



УКРАЇНА

(19) UA (11) 84947 (13) C2

(51) МПК (2006)

C07D 295/06 (2008.01)

A01N 33/18 (2006.01)

A01N 33/06 (2008.01)

A01P 13/00

A01P 15/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ЗАСТОСУВАННЯ ПОХІДНИХ 2,4(6)-ДИНІТРОАНИЛІНІВ ЯК СИНЕРГІСТІВ ГРАМІНІЦИДІВ

1

2

(21) а200701248

(22) 06.02.2007

(24) 10.12.2008

(46) 10.12.2008, Бюл.№ 23, 2008 р.

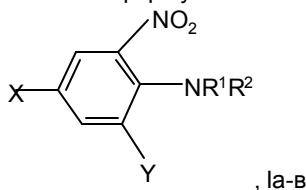
(72) БРИЦУН ВАСИЛЬ МИКОЛАЙОВИЧ, UA,
ШВАРТАУ ВІКТОР ВАЛЕНТИНОВИЧ, UA, ОЗЕРО-
ВА ЛІДІЯ ВОЛОДИМИРІВНА, UA, ЛОЗИНСЬКИЙ
МИРОН ОНУФРІЄВИЧ, UA(73) ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ,
UA, ІНСТИТУТ ФІЗІОЛОГІЇ РОСЛИН ТА ГЕНЕТИ-
КИ НАН УКРАЇНИ, UA

(56) US 3257190 A, 21.06.1966

Фізіологічні основи регулювання активності гербі-
цидів за допомогою хімічних сполук: Автореф. дис.
д-ра біол. наук: 03.00.12 / В.В. Швартау; НАН Укра-
їни. Ін-т фізіології рослин і генетики. - К., 2001. -
37с.

US 5928996 A, 27.07.1999

UA 70949 C2, 15.11.2004

(57) Застосування похідних 2,4(6)-динітроанілінів
загальної формули Ia-в:

де

X = CF₃, Y = NO₂, NR¹R² = N(CH₂)₄, IaX = CF₃, Y = NO₂, NR¹R² = N(CH₂)₄NCH₃, IbX = NO₂, Y = H, NR¹R² = N(CH₂)₄, Iv

як синергістів грамініцидів.

Винахід відноситься до рослинництва, конкре-
тно до використання похідних 2,4(6) - динітроанілі-
нів як синергістів гербіцидів класу грамініцидів.
Бінарні суміші грамініциду і 2,4(6)-динітроаніліну
проявляють вищу гербіцидну активність в порів-
нянні з дією окремих компонентів.

Підвищення фітотоксичності та селективності
комерційних гербіцидів є одним з основних на пря-
мків розвитку боротьби з бур'янами. Відомо, що
гербіциди класу динітроанілінів широко використо-
вуються для боротьби з численними однорічними
однодольними та деякими дводольними видами
бур'янів [1]. Крім того, динітроаніліни можуть за-
стосовуватись в бінарних сумішах з гербіцидами
інших класів з метою підвищення ефективності
останніх. Але дані щодо так званої синергічної
активності похідних динітроанілінів обмежені - на-
приклад, в патенті [2] описані синергічні суміші

диметенамиду (фронтьєру) класу хлорацетамідів
та деяких динітроанілінів.

Для селективного знешкодження однорічних
та багаторічних злакових бур'янів у посівах дводо-
льних та однодольних культур використовуються
також грамініциди - похідні арилоксифеноксипро-
піонової кислоти (АП) та циклогександіону (ЦГД),
які відносяться за міжнародною класифікацією до
класу WSSA. Разом вони складають приблизно
10% сучасного світового ринку гербіцидів [3].

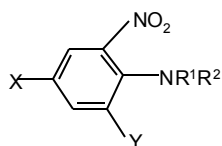
Задачею винаходу є знаходження та викорис-
тання таких 2,4(6)-динітроанілінів, які синергічно
посилюють активність гербіцидів класу грамініци-
дів.

Поставлена задача досягається застосуван-
ням похідних 2,4(6)-динітроанілінів загальної фор-
мули Ia-в:

(13) C2

(11) 84947

(19) UA



Ia-в

1a X=CF₃, Y=NO₂, NR¹R²=N(CH₂)₄;

1б X=CF₃, Y=NO₂, NR¹R²=N(CH₂)₄NCH₃;

1в X=NO₂, Y=H, NR¹R²=N(CH₂)₄;

2,4(6)-Динітроаніліни Ia-в, що заявляються, описані в патентах [4, 5], але в індивідуальному вигляді вони не використовуються в зв'язку з низькою фітотоксичністю. Сполука 1б в хімічній і патентній літературі не описана.

Найближчим до заявленого нами винаходу по суті і за результатом є використання суміші грамініцидинів і амонію сульфату [6, 7]. Як еталон синергічної дії обрано сульфат амонію, який використовують в сільському господарстві в якості добрива і який при додаванні до розчинів гербіцидів, у тому числі і грамініцидів, синергічно посилює їх фітотоксичність [6, 7].

