

HELENA DOMAŃSKA, ZYGMUNT ECKSTEIN, ZDZISŁAW EJMOCKI,
KRZYSZTOF MAJEWSKI I EDWARD ZUKOWSKI

*Katedra Technologii Organicznej II Politechniki Warszawskiej
i Zakład Ogólnej Uprawy Roli i Roślin SGGW w Warszawie*

O MOŻLIWOŚCIACH WYKORZYSTANIA
2,5-DWUCHLOROFENOLU DO SYNTEZY
CHEMICZNYCH ŚRODKÓW OCHRONY ROŚLIN.
PRÓBY ZASTOSOWANIA KWASU
2,5-DWUCHLOROFENOKSYOCTOWEGO JAKO HERBICYDU*

Kontynuując nasze prace nad wykorzystywaniem nieaktywnych izomerów HCH do syntezy chemicznych środków ochrony roślin i pestycydów (1—4) zwróciliśmy uwagę na możliwość ich przekształcenia w 2,5-dwuchlorofenol. Ten fenol jest doskonałym surowcem wyjściowym do otrzymywania 2,4,5-trójchlorofenolu, który kondensowany z chlorooctanem sodu (5—7) daje 2,4,5-T herbicyd do zwalczania chwastów wieloletnich i zdrewniałych. Inny sposób otrzymania tego herbicydu polega na poddaniu w pierw kondensacji 2,5-dwuchlorofenolanu z chlorooctanem sodowym, w rezultacie powstaje kwas 2,5-dwuchlorofenoksyoctowy (2,5-D), a ten działaniem chloru w roztworze lodowatego kwasu octowego (5) lub w suspensji wodnej (8) przeprowadza się w 2,4,5-T. Doskonale rezultaty daje też metoda chlorowania aktywnym chlorem (9), szczególnie wygodna w warunkach laboratoryjnych.

W naszej obecnej pracy zbadaliśmy głównie metody otrzymywania 2,5-dwuchlorofenolu w celu jego zastosowania jako surowca do syntezy 2,4,5-T. Szczególnie interesujące wydawało się nam zbadanie możliwości jego wyzyskania do syntezy kwasu 2,5-dwuchlorofenoksyoctowego (2,5—D) w celu zbadania jego własności chwastobójczych.

Z danych w literaturze wynika, że istnieją dwie realne możliwości otrzymania 2,5-dwuchlorofenolu w oparciu o reakcje przemiany nieaktywnych izomerów HCH.

Jedna z nich polega na równoczesnym odchlorowodorowaniu i hydroлизie jednego z atomów chloru. Zjawisko to zostało zaobserwowane w procesie alkalicznego odchlorowodorowania izomerów HCH przy pomocy 50% wodorotlenku sodowego, gdyż zawsze obok trójchlorobenzenów powstaje pewna ilość 2,4- oraz 2,5-dwuchlorofenolu (10). Podobny

* Publikacja V z zakresu: Wykorzystanie nieaktywnych izomerów HCH.

proces zachodzi przy przepuszczaniu przegrzanej pary wodnej i izomerów HCH nad katalizatorami w temp. 500—600°. Zastosowanie miedzi lub żelaza osadzonego na żelu krzemionkowym daje około 11% wydajność HCH na 2,5-dwuchlorofenol (11). Bardziej realną okazała się metoda patentu japońskiego (5), daje ona około 66% wydajności 2,5-dwuchlorofenolu, gdy izomery HCH ogrzewa się pod ciśnieniem 25 atm. w roztworze wodno-metanolowym zawierającym wodorotlenek sodowy.

Znacznie więcej danych w literaturze można znaleźć odnośnie drugiego sposobu wyzyskania izomerów HCH. Polega on na ich przekształceniu w mieszaninę trójchlorobenzenów (2, 12, 13) przez termiczne lub alkaliczne odchlorowodorowanie. Te trójchlorobenzeny w stanie surowym (13—17) poddaje się reakcji z wodorotlenkiem sodowym w roztworze metanolowym (7, 16, 17) lub wodnym (15) pod ciśnieniem. Tylko jeden z patentów (14) poleca metodę bezciśnieniową przy użyciu glikolu etylenowego lub propylenowego względnie glicerolu jako rozpuszczalników. Na marginesie tej ostatniej metody należy zaznaczyć, że była ona już dawno opisana w literaturze przez Hollemana (18). Użycie surowych trójchlorobenzenów prowadzi do powstania mieszaniny dwuchlorowanych fenoli, z której 2,5-dwuchlorofenol można wydzielić przez wymrożenie (16). Niektóre patenty polecają kondensować taką mieszaninę z chlorooctanem sodu i powstałą mieszaninę kwasów dwuchlorofenoksyoctowych proponuje się stosować jako herbicyd (12). Można też mieszaninę kwasów poddać dalszemu chlorowaniu do kwasów trójchlorofenoksyoctowych (19), a z nich można wydzielić czysty kwas 2,4,5-trójchlorofenoksyoctowy dzięki trudnej rozpuszczalności jego soli sodowej.

W pierwszym etapie naszych badań zajęliśmy się głównie metodą bezpośredniego przekształcenia nieaktywnych izomerów HCH na 2,5-dwuchlorofenol według metody (5) japońskiej. Surowcem wyjściowym w naszej pracy były: krajowe izomery nieaktywne HCH, odpadkowe przy wzbogacaniu produktu technicznego do 30% zawartości γ -izomeru (Nadodrzańskie Zakłady Przem. Chem. „Rokita”) tzw. przemywane i nieprzemywane benzenem, oraz nieaktywne izomery pochodzenia angielskiego (Firmy ICI). Izomery HCH krajowe tzw. przemywane benzenem i angielskie dawały jednakowe i powtarzalne wyniki, natomiast izomery nieprzemywane zachowały się w reakcji niejednolicie.

Ustalono, że dla osiągnięcia podanej w literaturze temperatury reakcji należy dobrać odpowiednio stosunek metanolu i wody, wówczas ciśnienie w autoklawie ustala się w granicach 25—30 atm. Przy stosunku metanolu i wody wynoszącym 4:2 obj. na 1 część wagową HCH i 1 część wagową wodorotlenku sodowego uzyskiwano przy temperaturze 175—185° podane wyżej ciśnienie.

