3,09; Cl-13,17; F-20,86.

Do 27,3 g (0,01 mola) tak otrzymanego 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-fenyloeteru dodaje się, mieszając, mieszaninę 10 g (0,16 mola) dymiącego kwasu azotowego i 10 g stężonego kwasu siarkowego. Dodawanie zaczyna się w temperaturze 75°C, a szybkość dodawania reguluje się tak, aby temperatura nie wzrosła powyżej 85°C. Następnie całość miesza się w temperaturze 80°C w ciągu 0,5 godziny, dodaje mieszaninę kwasów (5 g + 5 g), miesza jeszcze 15 minut, oziębia, rozcieńcza wodą i ekstrahuje dwukrotnie 200 ml benzenu. Otrzymany ekstrakt przemywa się wodą i wodorowęglanem sodowym, suszy i usuwa rozpuszczalnik. Otrzymane 29,1 g pozostałości rekrytalizuje się z izopropanolu uzyskując 12,7 g 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-4-nitrofenyloeter o temperaturze topnienia 67–70°C. Wydajność reakcji wynosi 40%. Wyniki analiz i dane spektroskopowe uzyskane dla produktów otrzymanych dwoma różnymi sposobami wskazują na identyczność tych produktów.

Przykład III. 57,0 g (0,209 mola) 2-nitro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-fenyloeteru rozpuszczonego w 200 ml etanolu wytrząsa się w aparacie Parra w atmosferze wodoru w obecności 100 mg tlenku platyny do momentu zakończenia pochłaniania wodoru. Następnie odsąca się katalizator i odpędza rozpuszczalnik otrzymując 50,3 g 2-amino- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-fenyloeteru, który zużywa się w następnym etapie bez oczyszczania. Wydajność reakcji wynosi 99%. Dla wzoru $C_{13}H_{10}F_3NO$

obliczono: C-61,66; H-3,98; F-22,51; N-5,53, a znaleziono: C-61,76; H-3,65; F-22,35; N-5,52.

25,3 g (0,1 mola) tak otrzymanego 2-amino- α , α , α -trójfluoro-p-tolilofenyloeteru dodaje się do 100 ml stężonego kwasu chlorowodorowego i całość oziębia się do –15°C. Następnie wkrapla się roztwór 7,5 g (0,1+ mola) azotynu sodowego w 5 ml wody, mieszając i po dwu godzinnym utrzymywaniu mieszaniny w temperaturze –15°C sączy się roztwór chlorku dwuazoniowego i traktuje roztworem 25 g (0,2+ mola) fluoroboranu sodowego w 30 ml wody. Gęstą sól fluoroboranową odsąca się, przemywa etanolem i eterem i suszy na powietrzu. Otrzymuje się 23,0 g soli rozkładającej się w temperaturze około 190°C. Tak otrzymaną sól dodaje się porcjami do kolby utrzymywanej w łaźni olejowej w temperaturze 200°C. Po zakończeniu olejkadu pozostałość miesza się ze 150 ml benzenu, przemywa czterokrotnie 100 ml wody, suszy i usuwa rozpuszczalnik. Pozostałość (10,3 g) ekstrahuje się mieszaniną izopropanolu z heksanem, a pozostałość po ekstrakcji destyluje się uzyskując 3,4 g 2, α , α , α -czterofluoro-p-tolilo-fenyloeteru wrzającego w temperaturze 90°C pod ciśnieniem 0,25 mm. Wydajność reakcji wynosi 14%.

Tak otrzymany produkt nitruje się sposobem opisanym w przykładzie II uzyskując 2, α , α , α -czterofluoro-p-tolilo-4-nitrofenyloeter.

Przykład VI. Mieszaninę 430 g (2,0 mola) 3,4-dwuchloro- α , α , α -trójfluorotoluenu, 1200 ml stę-

żonego kwasu siarkowego i 1200 ml stężonego kwasu azotowego (nadmiar) miesza się w temperaturze 90–103°C w ciągu 0,5 godziny, następnie oziębia i odrzuca fazę wodną. Fazę organiczną przemywa się wodą, rozcieńczonym roztworem wodorowęglanu sodowego i roztworem węglanu potasowego, suszy i destyluje otrzymując 456 g mieszaniny zawierającej mniej więcej równe ilości 3,4-dwuchloro-*a, a, a*-trójfluoro-5-nitrotoluenu i 3,4-dwuchloro-*a, a, a*-trójfluoro-6-nitrotoluenu o temperaturze wrzenia 86°C pod ciśnieniem 3 mm.

Do mieszaniny 62,5 g (0,665 mola) fenolu i 450 g (odpowiadających 0,665 mola 3,4-dwuchloro-*a, a, a*-trójfluoro-5-nitrotoluenu) otrzymanej w powyższej opisanym sposobie mieszaniny, w 300 ml sulfolanu dodaje się powoli, mieszając, w temperaturze 30–68°C roztwór 43,2 g (0,665 mola) 86% wodorotlenku potasowego w 20 ml wody i miesza jeszcze w temperaturze 42–68°C tak długo, aby całkowity czas reakcji wyniósł 1 godzinę. Następnie całość rozcieńcza się 400 ml heksanu i 600 ml wody, rozdziela powstałe warstwy i warstwę wodną ekstrahuje jeden raz heksanem. Połączone fazy organiczne przemywa się wodą, rozcieńcza roztworem sody kaustycznej, suszy i usuwa rozpuszczalnik. 471,3 g pozostałości destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem stosując kolumnę Vigreux, uzyskując 272,2 g frakcji wrzącej w temperaturze niższej niż 100°C pod ciśnieniem 0,2 mm zawierającej zasadniczo nieprzereagowany 3,4-dwuchloro-*a, a, a*-trójfluoro-6-nitrotoluen i 196,2 g frakcji wrzącej w temperaturze 109–119°C pod ciśnieniem 0,2 mm zawierającej zasadniczo czysty, żądany dwufenyloeter. 3,5 g pozostałości odrzuca się. Frakcję drugą krystalizuje się i rekrystalizuje z 600 ml propanolu-2 w temperaturze 0°C otrzymując 144 g 2-chloro-*a, a, a*-trójfluoro-6-nitro-*p*-tolilo-fenyloeteru topniejącego w temperaturze 57–61°C. Wydajność reakcji wynosi 68%.

Roztwór 150 g (0,472 mola) tak otrzymanego 2-chloro-*a, a, a*-trójfluoro-6-nitro-*p*-tolilo-fenyloeteru w 1200 ml etanolu wytrząsa się w aparacie Parra w atmosferze wodoru w obecności 600 mg PtO₂ do momentu zakończenia pochłaniania wodoru. Następnie odsąca się katalizator, usuwa rozpuszczalnik i pozostałość miesza z 600 ml pentanu. Po przesączeniu przez 15 g aktywowanego żelu krzemionkowego i usunięciu rozpuszczalnika pozostałość rekrystalizuje się z pentanu w temperaturze –20°C otrzymując 94,1 g 2-amino-6-chloro-*a, a, a*-trójfluoro-*p*-tolilo-fenyloeteru topniejącego w temperaturze 47–53°C. Wydajność reakcji wynosi 70%.