Ефективність гербіцидів грамініцидового ряду підвищується використанням їх в сумішах з такими хімічними сполуками, як 4-трифторметил-2,6-динітрофеніл-N-піролідін (Ia), N-(4-трифторметил-2,6-динітрофеніл)-N'-метилпіперазин (1б), 2,4-динітрофеніл-N-піролідін (1в). Аналогами цих речовин є гербіцид трефлан, який, тим не менше, не проявляє синергічної дії по відношенню до грамініцидів [7].

Винахід ілюструється такими прикладами:

Приклад 1. Синтез 4-трифторметил-2,6-динітрофеніл-N-піролідину (Ia).

0.01 моль 4-трифторметил-2,6-динітро-1-хлорбензолу змішують з 0.021 моль піролідину, витримують 0.5 год при 95°C, охолоджують, промивають водою (3x20 мл), сушать і перекристалізують з ізопропанолу. Вихід 2.44 г (80%), т.пл. 106-108°C. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, DMSO-d₆, δ): 1.96 м (4H, 2CH₂), 3.17 м (4H, 2CH₂), 8.31 с (2H, Ar). Знайдено, %: C 43.60; H 3.11; N 13.92. C₁₁H₁₀F₃N₃O₄. Обчислено, %: C 43.29; H 3.30; N 13.77.

По аналогічній методиці отримували N-(4-трифторметил-2,6-динітрофеніл)-N'-метилпіперазин (1б) і 2,4-динітрофеніл-N-піролідін (1в).

N-(4-Трифторметил-2,6-динітрофеніл)-N'-метилпіперазин (1б). Вихід 2.204 г (66%), т.пл. 98-99°C. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, δ): 2.35 с (3H, NCH₃), 2.51 м (4H, 2CH₂), 3.14 м (4H, 2CH₂), 8.02 с (2H, Ar). Знайдено, %: C 42.88; H 4.14; N 16.83. C₁₂H₁₃F₃N₄O₄. Обчислено, %: C 43.12; H 3.92; N 16.76.

2,4-Динітрофеніл-N-піролідін (1в). Вихід 2.062 г (87%), т.пл. 89-91°C (літ. 102°C [5]). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, DMSO-d₆, δ): 1.96 м (4H, 2CH₂), 3.19 м (4H, 2CH₂), 7.16 д (1H, H-6, J=9.6 Гц), 8.20 дд (1H, H-5, J₁=9.6 Гц, J₂=2.4 Гц), 8.56 д (1H, H-3, J=2.4 Гц). Знайдено, %: C 50.52; H 4.88; N 17.92. C₁₀H₁₁N₃O₄. Обчислено, %: C 50.63; H 4.67; N 17.71.

Приклад 2. Дослідження гербіцидної дії сумішей 2,4(6)-динітроанілінів з грамініцидами.

Досліди проводили згідно стандартних методик [8]. Об'єктами дослідження були овес (*Avena sativa* L.) сорту Астор та редька олійна (*Raphanus sativus* L.) сорту Радуга як модельні за рівнем чутливості до гербіцидів види бур'янів. Рослини вирощували в вегетаційних умовах на суміші лугового ґрунту та піску у співвідношенні 1:1. Вміст гумусу 1,5%, рН (KCl) 6,0. Температура повітря вдень - 20-22°C, вночі - 18-20°C. Вологість ґрунтової суміші підтримували на рівні 60% від повної вологоємності. В досліді використовували гербіциди Фуроре - супер (фенаксапроп-п-етил), масляно - водна емульсія, 69 г/л, виробництва фірми Штефес - Агро, Німеччина; Арамо 50 (тепралоксидим, 50 г/л) виробництва фірми БАСФ АГ, Німеччина; Фюзілад Форте 150 ЕС, к.е. (флуазифоп-п-бутил, 150 г/л) виробництва фірми "Сінгента", Швейцарія. Амоній сірчанокислий (сульфат амонію) кваліфікації «хч» виробництва Донецького заводу хімічних реактивів.

Обробку гербіцидами та синергістами в умовах вегетаційних дослідів проводили у фазі появи 2-3 листків шляхом занурення надземної частини рослин у дослідний розчин з відповідними концентраціями сполук на 5хв. при 20°C. Досліди повторювали двічі у 6-кратній повторності.

Рівень фітотоксичності визначали за змінами вмісту маси сухої речовини надземної частини рослин. Результати статистично оброблені [9].

У Табл.1 наведено результати досліджень фітотоксичності сумішей грамініцидів з синергістами - 2,4(6)-динітроанілінами і сульфатом амонію.

При застосуванні похідних динітроаніліну після сходів разом з грамініцидами - інгібіторами ацетил-КоА-карбоксилази показано (Табл.1), що сполуки динітроанілінового ряду синергічно посилюють фітотоксичність Фюзіладу та Арамо. Слід відзначити суттєве прискорення прояву гербіцидної дії грамініцидів (на 2-3 добу) при застосуванні разом із синергістами. Сполуки динітроанілінового ряду за синергічною активністю по відношенню до грамініцидів суттєво перевищують дію амонію сірчанокислого. В концентрації 10⁻⁶М амоній сірчанокислий не посилював активність грамініцидів, в концентрації 10⁻¹М спостерігалось незначне посилення фітотоксичності лише фюзіладу. Амоній сірчанокислий в індивідуальному вигляді (концентрація 10⁻¹М) при обробці сходів не фітотоксичний по відношенню до рослин.