Wydajność dwuchlorofenoli zależy od czasu reagowania, podaną w patencie (5) osiąga się po 5 godzinach, a przedłużenie czasu reakcji o jedną godzinę pozwala ją podnieść do około 70%. Wyniki badań tego parametru przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Zależność wydajności dwuchlorofenoli od czasu reakcji

L. p.	Czas reakcji w godz.	Otrzymano				Uwagi
		chlorobenzenów		dwuchlorofenoli		
		g	%	g	%	
1	1	25,0	39,0	14	25	Wydajność dwuchlorofenoli liczono na frakcję o temp. wrzenia 210—218°. Stałe: HCH : NaOH = 1 : 7,3 molarne. Ciśnienie 25—30 atm. Temp. 175—185°
2	2	12,0	18,7	17	30,3	
3	3	10,0	15,6	34	60,7	
4	4	8,0	12,8	33	58,9	
5	5	4,0	6,4	37	66,1	
6	6	4,0	6,4	40	71,4	

Jak widać z danych tabeli 1, już w trzeciej godzinie ogrzewania osiąga się realne wydajności, co wskazuje również na możliwość przystosowania tej metody do procesu ciągłego.

Z tego też powodu wykonaliśmy próby zmierzające do ustalenia zależności wydajności dwuchlorowanych fenoli od stosunku molarnego wodorotlenku sodowego do użytych nieaktywnych izomerów HCH. Dla uniknięcia wzrostu rozcieńczenia zmniejszono ilość wody i metanolu proporcjonalnie do ilości wodorotlenku. W tym celu do izomerów HCH dodawano mieszaninę wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i metanolu o gęstości 8,5°Bé przy 15°, ta gęstość roztworu została ustalona dla optymalnych stężeń mieszaniny reakcyjnej. Rezultaty badań przedstawiono w tabeli 2.

Przy 1,3 molarnym nadmiarze wodorotlenku sodowego w stosunku do HCH wydajność dwuchlorofenoli jest zgodna z danymi patentu (5), zmniejszenie jego ilości powoduje spadek wydajności, który przy 0,3 molarnym wynosi powyżej 20%. Zagadnienie wpływu nadmiaru wodorotlenku przesłedzono też dla wodorotlenku potasowego, z uwagi na ogólnie znane różnice jego zachowania się w reakcjach w porównaniu z sodowym. Otrzymane rezultaty przedstawiono w tabeli 3.

Przy nadmiarze 1,3 molarne wodorotlenek potasowy daje 10—15% wyższe wydajności dwuchlorofenoli, ale przy zmniejszaniu jego nadmiaru w mieszaninie reakcyjnej następuje szybko spadek wydajności. Wysoka cena KOH wyklucza jego stosowanie w skali przemysłowej.

Tabela 2

Zależność wydajności dwuchlorofenoli od stosunku molarnego wodorotlenku sodowego do nieaktywnych izomerów HCH

L. p.	Liczba moli NaOH na 1 mol HCH	Otrzymano				Uwagi
		chlorobenzenów		dwuchlorofenoli		
		g	%	g	%	
1	7,3	ślady	—	42	75,0	Wydajność liczono na frakcję dwuchlorofenoli o temp. wrzenia 210—220°. Stałe: Czas reakcji 5 godz. Ciśnienie 25—30 atm. Temp. 175—185°
2	7,0	4,0	6,5	43,5	77,7	
3	6,7	6,0	9,7	35,5	63,4	
4	6,4	9,0	14,6	37,0	66,1	
5	6,1	7,5	12,1	31,0	55,4	
6	5,9	13,5	21,9	28,0	50,0	
7	5,6	16,0	25,9	31,0	55,4	
8	5,3	24,0	38,9	24,0	43,0	

Tabela 3

Zależność wydajności dwuchlorofenoli od stosunku molarnego wodorotlenku potasowego do nieaktywnych izomerów HCH

L. p.	Liczba moli KOH na 1 mol HCH	Otrzymano				Uwagi
		chlorobenzenów		dwuchlorofenoli		
		g	%	g	%	
1	8,8	2,5	4,0	39,0	70,0	Wydajność liczono na frakcję dwuchlorofenoli o temp. wrzenia 210—220°. Stałe: Czas reakcji 5 godz. Ciśnienie 25—30 atm. Temp. 175—185°
2	7,3	ślady	—	45,0	80,3	
3	7,3	ślady	—	47,5	84,8	
4	6,4	8,2	12,8	39,6	70,7	
5	5,9	20	32,4	27,0	48,2	
6	5,2	30	46,8	16,0	28,7	
7	5,2	33	53,4	18,0	32,1	
8	4,4	36	58,3	9,0	16,0	

Do każdej reakcji opisanej w tabelach 1, 2 i 3 użyto do jednego doświadczenia 100 g HCH, wydajność teoretyczna dla całkowitej konwersji na dwuchlorofenole wynosi 56 g, lub trójchlorobenzenów 61,7 g.

Skontrolowaliśmy też możliwość zastosowania technicznego wodorotlenku sodowego w tej reakcji dla optymalnych warunków jej wykonania (porównaj tabele 1 i 2, dośw. 5 i 1). Okazało się, że jego zastosowanie powoduje tylko nieznaczny spadek wydajności dwuchlorofenoli przy pięciogodzinnym czasie reagowania.

Dwuchlorofenole otrzymane w tej metodzie konwersji nieaktywnych izomerów HCH nie były czystym 2,5-dwuchlorofenolem, wbrew sugere-

stiom patentu japońskiego (5). O zawartości 2,5-dwuchloropochodnej można było sądzić tylko na podstawie tendencji do krystalizacji. Zawężenie temperatury wrzenia do 210—215° odbieranej frakcji daje produkt krzepnący lecz to zmniejsza wydajność. Otrzymany kwas 2,5-dwuchlorofenoksyoctowy z technicznej mieszaniny fenoli miał bardzo szerokie granice temperatury topnienia, zawężała się ona wprawdzie do 15° przy użyciu redestylowanych dwuchlorofenoli, jednak nie osiągała wartości podawanych w literaturze dla czystego preparatu.