5,8 g (0,02 mola) tak otrzymanego 2-amino-6-chloro-*a, a, a*-trójfluoro-*p*-tolilo-fenyloeteru rozciera się z 70 ml stężonego kwasu chlorowodorowego otrzymując zawiesinę chlorowodoru, do której wkrapla się, mieszając w temperaturze –15°C roztwór 1,5 g (0,022 mola) azotynu sodowego w 3 ml wody. Całość miesza się jeszcze w ciągu 50 minut w temperaturze +3–10°C, następnie sący przez spieczony sączek szklany. Uzyskany przesącz dodaje się powoli do zawiesiny 3,0 g chlorku miedziawego w 20 ml stężonego kwasu chlorowodorowego w temperaturze –3–10°C, następnie tem-

peraturę wolno podnosi się do 90°C w ciągu 20 minut. Z kolei mieszaninę oziębia się, zobojętnia wodorowęglanem sodowym w postaci stałej i ekstrahuje eterem. Ekstrakt przemywa się wodą i roztworem węglanu sodowego, suszy i odpęda rozpuszczalnik. Pozostałość destyluje otrzymując 3,5 g dwufenyloeteru w postaci krystalicznego oleju. Produkt ten miesza się z 10 ml pentanu, sący przez około 5 g aktywowanego żelu krzemionkowego i usuwa rozpuszczalnik. 3,3 g pozostałości rekrystalizuje się z propanolu-2 otrzymując 2,75 g 2,6-dwuchloro-*a, a, a*-trójfluoro-*p*-tolilo-fenyloeteru topniejącego w temperaturze 48–50°C. Wydajność reakcji wynosi 45%.

1,7 g (0,0055 mola) tak otrzymanego 2,6-dwuchloro-*a, a, a*-trójfluoro-*p*-tolilo-fenyloeteru dodaje się do zimnej, o temperaturze 0°C, mieszaniny 1,7 g stężonego kwasu siarkowego i 1,2 g stężonego kwasu azotowego, całość ogrzewa do temperatury 30–35°C i miesza w tej temperaturze w ciągu 30 minut. Po rozcieńczeniu wodą i ekstrakcji mieszaniną benzenu z pentanem, ekstrakt przemywa się roztworem wodorowęglanu sodowego i wodą, suszy i odpęda rozpuszczalnik. Pozostałość łączy się pozostałością otrzymaną w podobny sposób w 500 mg substratów i rekrystalizuje z propanolu-2 otrzymując 1,9 g 2,6-dwuchloro-*a, a, a*-trójfluoro-*p*-tolilo-4-nitrofenyloeteru topniejącego w temperaturze 83–86°C. Wydajność reakcji wynosi 75%.

Przykład VII. Roztwór 143 g (0,55 mola) 3-bromo-4-chloro-*a, a, a*-trójfluorotoluenu i 72,6 g (0,55 mola) fenolanu potasu w 200 ml sulfolanu utrzymuje się, mieszając, w temperaturze 165–170°C w ciągu 3 godzin. Po oziębieniu dodaje się 250 ml benzenu i 250 ml heksanu i całość przemywa 500 ml rozcieńczonego kwasu siarkowego. Następnie usuwa się rozpuszczalnik i pozostały olej destyluje otrzymując 124 g 2-bromo-*a, a, a*-trójfluoro-*p*-tolilo-fenyloeteru wrzącego w temperaturze 100–105°C pod ciśnieniem 0,45 mm. Wydajność reakcji wynosi 71%.

Do roztworu 25,36 g (0,08 mola) tak otrzymanego 2-bromo-*a, a, a*-trójfluoro-*p*-tolilo-fenyloeteru w 300 ml heksanu dodaje się, mieszając, 50 ml (0,083 mola) 15% roztworu heksanowego *n*-butylolitu w atmosferze azotu i miesza jeszcze w ciągu 10 minut w temperaturze 25°C. Następnie dodaje się 25 g (0,2 mola) siarczanu dwumetylu, całość utrzymuje się w stanie łagodnego wrzenia w ciągu 10 minut i wylewa na lód. Warstwę wodną odrzuca się, a heksanową przemywa wodą, suszy, usuwa rozpuszczalnik i destyluje pozostałość otrzymując 2-metylo-4-trójfluorometylo-fenylo-fenyloeter wrzący w temperaturze 86–88°C pod ciśnieniem 0,3 mm.

Do 17,8 g (0,07 mola) 2-metylo-*a, a, a*-trójfluoro-*p*-tolilo-fenyloeteru w 60 ml 1,2-dwuchloroetanu dodaje się w ciągu 74 minut, mieszając, w temperaturze 6–14°C oziębioną mieszaninę 14 ml (0,25 mola) stężonego kwasu siarkowego i 14 ml (0,22 mola) stężonego kwasu azotowego i całość miesza się w ciągu 70 minut w temperaturze 10–15°C. Warstwę oleistą przemywa się wodą, 10% roztworem węglanu sodowego i dwukrotnie wodą i usuwa się rozpuszczalnik. Pozostałość krystalizuje

zuje się z mieszaniny heksanu z izopropanolem otrzymując 6,3 g 2-metylo-4-trójlfluorometylofenylo-4-nitrofenyloeteru o temperaturze topnienia 58—63,5°C. Wydajność reakcji wynosi 30%.

Przykład VIII. Roztwór 15,0 g (0,1 mola) fenolanu potasu i 4-chloro- α , α , α , α' , α' , α' -sześciofluoro-m-ksylenu w 50 ml sulfolanu utrzymuje się w temperaturze 140—160°C w ciągu 60 godzin. Po oziębieniu dodaje się 400 ml benzenu i 250 ml heksanu i całość przemywa kolejno 1 litrem wody, 500 ml wody, dwukrotnie 200 ml 10% roztworu węglanu sodowego i wodą. Po wysuszeniu i przesączeniu przez około 25 g aktywowanego żelu krzemionkowego usuwa się rozpuszczalnik, a pozostałość destyluje otrzymując 22,4 g α , α , α , α' , α' , α' -sześciofluoro-2,4-ksylilo-fenyloeteru wrzającego w temperaturze 81—85°C pod ciśnieniem około 1 mm. Wydajność reakcji wynosi 73%.

16,1 g (0,0525 mola) tak otrzymanego α , α , α , α' , α' , α' -sześciofluoro-2,4-ksylilo-fenyloeteru, 12 ml (0,22 mola) stężonego kwasu siarkowego, 12 ml (0,19 mola) stężonego kwasu azotowego i 65 ml dwuchloru etylenu miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 30 minut i pozostawia do rozdzielania się warstw. Warstwę chlorku etylenu przemywa się wodą, 10% roztworem węglanu sodowego, wodą i usuwa rozpuszczalnik. Pozostałość rozpuszcza się w heksanie, sączy przez około 25 g aktywowanego żelu krzemionkowego i usuwa rozpuszczalnik otrzymując 11,4 g α , α , α , α' , α' , α' -sześciofluoro-2,4-ksylilo-4-nitrofenyloeteru o temperaturze topnienia 72—73°C. Wydajność reakcji wynosi 62%.

