

O herbicidnom djelovanju 2,4-D i njenih derivata

Ternbah, M.

Source / Izvornik: **Farmaceutski glasnik, 1951, 7, 157 - 165**

Journal article, Published version

Rad u časopisu, Objavljeni verzija rada (izdavačev PDF)

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:163:804455>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-21**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Pharmacy and Biochemistry University of Zagreb](#)



Farmaceutski glasnik

Glasilo Farmaceutskog društva Hrvatske

GOD. VII.

ZAGREB, MAJ 1951.

BR. 5

NAUČNO-PRAKTIČNI DIO

M. Ternbah:

O herbicidnom djelovanju 2,4-D i njenih derivata

(Iz Zavoda za organsku kemiju Farmaceutskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.
Predstojnik: prof. dr. ing. E. Cerkovnikov)

(Primljeno 14. II. 1951.)

Otkriće hormonačnog sistema u biljkama, izoliranje pojedinih hormona i najzad njihova sintetska produkcija kao i otkrivanje velikog broja drugih supstancija, koje utječu na rast i metabolizam biljke, značajan je rezultat suvremene nauke. Kao svoje-dobno sulfonamidi, a danas antibiotici u kemoterapiji, tako se sada fitohormoni, uz fungicide i insekticide, nalaze u središtu botaničko-kemijskog i fito-farmaceutskog istraživačkog rada. Kögl (1), koji je sa svojim suradnicima prvi izolirao i identificirao biljne hormone auksin A i B, zatim heteroauxsin, postavio je, na osnovu velikog broja pokusa, odnos između kemijske konstitucije i fitohormonalne aktivnosti. Iako je otada do danas, osobito posljednih godina, izrađen velik broj različitih biljnih hormona i regulatora rasta, pokazalo se da su Köglove postavke uglavnom točne. Aktivnost ovih spojeva očituje se u tome, da prema uzetim koncentracijama, djeluju stimulativno ili inhibitorno na rast bilja. Osim toga, ove supstancije u minimalnim koncentracijama izazivaju važne morfološke i morfogenetske promjene u samoj biljci, koje mogu izazvati zanimljive posljedice: sprečavanje prijevremenog opadanja voća i pored jakih vjetrova i bure, uzrokovavanje partenokarpije, regeneraciju rana na drveću, sprečavanje smrzavanja voća za naglog i iznenadnog proljetnog mraza i t. d.

U ovom prikazu ograničit ćemo se na jednu od osobina sintetskih fitohormona, koja je zanimljiva i važna za praksu, a to je njihova sposobnost da u određenim koncentracijama ometaju rast bilja. To se svojstvo u praksi iskorištava za sprečavanje rasta i uništavanje nepoželjne i štetne vegetacije, uglavnom korova. Pitanje

uništavanja korova važam je privredni i ekonomski problem u svakoj zemlji, pa su se u inozemstvu tim problemom ozbiljno pozabavili. Smatra se (2), da velike elementarne nepogode, oluje, poplave, mrazovi i t. d. ne počinjaju toliko štete koliko to čine korovi. U našoj zemlji, izraženo u novčanoj vrijednosti, iznosila bi ta šteta svake godine više milijardi dinara. Svoje negativno djelovanje ispoljavaju biljkamenetnici na različne načine, uglavnom oduzimaju vodu, svjetlost, organske i mineralne tvari susjednom bilju, a posljedica toga je smanjenje prinosa (10–30%), pogoršavanje kvaliteta sjemena, otežavanje i poskupljivanje poljoprivrednih rada, a kako su neki takvi nametnici i otrovni, mogu, ako se nalaze među drugim biljem, izazvati opasne i teške posljedice.

Osim u poljoprivredi i uzgoju bilja, uništavanje korova predstavlja problem i za željeznicu, jer vegetacija koja raste uz prugu, kvari i ruje tračnice i pragove, pa to može da bude uzrok i željezničkih nesreća. Kod nas (3, 4) se na željezničkim prugama uglavnom provodi čišćenje korova mehanički, rukom (što nije dovoljno, a stoji jednokratno 4–6 D po metru). Za samo jednokratno odstranjanje korova na svim prugama u FNRJ, bilo bi potrebno oko miliјun radnih dana i suma od oko 80 milijuna dinara. Jasno je, da bi i na našim željeznicama trebalo uvesti kemijski način uništavanja korova, kao mnogo jednostavniji, uspješniji i ekonomičniji.