Znacznie lepsze rezultaty osiągnięto stosując jako surowiec wyjściowy do syntezy 2,5-dwuchlorofenolu czysty 1,2,4-trójchlorobenzen. Jego reakcję z wodorotlenkiem sodowym przeprowadzono w sposób analogiczny do metody opisanej przez Huismana (13), zachowując z niej stosunki substratów, czas reakcji i ciśnienie. Stwierdzono natomiast, że rozpuszczenie wodorotlenku sodowego w wodzie i przeprowadzenie reakcji w roztworze wodno-metanolowym pozwala na znaczne podwyższenie wydajności, zwłaszcza przy podwyższeniu temperatury i ciśnienia. Otrzymane rezultaty przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Wydajności 2,5-dwuchlorofenolu modyfikowaną metodą Huismana (13)

L. p.	Otrzymano 2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ OH		Regenerowano 1,2,4-Cl ₃ C ₆ H ₃		Uwagi
	g	%	g	%	
1	65	66	30	27,5	Stosunek NaOH do 1,2,4-trójchlorobenzenu 1 : 4. Ciśnienie 15—20 atm,
2	70	71,5	26	23,9	
3	76	77,6	7	6,4	temp. 160—170°
4	85	87	4	3,6	Ciśnienie 25—30 atm. w temperaturze 170—180°
5	90	92	ślady	—	

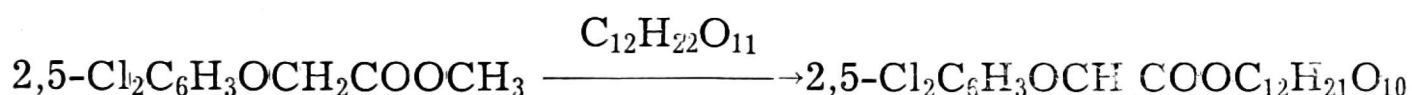
Do każdej reakcji używano 109 g (0,6 mola) 1,3,4-trójchlorobenzenu, a proces prowadzono 3 godziny.

Zmieniono też sposób wydzielenia 2,5-dwuchlorofenolu z mieszaniny reakcyjnej, co czyni naszą modyfikację bardziej atrakcyjną technologicznie. Produkt destylowany z parą wodną krzepł i miał t. t. w granicach 53—58°. Ten fenol kondensowany z chlorooctanem sodu daje 2,5-D o t. t. 140—148°, a ten poddany dalszemu chlorowaniu daje 2,4,5-T. Wszystkie produkty oczyszczone nie dawały obniżenia temperatury topnienia przy zmieszaniu z substancjami otrzymanymi poprzednio (9) na innej drodze.

Próbowaliśmy też skrócić metodę syntezy 2,5-D przez poddanie kondensacji z chlorooctanem sodu wprost mieszaniny reakcyjnej, bez lub po uprzednim oddestylowaniu metanolu. Wynik tak przeprowadzonych doświadczeń był negatywny. Nieco lepsze rezultaty uzyskano dodając

kwask chlorooctowy do mieszaniny reakcyjnej po oddestylowaniu metanolu. To nasunęło nam myśl o konieczności neutralizacji nadmiaru alkalii i następnego prowadzenia kondensacji z chlorooctanem sodu. Takie postępowanie (wydzieloną sól kuchenną przy użyciu kwasu solnego do neutralizacji odsączano) pozwoliło na uzyskanie dobrych wydajności 2,5-D.

Z kwasu 2,5-D otrzymano jego sól sodową, aminową oraz estry etylowy i metylowy. Ten ostatni był surowcem wyjściowym do przeestryfikowania w reakcji z sacharozą:



Dla otrzymania estrów sacharozy adaptowano tu metodę Osipowa i współpracowników (20) opisaną dla kwasów tłuszczowych. Otrzymane pochodne kwasu 2,5-D poddaliśmy badaniom biologicznym celem sprawdzenia ich działania chwastobójczego.

Zagadnienie jest szczególnie ważne w obecnej sytuacji, gdy powstała konieczność ekonomiczna wykorzystania nieaktywnych izomerów HCH. Wbrew temu bowiem co sugerował Kurth (21), produkcja 2,5-D może być bardziej opłacalna niż wytwarzanie 2,4-D. Możliwość przestawienia produkcji jest naturalnie uzależniona od aktywności chwastobójczej 2,5-D w warunkach badań polowych.

Przegląd istniejących danych literatury odnośnie możliwości wykorzystania 2,5-D jako herbicydu wskazywał, że wszystkie dotychczasowe doświadczenia z 2,5-D nie wyszły poza skalę badań wstępnych. Autorzy (22) wskazują jedynie, że własności chwastobójcze soli 2,5-D nie przekraczają 63% aktywności soli 2,4-D stosowanej w analogicznych warunkach (przyjęto ją za 100%). W warunkach testów laboratoryjnych wysoką aktywność 2,5-D stwierdzono (23—28) na cylinderkach koleoptilu owsa, pszenicy, łądyg grochu i końskiego zębu. W teście na zahamowanie wzrostu kielków kukurydzy 2,5-D wykazał 96% aktywności w porównaniu z 2,4-D (25). Znacznie gorsze rezultaty dawał 2,5-D w badaniu na epinastię pomidorów (23) lub w stosunku do młodych roślin fasoli (25). Jego wpływ na zawartość cukrów redukujących i nieredukujących oraz skrobi u fasoli okazał się wątpliwy (26).

Na tle tych danych wydaje się dziwne, że Audus (29), a za nim Kurth (21), umieścili 2,5-D w tablicy obrazującej graficznie aktywność kwasów fenoksyoctowych, wyżej niż 2,4-D. Te sprzeczne dane pochodzą z prac (23—24) i to było główną przyczyną podjęcia przez nas badań biologicznych nad 2,5-D. Na marginesie tej sprawy warto zaznaczyć, że zastosowanie 2,5-D jako środka zapobiegającego przedwczesnemu opa-

daniu jabłek odmiany Grime Golden daje dobre rezultaty (30), mimo że w tym przypadku zawiodły znane ze swych właściwości preparaty 2,4-D i 2,4,5-T.

Badania biologiczne

Wstępne rozeznanie odnośnie aktywności soli sodowej 2,5-D przeprowadziliśmy już w 1958 r. w warunkach polowych. Stwierdzono, że zakres działania 2,5-D-Na jest podobny do 2,4-D, z tym jednak, że 2,5-D daje słabsze efekty herbicydne w stosunku do dwuliściennych, na jednoliściennych, podobnie jak 2,4-D, nie działa.

2,5-D został użyty w kilku doświadczeniach ze zwalczaniem chwastów w następujących roślinach uprawnych: w lnie uprawianym na włókno, w peluszcze z owsem (mieszanka) uprawianej na suche ziarno, w burakach cukrowych oraz seradeli uprawianej jako poplon.

Efekty w stosunku do chwastów określano oznaczając z wagi i liczby chwastów zebranych z określonej powierzchni poletka średnią wagę jednego chwastu, jako wskaźnik stopnia porażenia chwastów i ograniczenia ich wzrostu.