Przykład XI. Sposób 1. Do roztworu 2,75 g (0,025 mola) rezorcyny i 10,75 g (0,05 mola) 3,4-dwuchloro- α , α , α -trójlfluorotoluenu w 125 ml sulfolanu wkrapla się powoli, mieszając, w temperaturze 150—160°C roztwór 3,26 g (0,05 mola) 85% wodorotlenku potasowego w około 3 g wody. Intensywnie zabarwioną mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze 150—160°C w ciągu nocy, oziębia, rozcieńcza 200 ml benzenu i przemywa ostrożnie 700 ml wody. Następnie dodaje się 200 ml heksanu i całość przemywa 600 ml wody, 600 ml rozcieńczonego kwasu siarkowego, 600 ml rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodowego i 600 ml wody. Po wysuszeniu i usunięciu rozpuszczalnika otrzymuje się 8,6 g 1,3-dwu(2-chloro- α , α , α -trójlfluoro-p-toliloksy) benzenu wrzającego w temperaturze 160—170°C pod ciśnieniem 0,1 mm. Wydajność reakcji wynosi 65%.

Do mieszaniny 12 g stężonego kwasu azotowego i 15 g kwasu siarkowego dodaje się w temperaturze 5°C 12 g (0,0255 mola) 1,3-dwu(2-chloro- α , α , α -trójlfluoro-p-toliloksy) benzenu i pozostawia do momentu osiągnięcia przez mieszaninę temperatury 25—30°C ręcznie mieszając i stosując lekko oziębiającą łaźnię lodową. Po upływie 10—20 minut olej zestala się. Miesza się go z 400 ml mieszaniny wody z benzenem i 400 ml heksanu, warstwę organiczną przemywa się wodą, suszy, sączy przez około 20 g aktywowanego żelu krzemionkowego i usuwa rozpuszczalnik. Pozostałość rekrytalizuje się z izopropanolu otrzymując 7,4 g 1,3-dwu(2-chloro- α , α , α -trójlfluoro-p-toliloksy)-4-ni-

trobenzenu o temperaturze topnienia 110—111,5°C. Wydajność reakcji wynosi 56%.

Do roztworu 2 g (0,0039 mola) tak otrzymanego 1,3-dwu(2-chloro- α , α , α -trójlfluoro-p-toliloksy)-4-nitrobenzenu w 20 ml dioksanu dodaje się roztwór 10 ml 10% roztworu wodorotlenku potasowego w etanolu. Po 40 minutach utrzymywania temperatury pokojowej roztwór utrzymuje się w temperaturze 45°C w ciągu 8 minut, oziębia, rozcieńcza 50 ml benzenu i 50 ml heksanu, przemywa trzykrotnie 100 ml wody, suszy i usuwa rozpuszczalnik. Pozostałość rekrytalizuje się z izopropanolu otrzymując 1,21 g 2-chloro- α , α , α -trójlfluoro-p-tolilo-3-etoksy-4-nitrofenyloeter o temperaturze topnienia 83—84°C. Wydajność reakcji wynosi 86%.

Sposób 2. Mieszaninę 186,3 g (1 mol) dwupotasowej soli rezorcyny, 53,7 g (0,25 mola) 3,4-dwuchloro- α , α , α -trójlfluorotoluenu i 100 ml sulfolanu miesza się w temperaturze 140—160°C w ciągu 30 godzin. Następnie dodaje się 500 ml benzenu i 200 ml wody, warstwę organiczną przemywa się trzykrotnie 200 ml wody, rozcieńcza 500 ml heksanu i znów przemywa wodą, a potem suszy, sączy przez 15 g aktywowanego żelu krzemionkowego i usuwa rozpuszczalnik. Otrzymuje 45,1 g 2-chloro- α , α , α -trójlfluoro-p-tolilo-3-hydroksyfenyloeteru wrzającego w temperaturze 112—124°C pod ciśnieniem 0,3 mm. Wydajność reakcji wynosi 62%.

Mieszaninę 184 g tak otrzymanego 2-chloro- α , α , α -trójlfluoro-p-tolilo-3-acetoksyfenyloeteru i 334 g bezwodnika octowego ogrzewa się na łaźni wodnej w ciągu 1 godziny i oziębia. Następnie mieszaninę przemywa się dwukrotnie 500 ml 5% roztworu węglanu sodowego i destyluje otrzymując 84 g 2-chloro- α , α , α -trójlfluoro-p-tolilo-3-acetoksyfenyloeter wrzający w temperaturze 107—117°C pod ciśnieniem 0,09 mm. Wydajność reakcji wynosi 40%.

Roztwór 249 g (0,75 mola) tak otrzymanego 2-chloro- α , α , α -trójlfluoro-p-tolilo-3-acetoksyfenyloeteru w 1200 ml 1,2-dwuchloroetanu miesza się w temperaturze 20—30°C w ciągu 2,2 godziny z oziębioną mieszaniną 276 g stężonego kwasu siarkowego i 227 g 70% kwasu azotowego. Następnie dodaje się 700 ml heksanu, warstwę olejową przemywa się wodą, trzykrotnie rozcieńczonym roztworem wodorowęglanu sodowego i znów wodą, po czym suszy się, sączy przez około 40 g aktywowanego żelu krzemionkowego i usuwa rozpuszczalnik. Produkt kryształizuje się z mieszaniny heksanu z benzenem uzyskując 207,5 g 2-chloro- α , α , α -trójlfluoro-p-tolilo-3-acetoksy-4-nitrofenyloeteru o temperaturze topnienia 83—89°C. Wydajność reakcji wynosi 73%.

204,9 g (0,545 mola) tak otrzymanego 2-chloro- α , α , α -trójlfluoro-p-tolilo-3-acetoksy-4-nitrofenyloeteru w 2900 ml metanolu i 103 g (0,745 mola) węglanu potasowego miesza się w temperaturze 20°C w ciągu 1 godziny i usuwa 90% metanolu. Następnie dodaje się 1 litr benzenu i 1600 ml 7—8% roztworu kwasu siarkowego i całość miesza się w temperaturze 25°C w ciągu 1,5 godziny. Utworzoną warstwę olejową przemywa się dwukrotnie 200 ml wody, suszy, sączy przez 40 g aktywowane-

go żelu krzemionkowego i usuwa rozpuszczalniki. Pozostałość krystalizuje się z heksanu otrzymując 165,3 g 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-hydroksy-4-nitrofenyloeteru o temperaturze topnienia 68,5—73°C. Wydajność reakcji wynosi 90%.