Osim toga, kroz decenije i stoljeća namnožilo se vrlo mnogo vegetacije na mnogim našim starim, kulturnim i historijskim spomenicima, osobito na zidinama starih dalmatinskih gradova, pa bi, po mišljenju stručnjaka za očuvanje historijskih spomenika, i na ovim mjestima trebalo pristupiti energičnoj likvidaciji te vegetacije, jer bismo u protivnom od njenog destruktivnog razvoja mogli imati neprocjenljive štete.

Za uništavanje korova se upotrebljavaju različne mehaničke i agrotehničke mјere i kemijska sredstva. Agrotehničke mјere su skupe, pa se zato u svim zemljama preferiraju kemijske supstancije. Ovamo idu spojevi As i Cu, klorati, H_2SO_4 , cijanamid, derivati fenola, petrolejska ulja i t. d. od kojih većina djeluje na svu vegetaciju, s kojom dolaze u dodir, dok je manji broj selektivan, t. j. djeluje samo na neke vrste bilja, tako da se mogu upotrebljavati za uništavanje neželjenih i štetnih vrsta, koje rastu među korisnima, a da se ovima ne naškodi.

Već iz prvih rada s biljnim hormonima i sintetskim regulatorima rasta bilo je zapaženo, da ovi spojevi mogu u većim dozama oštetići tkivo biljke, pa da se prema tome mogu upotrebiti kao uspješni herbicidi, koji pred drugim supstancijama istog djelovanja imaju prednost, što su selektivni, nisu otrovni, niti zapaljivi i ne djeluju korozivno. Ako se na pr. ovi spojevi u određenim koncentracijama upotrebe za bolje razvijanje korijena kod sadnica, doze iznad maksimalne izazivaju, kao što je poznato, ozbiljno oštećenje korijena. Međutim, toksična doza varira s vrstom sadnice i upotrebljene supstancije i u izvjesnoj mjeri je selektivna. Slade i suradn. (5) su ustanovili da α -naftalen-octena kiselina, koja je u minimalnim koncentracijama poznati stimulator rasta, u većem omjeru i količini uništava korov (*Brassica sinapis visiana*, *Plantago major*, *Achillea millefolium* i t. d.) dok su žitarice otporne, jedino im se možda malo uspori rast. Bolje rezultate postigli su ovi autori sa 4-klor-2-metil-fenoksi-octenom kiselinom, koja je djelovala u smislu potpunog ometanja klijanja i ranog rasta većeg broja sjemenki (*Ranunculus arvensis*, *Chenopodium album*, *Chrysanthemum segetum*, *Spergula arvensis*, *Papaver rhoeas*) i to u koncentracijama koje također nisu imale efekta na rast žitarica (cca 10 mg na 1 m^2).

Zimmerman u Hitchcock (1, 6) su napravili niz fenoksi-derivata, te su ustanovili da ti spojevi pokazuju izvanredne formativne efekte i u minimalnim količinama. Osobit uspjeh je postignut sa 2,4-diklorfenoksioctenom kiselinom (2,4-D), koja se s velikim uspjehom upotrebljava u mnogim zemljama kao selektivni herbicid.

Thompson i suradn. (7) su ispitali oko 1.100 spojeva različite konstitucije u inhibiranju rasta bilja, te su utvrdili da su najaktivniji supstituirani fenoksi-derivati. Oni su svi pokazivali skoro istu djelotvornost kao i 2,4-D, samo što su njen klorid i 2-metil derivat bili nešto aktivniji.