Динітроаніліни Ia-в при внесенні у ґрунт переважно не активні або мають низький рівень фітотоксичності, на відміну від відомого гербіциду даного класу - трефлану. Слід зазначити відмінності у прояві фітотоксичної дії і, вірогідно, в механізмі дії трефлану та похідних 2,4(6)-динітроаніліну. Якщо трефлан є типовим досходовим препаратом, який діє переважно при проростанні насіння, то дія нових сполук при досходовому застосуванні починає виявлятися лише з фази 3-4 листка. У рослин вієса починають жовтіти кінчики листків із наступним повним усиханням верхньої частини листків і припиненням росту. Похідні 2,4(6)-динітроаніліну Ia-в в індивідуальному вигляді при посходовому застосуванні не проявляють виражену гербіцидну дію.

Таблиця 1

Вплив синергістів на фітотоксичність грамініцидів при посходовому застосуванні на вівсі

№	Варіанти дослідів	Рівень фітотоксичності*, %
	Гербіцид (10^{-6} М) + синергіст(10^{-6} М)	
1	-	0
2	Фуроре -	10
3	Фуроре + 1а	10
4	Фуроре + 1в	15
5	Фуроре + 1б	10
6	Арамо -	25
7	Арамо + 1а	40
8	Арамо + 1в	45
9	Арамо + 1б	50
10	Фюзілад -	25
11	Фюзілад + 1а	30
12	Фюзілад + 1в	55
13	Фюзілад + 1б	35
14	Фуроре + амоній сірчаноокислий	10
15	Арамо + амоній сірчаноокислий	25
16	Фюзілад + амоній сірчаноокислий	25
17	Фуроре + амоній сірчаноокислий (10^{-1} М)	10
18	Арамо + амоній сірчаноокислий (10^{-1} М)	25
19	Фюзілад + амоній сірчаноокислий (10^{-1} М)	30
20	1а	0
21	1в	0
22	1б	0
	НІР ₀₅	7

Примітка. * - зниження маси сухих речовин надземної частини рослин вівса за 7 діб після обробки.

Приклад 3. Токсичність нових синергістів грамініцидів та еталону.

Гостра токсичність 2,4(6)-динітроанілінів вивчалась в лабораторних дослідках на білих мишах самцях і самках масою 20-22г шляхом перорального введення водних розчинів препарату з допо-

могою зонда. Облік результатів дослідів проводився через 24 години з моменту введення речовини. Статистична обробка результатів проводилась за методом Літчфілда і Уїлкоксона в модифікації Рота [9] (Табл. 2).

Таблиця 2

Гостра токсичність нових синергістів грамініцидів та еталону

№	Сполука	ЛД ₅₀ , мг/кг
1	1а	3000
2	1б	2950
3	1в	2950
4	Амоній сірчаноокислий	2850

Таким чином встановлено, що похідні 2,4(6)-динітроаніліну є малотоксичними сполуками для теплокровних тварин.

Таким чином, синергісти класу динітроанілінів індукують посилення активності грамініцидів до злакових видів бур'янів, прискорюють фітотоксичну дію гербіцидів і тому зменшують залежність фітотоксичної дії комерційних грамініцидів від умов навколишнього середовища. Зважаючи на відносно подовжені терміни прояву фітотоксичної дії комерційних грамініцидів та залежність їх активності від умов навколишнього середовища, ефективні синергісти можуть знайти застосування при ство-

ренні готових препаративних форм та бакових сумішей гербіцидів.

Джерела інформації:

1. Мельников Н.Н. Пестициды: химия, технология, применение. М., "Химия", 1987. - С.712.

2. Пат. США 5928996, МКИ А01N 043/10; А01N 033/18; А01N 033/22. Synergistic herbicidal compositions of dimethenamid and dinitroaniline herbicides / Fenderson J.M., O'Neal W.B., Quaghebeur T., Schumm K - C, Van Looke W. - July 27, 1999.

3. Harwood J. L. Graminicides which inhibit lipid synthesis // Pestic. Outlook. - 1999. - 10. - P.154-158.

4. Misaki S., Shimoike T., Higuchi J. // Japan Kokai 78 37,626; Chem. Abstr. - 1978. - №89. - 108616g.

5. Nair M.D., Adams R.J. // J. Am. Chem. Soc. - 1961. - №83. - P.3518-3521.

6. Швартау В.В., Трач В.В. Влияние азотных соединений на фитотоксичность гербицидов - производных арилоксифеноксипропионовой кислоты // Физиология и биохимия культ, растений. - 2000. - Т.32, №6. - С.479-483.

7. Швартау В.В. Регуляція активності гербіцидів за допомогою хімічних сполук. - К.: Логос, 2000. - 223с.

8. Радов А.С., Пустовой И.В., Корольков А.В. Практикум по агрохимии. - М.: Агрохимиздат, 1985. - 312с.

9. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). - М.: Агропромиздат, 1985. - 351с.