Roztwór 60 g (0,018 mola) 73% 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-hydroksy-4-nitrofenyloeter w 100 g dwumetyloformamidu przeprowadza się w sól potasową i miesza z 35 g (0,32 mola) bromku etylu utrzymując mieszaninę w temperaturze 60°C w ciągu 3 godzin i w temperaturze 80°C w ciągu 5 godzin. Następnie dodaje się 150 g czterochloroetyleny i roztwór przemycywa dwukrotnie 250 ml wody w temperaturze 50°C. Po usunięciu rozpuszczalników otrzymuje się 56 g 71% 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-etoksy-4-nitrofenyloeteru. Wydajność reakcji wynosi 83%.

Przykład XV. Roztwór 2,6 g (0,04 mola) 87,3% wodorotlenku potasowego i 7,3 g (0,04 mola) 3-etoksy-4-nitrofenolu w 30 ml metanolu zatęży się do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostały 3-etoksy-4-nitrofenolan sodu rozpuszcza się w 200 g sulfolanu i dodaje 8,2 g (0,04 mola) 4-chloro-3-cyano-1-trójfluorometylobenzenu. Stwierdzono na podstawie wyników analizy chromatograficznej w układzie gaz — ciecz, że reakcja jest całkowicie zakończona, gdy mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze 110°C w ciągu 4,5 godziny i w temperaturze 135°C w ciągu 2,5 godzin. Następnie mieszaninę oziębia się i wylewa do odjonizowanej wody. Wytrącony osad odsącza się i suszy na powietrzu. Po rekrytalizacji z izopropanolu otrzymuje się 7,4 g 2-cyano- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-etoksy-4-nitrofenyloeteru o temperaturze topnienia 143—145°C. Wydajność reakcji wynosi 53%.

Przykład XXVII. Roztwór 12,8 g (0,025 mola) 1,3-dwu(2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-toliloksy)-4-nitrobenzenu i 6,7 g (0,15 mola) etyloaminy w 1200 ml dioksanu utrzymuje się w temperaturze 50—55°C w ciągu 4,5 godzin oraz w temperaturze 90—95°C w ciągu 4,3 godziny w butelce próżniowej. Następnie dodaje się 200 ml benzenu, 70 ml heksanu i 500 ml wody, utworzoną warstwę organiczną przemycywa się 500 ml wody, 200 ml 10% roztworu wodorowęglanu sodowego i 200 ml wody, suszy, sączy przez 25 g aktywowanego żelu krzemionkowego i usuwa rozpuszczalniki. Po rekrytalizacji pozostałości z heksanu otrzymuje się 7,9 g 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-etyloamino-4-nitrofenyloeteru o temperaturze topnienia 82—83°C. Wydajność reakcji wynosi 88%.

Przykład XXIX. Roztwór 12,8 g (0,025 mola) 1,3-dwu(2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-toliloksy)-4-nitrobenzenu w 130 ml p-dioksanu i 50 g (0,66 mola) dwuetyloaminy utrzymuje się w stanie wrzenia w temperaturze 65—95°C w ciągu 26 godzin. Następnie dodaje się około 200 ml benzenu i 500 ml wody, a potem 70 ml heksanu, utworzoną warstwę olejową przemycywa się 500 ml wody, 200 ml 10% roztworu wodorowęglanu sodowego i 200 ml wody, suszy, sączy przez około 25 g aktywowanego żelu krzemionkowego i usuwa rozpuszczalniki. Po przedestylowaniu pozostałości pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 8,15 g 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-dwuetyloamino-4-nitrofe-

nyloeteru wrzącego w temperaturze 180—190°C pod ciśnieniem 0,01 mm. Wydajność reakcji wynosi 84%.

Przykład XXXIII. 8,6 g (0,02 mola) 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(1-karboetoksyetoksy)-4-nitrofenyloeteru, 2,6 g (0,04 mola) 86% wodorotlenku potasowego, 8 ml etanolu, 8 ml dioksanu i 100 ml wody utrzymuje się w temperaturze 90—95°C w ciągu 30 minut i dodaje 200 ml eteru i 200 ml wody. Po zakwaszeniu mieszaniny reakcyjnej rozcieńczonym kwasem siarkowym utworzoną warstwę wodną ekstrahuje się trzykrotnie 200 ml eteru, suszy i usuwa rozpuszczalnik otrzymując 6,4 g 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(1-karboetoksyetoksy)-4-nitrofenyloeter o temperaturze topnienia 108—109°C. Wydajność reakcji wynosi 79%.

Przykład XXXIV. 7,4 g (0,02 mola) 2-nitro-5-(2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-toliloksy) fenolanu potasu, 3,6 g (0,02 mola) 2-bromopropionianu etylu i 50 ml sulfolanu utrzymuje się w temperaturze 90—95°C w ciągu 1,5 godziny i dodaje 100 ml benzenu oraz 100 ml heksanu. Następnie roztwór przemycywa się rozcieńczonym roztworem węgla sodowego i wodą, suszy i usuwa rozpuszczalnik. Po krystalizacji pozostałości z pentanu otrzymuje się 6,2 g 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(1-karboetoksyetoksy)-4-nitrofenyloeteru o temperaturze topnienia 71—74°C. Wydajność reakcji wynosi 71%.

Przykład XLV. Do mieszaniny 185 g (1,85 mola) kwasu siarkowego i 166 g (1,85 mola) kwasu azotowego dodaje się, w temperaturze —50°C, w ciągu 3,5 godziny 240 g (1,85 mola) m-chlorofluorobenzenu, miesza w ciągu 13 godzin, następnie dodaje się 200 ml benzenu i 200 ml heksanu. Fazę organiczną przemycywa się 300 ml wody, 300 ml roztworu węgla sodowego i 300 ml wody, suszy i usuwa rozpuszczalniki. Po destylacji pozostałości otrzymuje się 138 g mieszaniny izomerów. Izomer 4-nitro krystalizuje, a więc odsącza się go uzyskując 51 g 3-chloro-4-nitrofluorobenzenu o temperaturze topnienia 36—38°C. Wydajność reakcji wynosi 16,7%.

Przykłady LV—LVII. Do mieszaniny 600 ml stężonego kwasu siarkowego i 80,9 g (0,8 mola) azotan potasowego dodaje się w temperaturze 3—6°C w ciągu 2,5 godziny, 96,8 g (0,8 mola) m-fluorobenzonitrylu i pozostawia do ogrzania do temperatury 25°C. Następnie mieszaninę wylewa na 3000 ml pokruszonego lodu, ekstrahuje pięciokrotnie 250 ml chloroformu, suszy i usuwa rozpuszczalnik. Pozostałość ekstrahuje się pentanem i suszy otrzymując 115 g 3-cyano-4-nitrofluorobenzenu o temperaturze topnienia 102—104°C. Wydajność reakcji wynosi 86,5%.