McNew i Hoffman (8) su istražili 53 derivata 2,4-D, koje su u formi 1%, 0,1% i 0,01% otopina upotrebili na različitim testovima, da bi istražili herbicidnu aktivnost, ispitali aktivnost jezgre 2,4-D i dobili spoj lako topljiv u vodi. Na osnovu dobivenih rezultata, oni su utvrdili odnos između kemijske konstitucije i herbicidne aktivnosti. Za 2,4-D su također, poput drugih autora, ustanovili, da je jedan od najaktivnijih herbicida. Cl u položaju 2 malo pridonosi aktivnosti, jer je 2-klorfenoksi derivat za 1/10 manje aktivnan od 2,4-D. Cl na tom mjestu može biti zamijenjen sa CH₃-skupinom, a da se ne reducira herbicidna aktivnost ili sposobnost reguliranja rasta. Praktična primjena ovog zapažanja je, da se aktivni spojevi mogu pripraviti iz krezola, kao ishodne tvari. Cl međutim, u položaju 4, čini se da je od presudnog značaja za aktivizaciju jezgre, budući da je 4-klorfenoksi derivat isto tako aktivnan kao i 2,4-D. Zamjenom Cl na tom mjestu sa amino-, nitro-, anilino- ili acetilamino-skupinom, dobivaju se neaktivni spojevi. Supstitucija i trećeg Cl u fenoksi-prstenu, utiče na aktivnost: 2,4,5-triklor-fenoksioctena kiselina kao herbicid djeluje uspješnije, osobito na listove, ali kao regulator rasta neznatno slabije. 2,4,6-triklor-derivat je međutim skoro potpuno inaktivnan, samo je u većim koncentracijama (1%), uzrokovao djelimične nekroze listova, ali su se biljke ubrzo oporavile. To potvrđuje ispravnost tvrđenja nekih autora, da obje orto-pozicije od postranog lanca ne smiju biti blokirane. Za 2,4-dibrom-derivat je ustanovljeno, da djeluje analogno 2,4-D, samo sa slabijim herbicidnim efektom. Naftoksi-supstitucija ne može uspješno zamijeniti fenoksi-prsten. Iako su α- i β-naftoksi-derivati, osobito halogenirani, aktivni regulatori rasta, ipak se njihovo herbicidno svojstvo izražava samo u većim dozama.

Da bi se ustanovila aktivnost aril-oksi-jezgre bez karboksilne skupine u postranom lancu, ispitani su i neki alkil- aril-eteri (na pr. alil-, naftil-eter). Ovi su se spojevi pokazali kao dobri insekticidi, iako fitotoksički nisu dali rezultate, koji bi zadovoljavali. Kako su isti rezultati dobiveni i sa alkil- i fenoksi-eterima, došlo se do zaključka, da sama aril-oksi-jezgra, pa makar bila i halogenirana, nije dovoljna za izazivanje biološke aktivnosti, već da je uz prsten potreban jedan izraziti negativni radikal (na pr. —COOH), koji će biti na postranom lancu. Karboksilna skupina može biti modificirana a da se ne umanji djelovanje spoja. Kiselina može biti pretvorena u ester, amid ili amino-sol i spoj neće gubititi na aktivnosti, jer se ti derivati vjerojatno hidroliziraju.

Iz toga proizlazi zaključak, da je karbonilna skupina prijeko potrebna, dok se hidroksilna može zamijeniti različitim supstituentima, koji ne smiju imati preveliku molekularnu težinu (cikloheksil, 2,4-diklor-anilin i t. d.) McNew i Hoffman su dalje ustanovili, da su soli topljivije u vodi i manje hlapljive od slobodne kisebine i estera, osobito amino-soli, te im stoga daju prednost pred drugim derivatima.

Ovi herbicidi apliciraju se obično u formi otopina, prašaka ili u formi aerosola, pomoću specijalnih aparatura i prskalica. Najčešća forma primjene su vodene otopine, kojima se može dodati neko sredstvo-prenosilac (carrier), koje će omogućiti bolji kontakt između supstancije i površine biljke. Uz površine naime listova, voća, pa i insekata, često ne prianjaju vodene otopine, jer su odnose površine pokrivene slojem ulja, voska ili naslagom dlačica, pa ih je stoga teško navlažiti aktivnim spojem. Međutim, o što boljem dodiru aktivne supstancije i objekta zavisi i uspjeh. Zato se vodenim otopinama i dodaju takva sredstva-prenosioci, koji imaju određenu kemijsku strukturu i kojih molekule služe kao veza između vodene otopine i površine