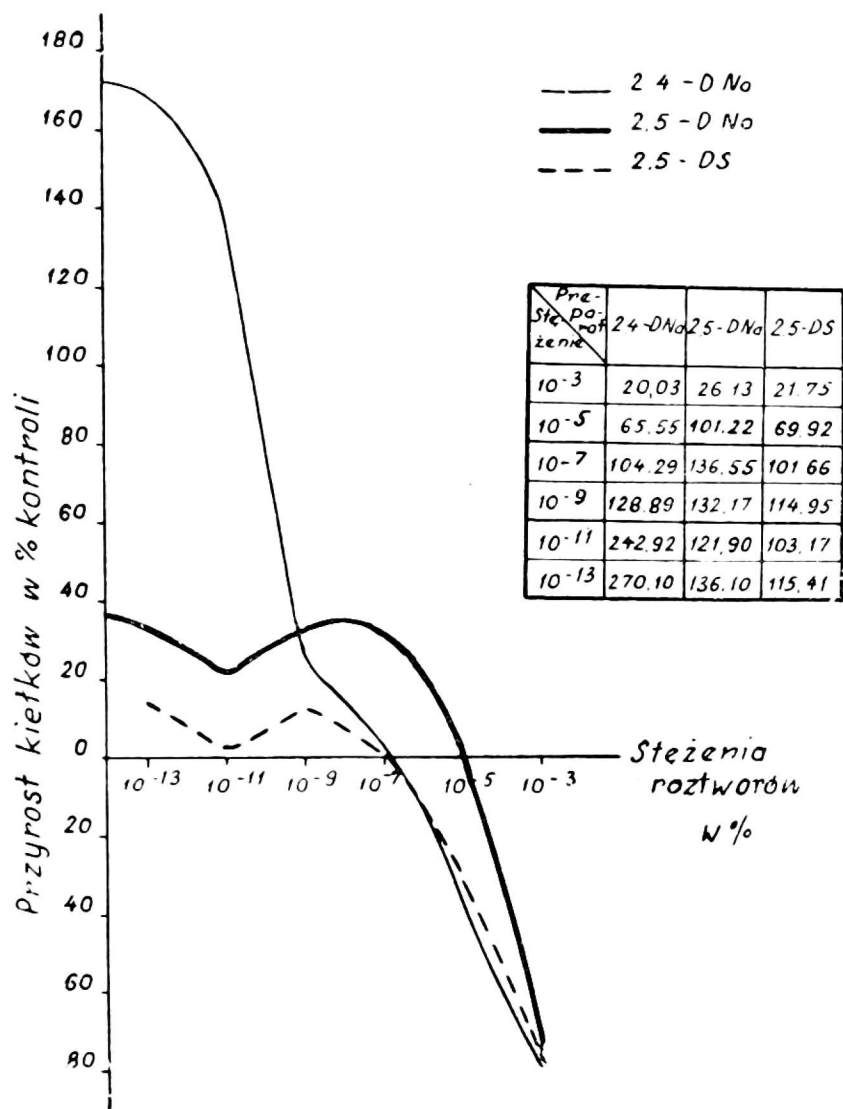
Średnia waga jednego chwastu w doświadczeniach z odchwaszczaniem lnu kształtowała się następująco:

2,5-D-Na	— 0,8 kg/ha	— 1,8062 g
„	— 1,0 „	— 2,0181 g
„	— 1,5 „	— 1,6804 g
kontrola	—	— 3,0000 g

Nasuwało to wniosek, że 2,5-D ma duży zakres tolerancji z uwagi na brak różnic w działaniu dla badanego zakresu dawek.

Tabela 5
Plon słomy, średnia waga 1 chwastu i waga 1000 nasion lnu potraktowanego herbicydami w 1960 r.

Ilość preparatu na ha	Plon słomy kg/10 m ²	Średnia waga 1 chwastu	Waga 1000 nasion
2,4-D 1 kg	9,025	4,046	5,55
„ 1,5 kg	8,55	2,915	5,58
2,5-D 1 kg	7,67	4,396	5,56
„ 2 kg	8,06	5,448	5,57
„ 3 kg	8,93	3,483	5,59
„ 4 kg	8,75	5,580	5,57
Kontrola	8,375	4,319	5,61
Spritzhormit	8,410	2,975	5,55



Wykres 1 i tabela 10

W dalszych próbach użycia tego herbicydu w lnieniu (1960) zastosowano go w wyższych dawkach, a mianowicie w ilości 1—4 kg/ha soli Na. Efekty chwastobójcze są raczej słabe. Dawka 3 kg/ha dała wprawdzie zmniejszenie średniej wagi chwastu, ale zarówno 2 kg/ha jak i 4 kg/ha nie dały pożądanego efektu.

W próbach odchwaszczania seradeli zastosowano dawki soli sodowej 2,5-D — 5 kg/ha. Nastąpiła silna reakcja seradeli — pożółkły dolne liście. Po czterech dniach dalsze liście uległy nekrozie, która postępująco objęła całe rośliny.

Znacznie lepsze rezultaty dało zastosowanie 2,5-D do zwalczania chwastów w uprawie mieszanki peluszek z owsem. Wyniki przedstawiono w tabeli 6. Zastosowane herbicydy nie spowodowały zniżki plonu ziarna ogółem, natomiast wyraźnie zmniejszył się plon ziarna peluszek przy jednoczesnym wzroście plonu ziarna owsa. Oczywiście zmiana ta nie jest korzystna z punktu widzenia rolniczego. Przy uprawie peluszek na ziarno, owies traktuje się jako tzw. roślinę podporową, która ma na celu podtrzymanie wiotkich pędów i ochronę peluszek od bezpośredniego

kontaktu z glebą. Chwasty zostały zahamowane we wzroście, szczególnie gorczyca polna (*Sinapis arvensis*) i komosa biała (*Chenopodium album*), które stanowiły główne zachwaszczenie peluszki.