Do roztworu 11,4 g (0,0688 mola) tak otrzymanego 3-cyano-4-nitrofluorobenzenu w sulfolanie dodaje się w temperaturze 120°C w ciągu 4 godzin 13,5 g (0,0688 mola) soli potasowej 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-krezolu przygotowanej w sulfolanie w temperaturze 5°C. Całość miesza się w ciągu 18 godzin, oziębia i dodaje 200 ml benzenu i 100 ml heksanu. Następnie roztwór przemycywa się pięciokrotnie 250 ml wody, suszy, sączy i usuwa rozpuszczalniki otrzymując po krystalizacji 16,3 g 85%

2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-cyjano-4-nitrofenyloeteru o temperaturze topnienia 95–103°C. Wydajność reakcji wynosi 69%.

11,2 g (0,0327 mola) tak otrzymanego 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-cyjano-4-nitrofenyloeteru, 25 ml kwasu octowego i 12 ml 47,8% kwasu bromowodorowego utrzymuje się w temperaturze 120°C, w naczyniu próżniowym, w ciągu 2 dni, wylewa na pokruszony lód i ekstrahuje dwukrotnie 150 ml benzenu. Roztwór benzenowy suszy się, sączy i usuwa rozpuszczalnik. Po krystalizacji pozostałości z pentanu otrzymuje się 7,5 g 85% 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-karboksy-4-nitrofenyloeteru o temperaturze topnienia 140–150°C. Wydajność reakcji wynosi 63,5%.

Przez roztwór 2,3 g (0,0064 mola) tak otrzymanego 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-karboksy-4-nitrofenyloeteru w 50 ml metanolu przepuszcza się chlorowódór w ciągu 10 godzin w temperaturze 32°C i miesza w ciągu nocy. Następnie usuwa się rozpuszczalnik otrzymując 1,5 g 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-karbometoksy-4-nitrofenyloeteru. Wydajność reakcji wynosi 40%.

Przykład LIX. 34,8 g (0,086 mola) 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(1-karboksyetoksy)-4-nitrofenyloeteru, 20,4 g (0,172 mola) chlorku tionylu i 150 ml benzenu miesza się w ciągu 5 godzin w temperaturze 95°C i w ciągu 16 godzin w temperaturze 25°C. Po usunięciu benzenu otrzymuje się 33,4 g 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(1-chloroformyloetoksy)-4-nitrofenyloeteru. Wydajność reakcji wynosi 92%.

Do 200 ml eteru nasyconego gazowym amoniakiem w temperaturze 0°C dodaje się roztwór 4,2 g (0,01 mola) 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(1-chloroformyloetoksy)-4-nitrofenyloeteru w 50 ml eteru. Po 30 minutach dodaje się 100 ml wody i oddziela warstwę eterową. Warstwę wodną ekstrahuje się trzykrotnie 200 ml eteru i połączone ekstrakty eterowe suszy, sączy przez około 20 g aktywowanego żelu krzemionkowego i usuwa rozpuszczalnik. Otrzymuje się 2,4 g 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(1-karbamyloetoksy)-4-nitrofenyloeteru o temperaturze topnienia 108–111°C. Wydajność reakcji wynosi 60%.

Przykład LXIII. Mieszaninę 3,6 g (0,01 mola) 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-etyloamino-4-nitrofenyloeteru, 18,9 g (0,19 mola) fosgeny, 2,2 g (0,02 mola) 2,6-lutydyny i około 130 ml benzenu ogrzewa się w naczyniu próżniowym w ciągu 64 godzin w temperaturze 90–95°C. Następnie mieszaninę oziębia się, sączy i usuwa rozpuszczalnik otrzymując 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(N-etylochloformamido)-4-nitrofenyloeter.

Roztwór 4,4 g (0,01 mola) tak otrzymanego 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(N-etylochloformamido)-4-nitrofenyloeteru, 3,3 g (0,11 mola) metyloaminy w około 60 ml benzenu utrzymuje się w temperaturze 0°C w ciągu 25 minut, sączy i usuwa rozpuszczalnik. Do pozostałości dodaje się około 100 ml benzenu i 50 ml heksanu, roztwór przemywa się 100 ml wody i dwukrotnie 100 ml 10% wodnego roztworu węgla sodowego, suszy i pozostałość absorbuje na około 25 g aktywowanego żelu krzemionkowego. Produkt eliminuje się

mieszaniną 400 ml benzenu i 40 ml metanolu i usuwa rozpuszczalnik. Po rekrystalizacji otrzymuje się 2,6-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(3-metylo-1-etyloureido)-4-nitrofenyloeter o temperaturze 127,5–128,5°C. Wydajność reakcji wynosi 62%.

Przykład LXIV. Do mieszaniny 4400 g stężonego kwasu siarkowego i 3400 g kwasu azotowego dodaje się, mieszając, w temperaturze 35°C 862 g (4,0 mole) 3,4-dwuchloro- α , α , α -trójfluorotoluenu, miesza jeszcze w temperaturze 95°C w ciągu 70 minut i pozostawia do rozdzielania się warstw. Warstwę olejową przemywa się wodą i dwukrotnie 5% roztworem węgla sodowego, suszy i poddaje destylacji frakcyjnej otrzymując 188 g 88% 3,4-dwuchloro-5-nitro- α , α , α -trójfluorotoluenu wrzącego w temperaturze 115–118°C pod ciśnieniem 15 mm. Wydajność reakcji wynosi 18%.

500 ml roztworu etanolowego zawierającego 188 g (0,72 mola) 3,4-dwuchloro-5-nitro- α , α , α -trójfluorotoluenu i 0,2 g tlenku platyny (Katalizatora Adamsa) redukuje się wodorem w temperaturze pokojowej w aparacie wysokopróżniowym otrzymując 129,9 g 5-amino-3,4-dwuchloro- α , α , α -trójfluorotoluenu wrzącego w temperaturze 65–70°C pod ciśnieniem 1–2 mm. Wydajność reakcji wynosi 78%.

Do roztworu 117,5 g (0,51 mola) 5-amino-3,4-dwuchloro- α , α , α -trójfluorotoluenu w 1700 ml stężonego kwasu chlorowodorowego dodaje się w temperaturze –6°C w ciągu 1 godziny 39 g azotynu sodowego w 85 ml wody, całość miesza jeszcze w ciągu 1 godziny i sączy. Przesącz dodaje się do roztworu 76,5 g chlorku miedziawego w 500 ml stężonego kwasu chlorowodorowego w ciągu 5 minut w temperaturze od 0°C do 8°C i stopniowo podnosi się temperaturę do 80°C w ciągu 80 minut. Następnie mieszaninę reakcyjną oziębia się do temperatury 35°C i ekstrahuje dwukrotnie 300 ml heksanu. Ekstrakt przemywa się wodą i 2% roztworem wodorotlenku sodowego, suszy i destyluje. Otrzymuje się 70 g 95% 3,4,5-trójchloro- α , α , α -trójfluorotoluenu wrzącego w temperaturze 82–86°C pod ciśnieniem 10 mm. Wydajność reakcji wynosi 55%.

Mieszaninę 10 g (0,04 mola) tak otrzymanego 3,4,5-trójchloro- α , α , α -trójfluorotoluenu i 4 g (0,021 mola) soli dwupotasowej 1,3-dwuhydroksybenzenu w 150 ml sulfolanu miesza się w temperaturze około 120°C w ciągu 70 minut. Po oziębieniu całość rozcieńcza się 350 ml benzenu i przemywa 1000 ml wody. Następnie dodaje się 200 ml heksanu, roztwór przemywa trzykrotnie 500 ml wody, suszy, sączy przez około 25 g aktywowanego żelu krzemionkowego i usuwa rozpuszczalnik. Pozostały olej krystalizuje się z mieszaniny pentanu z benzenem otrzymując 5,3 g 1,3-dwu(2,6-dwuchloro- α , α , α -trójfluoro-p-toliloksy)benzenu o temperaturze topnienia 121–122°C. Wydajność reakcji wynosi 49%.

Do oziębionego lodem roztworu 11,1 g (0,021 mola) tak otrzymanego 1,3-dwu(2,6-dwuchloro- α , α , α -trójfluoro-p-toliloksy)benzenu w 30 ml 1,2-dwuchloroetanu dodaje się, mieszając, oziębioną mieszaninę 6,5 ml stężonego kwasu siarkowego i 4,4 ml kwasu azotowego. Po 30 minutach mieszania

w temperaturze pokojowej mieszaninę pozostawia się do rozdzielania warstw. Warstwę organiczną przemywa się dwukrotnie wodą, dodaje 200 ml benzenu, dwukrotnie przemywa rozcieńczonym roztworem węgla sodowego, suszy, sączy przez około 25 g aktywowanego żelu krzemionkowego i usuwa rozpuszczalniki. Pozostałe kryształy rozcie-
ra się pentanem, sączy i suszy otrzymując 9,9 g 90% 1,3-dwu(2,6-dwuchloro- α , α , α -trójfluoro-p-toliloksy)-4-nitrobenzenu o temperaturze topnienia 137,5–140,5°C. Wydajność reakcji wynosi 82%,

Do roztworu 8,0 g (0,014 mola) tak otrzymanego 1,3-dwu(2,6-dwuchloro- α , α , α -trójfluoro-p-toliloksy)-4-nitrobenzenu w 70 ml p-dioksanu dodaje się roztwór 1,9 g (0,029 mola) 86% wodorotlenku potasowego w 20 ml etanolu i utrzymuje w temperaturze 50°C w ciągu 1 godziny. Następnie całość oziębia się, dodaje około 250 ml benzenu i od-
dziela 2,9 g 2-nitro-5-(2,6-dwuchloro- α , α , α -trójfluoro-p-toliloksy) fenolanu potasowego. Po traktowaniu produktu kwasem otrzymuje się 2,0 g 2,6-dwuchloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-hydroksy-4-nitrofenyloeteru o temperaturze topnienia 84,5–86,5°C. Wydajność reakcji wynosi 40%. 1,7 g (0,0046 mola) tego produktu przeprowadza się w sól potasową, rozpuszcza się w 20 ml dwumetyloformamidu i traktuje 1,2 g (0,0077 mola) jodkuty-
lu w temperaturze 50–70°C w ciągu 2,5 godziny. Mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się następnie o-
koło 100 ml benzenu i około 50 ml heksanu, prze-
mywa trzykrotnie 100 ml wody, suszy i sączy przez
około 15 g aktywowanego żelu krzemionkowego. Po usunięciu rozpuszczalników otrzymuje się 0,8 g 2,6-dwuchloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-etoksy-
-4-nitrofenyloeteru o temperaturze topnienia 100,5–102°C. Wydajność reakcji wynosi 44%.

Z przesączu otrzymanego po oddzieleniu 2,9 g fenolanu wyodrębnia się 3,0 g etylo-2,6-dwuchloro- α , α , α -trójfluoro-p-toliloeteru wrzącego w tem-
peraturze 78°C pod ciśnieniem 5 mm (wydajność 82%) oraz dodatkową porcję produktu — 0,35 g 2,6-dwuchloro- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-etoksy-
-4-nitrofenyloeteru o temperaturze topnienia 88–
–93°C (wydajność 6%).

Postępując sposobami opisanymi w przykładach I–LXIV otrzymuje się różne dwufenyloetery o ogólnym wzorze 1, a między innymi 6-chloro- α , α , α , α' , α' , α' -sześćfluoro-2,4-ksylilo-4-nitrofenylo-
eter, 2-chloro-6, α , α , α -czterofluoro-p-tolilo-4-nitro-
fenyloeter, α , α , α -trójfluoro-2-jodo-p-tolilo-4-nitro-
fenyloeter, 2-cyjano-6-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-
-tolilo-4-nitrofenyloeter, 2-bromo-6-metylo-4-trój-
fluorometylofenylo-4-nitrofenyloeter, 2-chloro- α , α , α , α' , α' , α' -sześćfluoro-4,6-ksylilo-4-nitrofenylo-
eter, α , α , α , α' , α' , α' -sześćfluoro-2,4-ksylilo-3-eto-
ksy-4-nitrofenyloeter, 2-metylo-4-trójfluorometylo-
fenylo-3-(n-propoksy)-4-nitrofenyloeter, 2-chloro-6,
 α , α , α -czterofluoro-p-tolilo-3-etylo-4-nitrofenylo-
eter, 2-jodo- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-metoksy-
-4-nitrofenyloeter, 2-chloro-6-cyjano- α , α , α -trój-
fluoro-p-tolilo-3-metylotio-4-nitrofenyloeter, 2-bro-
mo-6-metylo-4-trójfluorometylofenylo-3-etoksy-
-4-nitrofenyloeter, 2-chloro- α , α , α , α' , α' , α' -sześć-
fluoro-4,6-ksylilo-3-metoksy-4-nitrofenylo-
eter, 2-bromo- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-etoksy-

-4-nitrofenyloeter, 2-chloro- α , α , α -trójfluoro-p-to-
lilo-3-(n-butylu)-4-nitrofenyloeter, 2-chloro- α , α ,
 α -trójfluoro-p-tolilo-3-bromo-4-nitrofenyloeter, 2-
cyjano- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-acetoksy-4-ni-
trofenyloeter, 2-bromo- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-
-3-dwuetyloamino-4-nitrofenyloeter, 2,6 dwuchloro-
- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-etyloamino-4-nitrofe-
nyloeter, 2-cyjano- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-(1-
-karboetoksyetoksy)-4-nitrofenyloeter, 2-cyjano- α ,
 α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-karbometoksy-4-nitrofe-
nyloeter i 2-bromo- α , α , α -trójfluoro-p-tolilo-3-kar-
boksy-4-nitrofenyloeter. Te dwufenyloetery wyka-
zują zdolności chwastobójcze.

Należy zaznaczyć, że dwufenyloetery będące sub-
stancją czynną środka według wynalazku można
również nazywać w inny sposób. Na przykład eter
otrzymany sposobem opisanym w przykładzie I
można również nazwać eterem 2-cyjano-4-trójflu-
orometylo-4'-nitrodwufenyloowym, a eter otrzyma-
ny sposobem opisanym w przykładzie XI eterem
2-cyjano-4-trójfluorometylo-3'-etoksy-4'-nitro-
dwufenyloowym. W dalszej części opisu i w zesta-
wieniach zachowana będzie nomenklatura stosowa-
na w przykładach I–LXIV.