Tabela 6

Plony peluszki z owsem z powierzchni 10 m² przy zastosowaniu herbicydów w latach 1958 i 1959

Dawki preparatu 1958 r.	Plon ziarna w kg			Średnia waga 1 chwastu w g
	ogółem	peluszki	owsa	
Kontrola	1,630	0,972	0,672	Obserwowano wyraźny spadek zachwaszczenia. Pomiarów nie były robione. Przewaga komosy białej wśród chwastów
2,5-D 0,8 kg/ha	1,732	0,400	1,185	
2,5-D 1,0 kg/ha	1,930	0,400	1,170	
2,5-D 1,5 kg/ha	1,610	0,256	1,353	
MCPA 0,9 kg/ha	1,825	0,452	1,335	
1959 r.				
Kontrola	1,302	1,110	0,190	5,11
2,5-D 1 kg/ha	1,302	1,110	0,190	1,67
2,5-D 2 kg/ha	1,245	1,010	0,240	1,62
2,4-D 0,5 kg/ha	0,992	0,740	0,250	1,60
Dikotex 30% 3 kg/ha	0,995	0,880	0,130	1,43

W 1959 r. istotną obniżkę plonu ziarna peluszki spowodowała dopiero dawka 2 kg/ha soli sodowej 2,5-D. Dla porównania podano efekty uzyskane przy zastosowaniu 0,5 kg/ha soli sodowych 2,4-D i MCPA. Wyliczona w tym doświadczeniu średnia waga 1 chwastu wskazuje na dość dobre działanie chwastobójcze, choć nie jest ono jeszcze zadowalające, przy zastosowaniu 2 kg ha 2,5-D; 0,5 kg/ha 2,4-D dało efekt równorzędny. W 1959 r. poddano analizie ziarno peluszki oznaczając procent białka, sprawdzono siłę kiełkowania ziarna i wagę 1000 nasion jako wskaźnik wykształcenia ziarna. Stwierdzono, że zastosowane herbicydy nie spowodowały spadku zawartości białka, siła kiełkowania uległa istotnej obniżce zarówno przy zastosowaniu 0,5 kg/ha 2,4-D, jak i przy obydwu dawkach 2,5-D, zaś waga 1000 nasion uległa istotnej obniżce w kombinacjach opryskiwanych solą sodową 2,4-D.

W 1958 r. przeprowadzono wstępne próby z zastosowaniem soli sodowej 2,5-D w uprawach buraków cukrowych. Stwierdzono silne zahamowanie rozwoju chwastów, a szczególnie gorzycy polnej, przy jednoczes-

Tabela 7

Wartość ziarna peluszek potraktowanej herbicydami 1959 r.

Dawki preparatów	% zawartość białka	Siła kiełkowania	Waga 1000 nasion
Kontrola	21,54	99,0	140
2,5-D 1 kg/ha	21,29	98,0	139
2,5-D 2 kg/ha	21,73	98,0	139
2,4-D 0,5 kg/ha	21,82	97,5	138
Dikotex 30% 3 kg/ha	21,75	99,0	139

nym braku reakcji buraków. W 1959 r. zastosowano oprysk solą sodową 2,5-D w różnych dawkach i dla porównania użyto sól sodową MCPA. Chodziło o zbadanie, czy przez zastosowanie tego herbicydu można uniknąć pierwszego pielienia, co pozwoliłoby na znaczną oszczędność robocizny ręcznej. Efekty nie były zadowalające. Osiągnięto pewne zahamowanie rozwoju chwastów młodych (2—3 listki), ale starsze reagowały bardzo słabo. Największą wrażliwość wykazała gorczyca polna i komosa biała. Uzyskane wyniki przy zastosowaniu oprysku solą sodową 2,5-D w ilości 4 kg/ha podano w tabeli 8.

Tabela 8

Plon korzeni i zawartość cukru w burakach odchwaszczanych przy pomocy soli sodowej 2,5-D w latach 1959 i 1960

Wysokość dawek i moment oprysku 1959 r.	Plon korzeni % w stosunku do kontroli	% sacharozy
2,5-D 4 kg/ha, motyczenie w 4 dni po oprysku	102	21,92
2,5-D 4 kg/ha, pielienie wraz z przerywką po 10 dniach	92,2	21,75
2,5-D 5 kg/ha, pielienie wraz z przerywką po 10 dniach	100	21,57
2,5-D 5 kg/ha, motyczenie w 4 dni po oprysku	88,3	21,70
Kontrola	100	21,57
M-52 1 kg/ha	58,4	22,55
1960 r.		
2,5-D 4 kg/ha, motyczenie w 4 dni po oprysku	84,0	15,4
2,5-D 5 kg/ha, motyczenie w 4 dni po oprysku	91,4	15,1
Kontrola	100	16,7

Jak widać z tabeli 8, 2,5-D w 1959 r. nie wpłynął ujemnie na wysokość ani na jakość plonów buraków. Zawartość cukru oznaczano w 2 dni po wykopaniu metodą polarymetryczną. Na poletkach, gdzie zastosowano

MCPA, plony zostały wyraźnie obniżone. Zahamowanie we wzroście buraków było widoczne zaraz po oprysku i utrzymało się do końca okresu wegetacji. Wzrost zawartości cukru (o 0,92%) w stosunku do kontroli jest normalnym zjawiskiem przy zmniejszeniu się wagi korzeni.

W toku naszych dalszych badań usiłowaliśmy znaleźć inne pochodne 2,5-D niż sól sodową, gdyż jej ujemną cechą jest bardzo trudna rozpuszczalność w wodzie. Dobrym rozwiązaniem wydaje się nam ester sacharozowy kwasu 2,5-dwuchlorofenoksyoctowego (2,5-DS), który rozpuszcza się w wodzie znacznie lepiej niż sól sodowa. Możliwość zastosowania tego preparatu i związków pokrewnych jako herbicydów została przez nas zastrzeżona zgłoszeniem patentowym (32).

Przede wszystkim zbadaliśmy jego aktywność biologiczną testem na zahamowanie zdolności kiełkowania nasion ogórka (31) porównując go z solą sodową 2,5-D i 2,4-D. Wyniki obliczono na podstawie ogólnego wzoru:

$$\% X_{\text{zaham}} = \frac{S_k - S_w}{S_o - S_w} \cdot 100$$

Technikę badań i objaśnienie symboli podano w części doświadczalnej. Otrzymane rezultaty przedstawiono w tabeli 9 oraz w formie wykresu 1.