Poniżej podane przykłady zastosowania wyka-
zały zdolności chwastobójcze dwufenyloeterów w
stosunku do zwykłych chwastów. Postępując w
sposób opisany poniżej sprawdzono działanie dwu-
fenyloeterów na następujące chwasty.

W ilości 11 kg/ha: jednoliścienne — chwastnica
jednostronna (*Echinochloa crusgalli*), palusznik
krwawy (*Digitaria* spp.), *Cyperus esculentus*, owies
głuchy (*Avena fatua*) i dwuliścienne — powój pol-
ny (*Convolvulus arvensis*), szczaw kędzierzawy
(*Rumex crispus*), *Abutilon theophrasti*, oraz gorczy-
ca polna (*Brassica* haber).

W ilości 2,2 i 4,4 kg/ha: jednoliścienne — chwa-
stnica jednostronna (*Echinochloa crusgalli*), psi ząb
właściwy **) (*Cynodon dactylon*), palusznik krwa-
wy (*Digitaria* spp.), stokłosa dachowa *) (*Bromus*
tectorum), włośnica (*Setaria feberii*), sorgo alpejskie
(*Sorghum halepense*), *Cyperus esculentus*, perz
właściwy (*Agropyron repens*), żywica *) (*Lolium pe-*
renne), owies głuchy (*Avena fatua*), proso zwy-
czajne *) (*Panicum miliaceum*) i dwuliścienne —
powój polny (*Convolvulus arvensis*), rzepień (*Xan-
thium pensylvanicum*), *Sesbania macrocarpa*, szczaw
kędzierzawy *) (*Rumex crispus*), lebiada *) (*Cheno-
podium album*), wilec (*Ipomoea purpurea*), szar-
łat *) (*Amaranthus retroflexus*), bożybył *) (*Ambro-
sia artemisiifolia*), rdest *) (*Polygonum pensylva-
nicum*), pomidor **) (*Lycopersicon esculentum*),
Abutilon theophrasti, marchew zwyczajna *) (*Dau-
cus carota*) oraz gorczyca polna *) (*Brassica* haber).
Jedną gwiazdką zaznaczono chwasty, do których
stosowano jedynie związki otrzymane sposobami
opisanymi w przykładach I–V i IX–XVII, a dwo-
ma gwiazdkami — chwasty, do których stosowano
jedynie związki otrzymane sposobami opisanymi
w przykładach VI–VIII i XVIII–LXIV.

Nasiona wybranych upraw i chwastów zasado-
no w glebie na płytkach. W testach „przedwzro-
stowych” płytki traktowano badanym związkiem
natychmiast po sadzeniu. W testach „powzrostow-
wych” płytki traktowano 2 tygodnie po wykielko-

waniu. Badane związki rozpuszczono w acetonie, rozcieńczono wodą i opryskano nimi płytki, stosując nośnik, w ilości odpowiadającej 9,5 l/ha, w ilościach (kilogram na hektar, kg/ha) wyszczególnionych w tablicach. Dwa tygodnie po opryskaniu

oceniono wzrost roślin i wpływ badanych związków na rośliny.

Przykład LXV. W tablicy II podano średni procent zwalczania roślin wyrażony w procentach zwalczonych przez badane związki roślin.

Tablica II
Aktywność chwastobójcza

Związek z przykładu numer	kg/ha	% skuteczność działania					
		Przedwzrostowo			Pozwrostowo		
1	2	3	4	5	6	7	8
I	M*)	11	4,4	2,2	11	4,4	2,2
	D*)	96	82	71	99	75	74
II	M	97	52	51	100	74	81
	D	77	96	96	100	99	92
III	M	97	100	88	100	92	85
	D	94		96	100		87
IV	M	95		71	100		77
	D	87	99		100	94	
V	M	100	83		100	94	
	D	0	73		77	19	
VI	M	0	39		90	49	
	D		100			86	
VII	M		100			99	
	D		86	75		34	
VIII	M		85	73		73	46
	D		81	72		24	92
IX	M	42	82	78	82	70	35
	D	35	76			57	73
X	M	97	45		100	58	
	D	100	97		100	99	
XI	M	99	80		100	100	
	D	99	89	**)84	100	99	+)96
XII	M	100	99	*)66	100	100	+)97
	D		98			80	
XIII	M		100			100	
	D	97	84		100	99	
XIV	M	100	78		100	100	
	D	65	77		97	91	
XV	M	70	55		100	94	
	D	61	65	65	100	75	82
XVI	M	60	57	54	100	77	80
	D	81	61	52	85	48	35
XVII	M	82	57	46	100	80	66
	D	99	90	81	100	97	82
XVIII	M	92	66	67	100	81	75
	D		70	66		67	17
XIX	M		100	70		98	85
	D		81	88		82	100
XX	M		98	99		99	100
	D		86	72		77	99
XXI	M		96	93		100	100
	D		76	78		77	100
XXII	M		90	72		98	100
	D		64	30		61	91
XXIII	M		78	22		94	100
	D		99	68		79	76
XXIV	M		100	90		99	94
	D		86	67		77	82
XXV	M		94	75		96	94
	D		51	20		45	39
XXVI	M		84	31		89	98
	D		67	99		28	28
XXVII	M		100	100		86	98
	D		91	77		84	94
XXVIII	M		96	91		98	97
	D		88	80		78	80
XXIX	M		99	93		88	97
	D		91	79		74	90
	D		99	90		96	94

*) M = Jednoliścienne; D = Dwuliścienne.

**) 0,275 kg/ha

+) 0,5 kg /ha

Tablica II (ciąg dalszy)