Tabela 9

Zdolność inhibicji i stymulacji wyrażona w procentach kontroli

Preparat Stężenie	2,4-D-Na	2,5-D-Na	2,5-DS
10 ⁻³	20,03	26,13	21,75
10 ⁻⁴	31,33	41,39	24,77
10 ⁻⁵	65,55	101,22	69,92
10 ⁻⁶	104,00	118,01	99,24
10 ⁻⁷	104,29	136,55	101,66
10 ⁻⁸	119,03	122,20	112,68
10 ⁻⁹	128,89	132,17	114,95
10 ⁻¹⁰	238,91	104,38	113,44
10 ⁻¹¹	242,92	121,90	103,17
10 ⁻¹²	159,37	127,64	100,75
10 ⁻¹³	270,10	136,10	115,41
10 ⁻¹⁴	272,38	137,76	118,58

Dawki 2,5-DS, zarówno w próbach testowych jak i w doświadczeniach polowych, są podane w ekwiwalencji estru metyloвого kwasu 2,5-dwuchlorofenoksyoctowego, który dla poszczególnych preparatów obliczono na podstawie danych analitycznych surowego 2,5-DS.

Obydwa preparaty zastosowano w 1961 r. w doświadczeniu polowym z odchwaszczaniem buraka cukrowego w następujących dawkach:

2,5-D-Na	— 7 kg/ha
2,5-DS	— 1 kg/ha
2,5-DS	— 2 kg/ha

Wysokość dawki 2,5-D-Na znacznie podniesiono, aby uzyskać lepsze wyniki w zniszczeniu chwastów, które przy poprzednio stosowanych dawkach 4 i 5 kg/ha były niedostateczne. Rośliny opryskano 23 maja w stadium 2 listków przy użyciu 500 l/ha roztworu.

Poletka, na których zastosowano wysokie dawki 2,5-D-Na, wyróżniały się jaśniejszą barwą i wyraźnym zahamowaniem wzrostu. Zjawisko słabego rozwoju roślin widoczne jest przez cały okres wegetacji. Poletka opryskane 2,5-DS nie wykazały żadnego zahamowania w stosunku do kontrolnych.

Efekty w zniszczeniu chwastów przedstawia tabela 11. Chwasty zostały pobrane przed przerywką — 6 czerwca 1961 r. Do tego czasu nie stosowano na polu żadnych zabiegów oprócz jednokrotnego spulchnienia międzyrzędzi przy użyciu konnego spulchniacza „Oszczędność”.

Tabela 11

Zbiór chwastów z 0,5 m² poletka — buraki cukrowe, 1961 r.

Dawki preparatów	Chwasty roczne		Chwasty wieloletnie		Waga chwastów ogółem w g	Średnia waga 1 chwastu rocznego
	liczba	waga g	liczba	waga g		
Kontrola	169,5	62,1	7,5	23,25	85,35	0,454
2,5-D — 7 kg/ha	114,0	33,0	4,5	6,90	39,9	0,270
2,5-DS — 1 kg/ha	111,0	26,8	9,75	11,60	38,4	0,215
2,5-DS — 2 kg/ha	93,5	16,8	3,75	9,02	21,7	0,174

W liczbie chwastów jednorocznych były następujące gatunki: *Chenopodium album*, *Polygonum convolvulus*, *Polygonum persicaria*, *Viola arvensis*, *Lamium amplexicaule*. Z chwastów wieloletnich wystąpiły: *Agropyron repens*, *Equisetum arvense*, *Cirsium arvense*, *Melandrium album*. Chwasty nie zostały całkowicie zniszczone, lecz zahamowane we wzroście. Średnia waga jednego chwastu obliczona została tylko dla chwastów jednorocznych, ponieważ wśród wieloletnich przeważał perz (*Agropyron repens*), który jako roślina jednoliścienna jest niewrażliwy na preparaty z grupy kwasów fenoksyoctowych. Z cyfr podanych w tabeli 12 wyraźnie widać przewagę 2,5-DS w dawce 2 kg/ha nad pozostałymi. Dawka 1 kg/ha jest nieco za słaba w zniszczeniu chwastów choć i tak bardziej efektywna niż 2,5-D-Na 7 kg/ha. Różnice w plonach nie są istotne

ze względu na duże wahania powstałe w wyniku opanowania plantacji przez grzybek *Cercospora beticola*, który rozmiścił się na polu plamami powodując duże różnice między powtórzeniami. Zawartość sacharozy oznaczona polarymetrycznie nie wykazała różnic w zależności od zastosowanych herbicydów.

Tabela 12

Plon buraka cukrowego w kg/10 m² oraz zawartość sacharozy w procentach w 1961 r.

Kombinacje	Plon korzeni w kg/10 m ²	% sacharozy
Kontrola	28,00	19,48
2,5-D-Na — 7 kg/ha	23,00	19,22
2,5-DS — 1 kg/ha	28,38	19,80
2,5-DS — 2 kg/ha	23,62	19,20

Preparat 2,5-DS został również zastosowany na owsie w dawce 2 kg/ha przy 500 l wody. Wyniki przedstawiono w tabeli 13.

Tabela 13

Plon ziarna i słomy owsa potraktowanego herbicydami

Preparat	Plon w kg/10 m ²	
	ziarna	słomy
2,5-DS 2 kg/ha	3,42	5,21
Pielik 2 kg/ha	3,78	5,48
Kontrola	3,93	5,78

Efektów chwastobójczych nie badano ilościowo. W dwa dni po wykonaniu oprysku przeprowadzono obserwację i stwierdzono dostateczną aktywność preparatu w stosunku do następujących chwastów: *Chenopodium album*, *Polygonum convolvulus*, *Polygonum persicaria*, *Sinapis arvensis*, *Euphorbia helioscopia*. Preparat wymaga dalszych dokładnych badań, które zostaną podjęte w następnym roku.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Reakcja nieaktywnych izomerów HCH

A. Z wodorotlenkiem sodowym czystym

100 g wodorotlenku sodowego rozpuszczono w 200 ml wody destylowanej i po ochłodzeniu dodano 400 ml metanolu. Otrzymany roztwór miał

gęstość 8,5° Be przy 15°, wlewano go do wahliwego autoklawu o pojemności 1,5 l i wsypywano 100 g nieaktywnych izomerów HCH. Tę mieszaninę reakcyjną ogrzewano do temperatury 175—185° przez 5 godzin, pod ciśnieniem 25 do 30 atm. przy stałym mieszaniu. Po skończonej reakcji zawartość autoklawu przelewano do okrągłodennej kolby z 75 cm deflegmatorem jodełkowym i oddestylowano metanol, a następnie z parą wodną trójchlorobenzenu. Objętość cieczy w kolbie uzupełniano przez dolewanie wody, pod koniec destylacji w chłodnicy pojawiały się niewielkie ilości substancji krystalicznej. Do gorącego roztworu wodnego dodawano węgla aktywowanego (około 10 g) i po zagotowaniu sączono na gorąco. Przesącz w kolbie przystosowanej do destylacji z parą wodną zakwaszono kwasem mineralnym i wydzielony fenol oddestylowano z parą wodną. Zwykle w kolbie destylacyjnej pozostawała pewna ilość substancji smolistych. Chlorobenzenu i dwuchlorofenole eterowano z destylatów wodnych, po uprzednim ich nasyceniu solą kuchenną, eterowe ekstrakty osuszano bezwodnym Na_2SO_4 i eter oddestylowano. Podane wydajności chlorobenzenów (tabele 1, 2 i 3) są liczone za surowy produkt, tj. po usunięciu części lotnych do 100°. Dwuchlorofenole po usunięciu eteru poddawano destylacji zbierając frakcję o temp. wrzenia 210—218° lub 210—220°, drobne ilości przedgonów i pogonów odrzucano.

B. Zastosowanie wodorotlenku sodowego technicznego

Reakcje wykonano trzykrotnie w wyżej podanych warunkach biorąc po 100 g technicznego wodorotlenku sodowego (około 96,8%). Otrzymany roztwór wodno-metanolowy nie był klarowny. Uzyskano 13,0; 16,2 i 19,4% wydajności chlorobenzenów oraz 60,7, 62,5 i 58,9% dwuchlorofenoli.

C. Zastosowanie czystego wodorotlenku potasowego

W szeregu doświadczeń stosowano 140 g wodorotlenku potasowego, co jest równoważne optymalnej ilości NaOH. Wykonanie reakcji i wydzielenie produktów było identyczne jak w przypadku NaOH. Uzyskiwane wydajności w kilku powtórzeniach wahały się w granicach 70,5—84,0%.

Surowe frakcje dwuchlorofenoli poddano ponownej destylacji, dało to 1,6% przedgonu, 88,7% o temp. wrzenia 210—215° oraz 9,6% pogonu. Frakcja właściwa po pewnym czasie skrzepła, odsączone kryształy miały temp. topnienia 55—59° (po rekryształizacji z eteru naftowego). Otrzymany z frakcji kwas dwuchlorofenoksyoctowy miał ekwiwalent zobojętnienia

odpowiadający wyliczonemu dla 2,5-D lecz temp. topnienia tego kwasu wahała się w granicach 125—138° (czysty 2,5-D ma temp. topnienia 147—148°).

Reakcje 1,2,4-trójchlorobenzenu

Wyjściowy 1,2,4-trójchlorobenzen był wydzielony przez rozdzielenie na wysokosprawnej kolumnie trójchlorobenzenów otrzymanych przez dehydrochlorowanie katalityczne izomerów HCH, czystość produktu stosowanego wahała się w granicach 99,5—100%.

Do 109 g (0,6 mola) 1,2,4-trójchlorobenzenu dodano roztwór 100 g wodorotlenku sodowego czystego w 100 ml wody destylowanej i 350 ml metanolu. Mieszaninę tę umieszczano w wahliwym autoklawie o pojemności 1,5 l i ogrzewano do 160—170° przez 3 godziny przy stałym mieszanin, ciśnienie wzrastało do 15—20 atm. Po reakcji przelewano zawartość autoklawu do kolby destylacyjnej, regenerowano metanol, a następnie z parą wodną oddestylowano nieprzereagowany 1,2,4-trójchlorobenzen. Następnie pozostałość destylacyjną zakwaszono kwasem mineralnym i z parą wodną destylowano 2,5-dwuchlorofenol, po skrzepnięciu odsączano go i suszono. Surowy produkt miał temp. topnienia 53—58° a po rekrystalizacji z eteru naftowego temp. topnienia 57—59°. Fenol ten kondensowany z chlorooctanem sodu dał kwas 2,5-dwuchlorofenoksyoctowy o temp. topnienia 140—148° [po rekrystalizacji z chloroformu temp. topnienia 147—148°, nie daje depresji z produktem otrzymanym poprzednio (9)].

Otrzymanie kwasu 2,5-dwuchlorofenoksyoctowego przez bezpośrednią kondensację

Mieszaninę reakcyjną z reakcji 1,2,4-trójchlorobenzenu, po oddestylowaniu metanolu i trójchlorobenzenu, neutralizowano 30% kwasem solnym do pH 8—8,5, a następnie ochłodzono i odsączono wydzieloną sól kuchenną. Przesącz zadawano roztworem chlorooctanu sodowego otrzymanym przez neutralizację 66,2 g (0,7 mola) kwasu chlorooctowego 50% roztworem wodorotlenku sodowego w temperaturze nie przekraczającej 20° (w czasie neutralizacji dodawano lodu). Otrzymaną mieszaninę ogrzewano przez 2 godziny do wrzenia, a po ochłodzeniu odsączono powstałą sól sodową 2,5-D. Przesącz zakwaszono i oddestylowano z parą wodną około 8 g 2,5-dwuchlorofenolu. Sól sodową rozpuszczono w wrzącej wodzie, zagotowano z węglem aktywowanym (około 5 g) i po przesączeniu strącono kwasem mineralnym kwas 2,5-D. Otrzymano 64 g kwasu, tj. 52,2% wydajności licząc na użyty do reakcji 1,2,4-trójchlorobenzen.

Kondensacja 2,5-dwuchlorofenolu z chlorooctanem sodu

Otrzymany metodą przemiany 1,2,4-trójchlorobenzenu 2,5-dwuchlorofenoli (326 g, 2 mole) rozpuszczono w wodorotlenku sodowym (80 g NaOH i 100 ml wody) a następnie dodano roztwór chlorooctanu sodu (otrzymany przez neutralizację 210 g, 2,2 mola kwasu chlorooctowego stężonego NaOH w temp. poniżej 20°). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano do wrzenia przez 2 godz., już po 20—30 minutach wrzenia tworzy się sól sodowa, z tego powodu ogrzewanie należy prowadzić na łaźni metalowej lub olejowej.

Do powstałego stopu dodano wrzącej wody aż do rozpuszczenia, przeniesiono roztwór do kolby destylacyjnej i po zakwaszeniu 20% kwasem siarkowym oddestylowano nieprzereagowany fenol z parą wodną. Otrzymano 316 g 2,5-D o temp. topnienia 140—146° (tj. 71,5% wydajności teoretycznej) oraz 20 g regenerowanego 2,5-dwuchlorofenolu.