Związek z przykładu numer	kg/ha	% skuteczności działania					
		Przedwzrostowo			Powzrostowo		
1	2	3	4	5	6	7	8
		11	4,4	2,2	11	4,4	2,2
XXX	M		72	63		60	70
	D		98	77		99	100
XXXI	M		90	55		82	71
	D		64	87		100	100
XXXII	M		91	62		86	84
	D		68	97		99	100
XXXIII	M		87	40		97	88
	D		88	93		100	100
XXXIV	M		98	75		99	93
	D		100	99		100	100
XXXV	M		76	74		82	99
	D		98	90		100	100
XXXVI	M		74	79		73	73
	D		95	79		99	100
XXXVII	M		74	66		79	97
	D		73	84		100	100
XXXVIII	M		81	78		70	91
	D		99	94		100	100
XXXIX	M		74	68		61	68
	D		99	69		100	100
XL	M		86	81		86	100
	D		100	81		100	100
XLI	M		53	79		32	65
	D		99	74		98	100
XLII	M		35	83		32	47
	D		52	85		89	90
XLIII	M		40	60		45	63
	D		40	72		98	80
XLIV	M		93	100		87	94
	D		100	100		100	98
XLV	M		99	100		92	100
	D		100	100		100	100
XLVI	M		47	62		43	51
	D		86	63		98	58
XLVII	M		65	77		64	61
	D		99	80		98	100
XLVIII	M		86	88		64	81
	D		92	98		100	100
XLIX	M		60	84		71	56
	D		96	62		95	94
L	M		62	83		38	63
	D		80	60		98	88
LI	M		0	99		2	61
	D		48	100		47	80
LII	M		66	0		60	7
	D		96	17		98	10
LIII	M		13	68		17	53
	D		58	77		88	78
LIV	M		0	34		0	0
	D		20	87		30	4
LV	M		61	80		11	24
	D		40	80		72	84
LVI	M		99	100		75	84
	D		97	100		100	97
LVII	M		92	100		86	77
	D		95	100		100	100
LVIII	M		90	98		97	100
	D		83	100		100	100
LIX	M		79	96		75	86
	D		100	100		100	98
LX	M		78	98		87	93
	D		67	75		100	100
LXI	M		98	98		79	81
	D		83	100		100	100
LXII	M		83	98		79	71
	D		75	98		100	100
LXIII	M		91			69	31
	D		73			95	96
LXIV	M		91	100		99	100
	D		83	100		100	99

Przykład LXVI. Przykład ten wykazuje selektywność działania chwastobójczego środka według wynalazku w stosunku do niektórych upraw agronomicznych. Postępując sposobami wyżej opisanymi oceniano dwufenyloetery pod kątem odporności roślin na ich działanie (wyrażoną 50% lub mniejszym zniszczeniu badanych upraw) przy zastosowaniu związków w ilości powodującej ponad 50% zniszczenia wielu lub wszystkich cytowanych chwastów wśród niektórych lub wszystkich niżej wymienionych pospolitych upraw (nie wszystkie związki zbadano w stosunku do wszystkich upraw) takich, jak lucerna siewna, fasola szparagowa, kukurydza, bawełna, ogórki, orzechy ziemne, rzepak, ryż, krokosz barwierski, soja, pomidory i pszenica.

Stosując związki przedwzrostowo do fasoli szparagowej stwierdzono, że jest ona odporna na związki otrzymane sposobem opisanym w przykładzie I, II, VI, XII i XXXIV. Stosując związki do kukurydzy stwierdzono, że jest ona odporna na działanie związków otrzymanych sposobem opisanym w przykładzie I, II, XII, XIV, XXVII, XXIX, XLII, XLVIII, LX i LXII jeżeli zastosowane były przedwzrostowo, i w przykładzie I, II, VII, XXVI, XXVII, XXIX, XXXIV, XLII, XLIV, XLVIII, LVII, LX, LXI, LXII i LXIV, jeżeli były stosowane powzrostowo. Stosując związki do bawełny, stwierdzono, że jest ona odporna na związki otrzymywane sposobem opisanym w przykładzie I, II, VI, XII i XXXVIII, jeżeli były stosowane przedwzrostowo i w przykładzie I i XI, jeżeli były stosowane powzrostowo stwierdzono, że orzech ziemny jest odporny na działanie związków otrzymywanych sposobem opisanym w przykładzie I, II, XI, XXVII, XXIX, XXXVIII, XLII, XLIV, XLVIII, LVI, LVII, LVIII, LX, LXI i LXIV przy stosowaniu przedwzrostowym oraz w przykładzie XII, XXVI, XLII, XLIV, XLV, XLVIII, LVI, LXI i LXII przy stosowaniu powzrostowym. Związki otrzymywane sposobem opisanym w przykładzie I, II, XII, XXVII, XXIX, XXXVIII, XLII, XLVIII, LX i LXII stosowane przedwzrostowo oraz związki otrzymywane sposobem opisanym w przykładzie I, II, VIII, XI, XIX, XXVI, XXVIII, XXXVIII, XLII, XLVIII, LVI, LXI i LXII stosowane powzrostowo lub do ryżu przesadzonego nie wpłynęły ujemnie na ryż. Krokosz barwierski jest odporny na związek otrzymany sposobem opisanym w przykła-

dzie XI, zastosowany przedwzrostowo, a soja jest odporna na przedwzrostowo stosowane związki otrzymane sposobem opisanym w przykładzie I, II, XI, XII, XIX, XXVI, XXVII, XXIX, XXXIV, XXXVIII, XLII, XLVIII, LVI, LVII, LVIII, LX, LXI i LXII i powzrostowo stosowane związki otrzymywane sposobem opisanym w przykładzie II, XI i XLII. Zastosowane przedwzrostowo związki otrzymywane sposobem opisanym w przykładzie I, II, VI, X, XXVI, XXVII, XXXIV, XLII, XLVIII, LXII i LXIV i zastosowane powzrostowo związki otrzymywane sposobem opisanym w przykładzie I, II, VI, XII, XXVI, XXIX, XXXVIII, XLII, XLIV, LVI i LXII nie oddziałują szkodliwie na pszenicę.

Zastrzeżenia patentowe

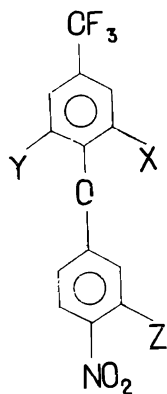
1. Środek chwastobójczy zawierający stały lub ciekły obojętny nośnik i substancję czynną, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 1—98% wagowych dwufenyloeteru o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru, atom chlorowca, rodnik trójfluorometylowy, rodnik alkilowy zawierający 1—4 atomów węgla lub grupę cyjanową, Y oznacza atom wodoru, atom chlorowca lub rodnik trójfluorometylowy, Z oznacza atom wodoru, grupę alkoksylową zawierającą do 6 atomów węgla, rodnik alkilowy zawierający do 4 atomów węgla, atom chlorowca lub grupę alkilotio zawierającą do 4 atomów węgla.

2. Środek chwastobójczy zawierający stały lub ciekły obojętny nośnik i substancję czynną, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 1—98% wagowych dwufenyloeteru o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru, atom chlorowca, rodnik trójfluorometylowy, rodnik alkilowy zawierający 1—4 atomów węgla lub grupę cyjanową, Y oznacza atom wodoru, atom chlorowca lub rodnik trójfluorometylowy, a Z oznacza grupę hydroksylową, grupę aminową, grupę cyjanową, grupę karboksylową, grupę karboalkoksylową zawierającą do 4 atomów węgla, grupę karboksyalkilową zawierającą do 4 atomów węgla, grupę karboalkoksyalikilową zawierającą do 6 atomów węgla, grupę alkanoiloksylową zawierającą do 4 atomów węgla bądź grupę karbamoiloksylową zawierającą do 6 atomów węgla.

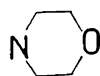
Errata

W tablicy II na 16 str. w rubryce 7, pozycja 18
jest: 70
powinno być: 75

W tablicy II na 16 str. w rubryce 4, pozycja 10 od końca
jest: 78
powinno być: 79



Wzór 1



Wzór 2