Metoda oznaczania aktywności biologicznej

Posłużono się metodą opisaną ogólnikowo w pracy (31); wymagała ona pewnego dopracowania w szczegółach, co też zostało zrobione. Uzyskiwane wyniki są na ogół równe, metoda jest dość szybka i posługiwanie się nią przy testowaniu substancji typu regulatorów wzrostu wydaje się być słuszne.

Nasiona ogórków odmiany Delikates, moczonych w ciągu 1 godz. w wodzie destylowanej, ułożono po 100 szt. na płytkach Petri — średnica 11 cm (sterylnych) na podłożu z 2 krążków bibuły filtracyjnej. Do płytek dano po 5 ml wody destylowanej i wstawiono je do termostatu z płaszczem wodnym na 27 godz. w temp. 30°. Nasiona wytworzyły w tym czasie kiełki długości 5—10 mm.

Dobierając nasiona według z góry ustalonej długości kiełków, układa się po 20 sztuk na płytce, na podwójnej bibule filtracyjnej, dodając po 5 ml badanej substancji równolegle do 2 płytek oraz wodę destylowaną do kontrolnych. Suma długości 40 kiełków daje długość wyjściową oznaczoną we wzorze S_w . Płytki umieszczono na 17 godz. w termostacie, w ciemności, przy temp 30°.

Po 17 godz. mierzy się powtórnie kiełki dla poszczególnych stężeń substancji badanej oraz kontroli. Uzyskana suma długości kiełków z dwu równoległych szalek daje nam tzw., sumę koncentracji — S_k . Pomiary wykonane z dwu płytek kontrolnych dają S_o .

Pomiary wykonuje się na płytce szklanej, pod którą umieszcza się papier milimetrowy. Mierzy się odległość od początku korzenia do stożka

wzrostu korzenia. Granica między korzeniem zarodkowym a łodygą jest wyraźnie zaznaczona zgrubieniem. Wyniki obliczone w procentach kontroli ilustruje wykres 1. Wzór, według którego wykonano obliczenia, podano na str. 69.

Metodyka badań polowych

Badania polowe prowadzono na Polu Doświadczalnym SGGW w Chylicach. Doświadczenia zakładano metodą bloków losowanych w czterech powtórzeniach. Poletka o powierzchni 10 m² wycinano w łanie rośliny uprawnej, wybierając powierzchnię o możliwie równomiernym zachwasczeniu. Między poletkami stosowano 0,5 m ścieżki, między powtórzeniami 1 m pasy. Opryskiwano przy pomocy opryskiwacza ręcznego produkcji szwedzkiej „Primus”. Chwasty wyrwane były z powierzchni 1 m² przy pomocy ramki o powierzchni 0,5 m² zarzucanej 2-krotnie na poletku. Chwasty liczono i ważono w stanie świeżym, z czego wyliczano średnią wagę jednego chwastu. Zbiór chwastów i liczenie wykonywano w ciągu kilku godzin, aby uniknąć wpływu parowania roślin.

LITERATURA

1. Eckstein Z., Ejmocki Z., Gwiazdecka I.: Przem. Chem, **30**, 616 (1960).
2. Eckstein Z., Orłowski J.: Przem. Chem., **40**, 102 (1961).
3. Eckstein Z., Mazanek Z., Orłowski J.: Przem. Chem., **40**, 211 (1961).
4. Orłowski J., Eckstein Z.: Przem. Chem., **40**, 644 (1961).
5. Patent japoński, 2672 (51); Chem. Abs., **47**, 4911 (1953).
6. Patent amerykański, 2 665 314; Chem. Zbl., 6608 (1955).
7. Patent duński, 76 450; Chem. Abs., **49**, 1106 (1955).
8. Patent amerykański, 2 717 907; Chem. Zbl., 7937 (1956).
9. Eckstein Z., Moszczyński W., Sobótka W.: Przem. Chem., **35**, 167 (1956).
10. Patent francuski, 1 010 892; Chem. Abs., **47**, 4911 (1955).
11. Langenbeck W., Fürst H., Reinisch G.: J. pr. Chem., (4) **2**, 308 (1955); Patent niemiecki (DDR); 12 220; Chem. Zbl., 7495 (1957).
12. Patent angielski 799 435; Chem. Zbl., 16144 (1959).
13. Huisman H. O., Smit A.: Rec. trav. chim., **74**, 155 (1955).
14. Patent amerykański, 2 803 670; Chem. Zbl., 8474 (1958).
15. Patent amerykański apl., 2 799 713; 2 799 714; Chem. Zbl., 11372 (1958).
16. Patent amerykański, 2 708 209; Chem. Zbl., 265 (1956).
17. Zbor. trud. NIUIF; Orgniczeskije insektofungicydy i gerbicydy, Moskwa 1958; Bokariw K. S., Mielnikow N. N., *ibid.*, str. 290.
18. Holleman A. F.: Rec. trav. chim., **37**, 195 (1917).
19. D. A. S., 1 039 301; Chem. Zbl., 6608 (1959).
20. Osipow L., Dee Snell F., Marra D., York W. C.: Ind. Eng. Chem., **48**, 1459 (1956).
21. Kurth H.: Chemische Unkrautbekämpfung, Jena, 1960, str. 34.
22. Linser H., Frohner W.: Zeitschr. f. Acker u. Pflanzenbau, **98**, 369 (1954).

- 23 Leaper J. M. F., Bishop J. R.: *Botan. Gaz.*, **112**, 250 (1951),
24. Wain R. L., Wightman F.: *Ann. Appl. Biol.*, **40**, 244 (1953).
25. Thompson H. E., Swanson C. P., Norman A. G., *Botan. Gaz.*, **107**, 476 (1946).
26. Sell H. M., Hamner C. L., Rebstock T. L., Weller L. E., Miller A. F., Fukui H. N.: *Michigan State Coll. Agric. appl. Sci, Agric. Exp. Stat. quart., Bull.*, **40**, 44 (1957); *Chem. Zbl.* 11231 (1958).
27. Pybus M. B., Smith M. S., Wain R. L., Wightman F.: *Ann. Appl. Biol.*, **47**, 173 (1959).
28. Toothill J., Wain R. L., Wightman F.: *Ann. Appl. Biol.*, **44**, 547 (1956).
29. Audus L. J.: *Plant Growth Substances*, London, 1958, str. 257.
30. Marth P. C., Preston W. H., Mitchell J. W.: *Botan. Gaz.*, **117**, 51 (1955),
31. Linser H., Kiermeyer O.: *Methoden zur Bestimmung pflanzlicher Wuchsstoffe*, Wien, 1957, str. 130.
32. Patent PRL. 45894.