biljke, na koju prijava voda. Među ta sredstva pripadaju sulfonirana ulja i alkoholi, sapuni, saponinske i sulfite lužine, glicerol, kondenzacijski produkti etilen-oksida i t. d. Marth i suradn. (9) su s uspjehom upotrebili za uništavanje korova vodene otopine 2,4-D u koncentraciji 0,025—0,10% a u količini od cca 20 l na 1,000 m². Otopini su dodali kao prenosilac »Carbowax 1.500« (jedan polietilen-glukol). S istom supstancijom priređenom na isti način, postigli su dobre rezultate Hamner i suradn. (10), dok drugi autori preporučavaju radi lakše topljivosti upotrebu N-amil NH₄-solii, mjesto slobodne kiseline. S ovim otopinama uništeno je više vrsta korova (*Oxalis spec.*, *Stellaria media*, *Amaranthus retroflexus*, *Polygonum aviculare*, *Convolvulus sepium*, *Taraxacum officinale*, *Trifolium repens* i t. d.), dok su se neki oporavili od jednog djelovanja sa 0,1% otopinom, te je postupak trebalo ponoviti (*Chrysanthemum leucanthemum var. pinatifolium*, *Achilea millefolium*, *Plantago major*, *Rumex obtusifolius*, *Rubus spec.*). Slade i suradn. su djelovali na korov žitarica sa 0,1% otopinom 2-klor-4-metil-fenoksiocetene kiseline i postigli su dobre rezultate na *Brassica arvensis*, *Raphanus raphanistrum*, *Thlaspi arvensis*, *Ranunculus arvensis*, ali su *Alchemilla arvensis* i *Chenopodium* pokazivali rezistentnost. Pri upotrebi ovih spojeva je osim koncentracija važna i veličina kapljice. Smith je utvrdio (11), da se najbolji rezultati postizavaju s kapljicama priječnika 250—561 μ, a s količinom od cca 10—20 ml na 8 dm². Marth i suradn. su supstanciju otapali u 95% alkoholu i tu otopinu pomiješali s prahom u pastu u omjeru 1 ml/l g. Tu su pastu sušili na 80°C, repulverizirali i dodali 3% glicerola. Rezultati su bili dobri, a dodatak glicerola je izrazito pojačao djelovanje.

Aerosol-metodama su radili Hamner i suradn., pa tvrde da se najbrži i najuspješniji efekti postizavaju s otopinom 2,4-D u 10% motornom ulju (S. A. E. 30) i 88% CH₃—O—CH₃.

Općenito se smatra, da uspjeh svake aktivne supstancije, koja se upotrebljava u svrhu herbicidnog djelovanja, zavisi o više različitih faktora, u prvom redu o starosti biljke, koncentraciji supstancije, načinu i vremenu primjene, količini vlage i t. d. Pored toga, na korove nekog bilja (na pr. žitarica) treba djelovati u određenom stadiju rasta ljetine. Shafer i suradn. su djelovali na korov 20—25 cm visokog kukuruza sa 0,01% otopinom 2,4-D uz dodatak »Carbowax«. Korov je bio s uspjehom uništen, a da se kukuruzu uopće nije naškodilo. No djelovanjem s istom koncentracijom 2,4-D na kukuruz manjeg rasta, on je stradao. Znači herbicid treba upotrebljavati u vrijeme kad je ljetina u relativno rezistentnom stanju, a korov u osjetljivom. I temperatura (12) je važan faktor, koji uvjetuje dobre rezultate. Preporučuje se da se radi pri 27°—30°, jer za hladnijeg vremena biljke su otpornije. Većina autora se slaže u tom, da je akcija najbrža i najjača kad je vruće i kad je biljka u stadiju najvećeg rasta. Vrlo važno pitanje, povezano s aktivnošću herbicida je problem oborina, uglavnom kiše. Obilna kiša, koja padne odmah poslije aplikacije (u roku od 24 h) umanjuje efekt, ako je supstancija pripravljena u vodenou otopini (13).

Osim kod žitarica, izvršeni su i pokusi uništavanja korova koji raste uz drugo različito bilje. Marth i Mitchell (14) su utvrdili, da jedna aplikacija sa 0,1% otopinom 2,4-D u količini od cca 22 l na 900 m² uništava korove travnjaka: *Taraxacum officinale* i *Plantago lanceolata*. Ponovo prskanje sa 0,0125% otopinom uništava sjemenke koje nastanu poslije prvog djelovanja, a postupak do godine uništava 96—99% korova. Rast trave je za prvi 10—14 dana poslije prskanja reducirani, ali je nakon toga za 15—80% viši od trave, na koju se nije djelovalo. Pridham i suradn. (15) smatraju, da novu travu treba pustiti da raste u visinu 2,5 cm zajedno s korovom i tek onda upotrebiti herbicid. Korov šećerne trske, *Commelinia longicaulis* Jacq.,

može se uništiti jednom jedinom aplikacijom sa 0,075% otopinom 2,4-D, a *Cyperus rotundus* sa 0,3% otopinom, a da se samoj trski ne čini nikakva šteta.

Kasahara (16) je izveo pokuse uništavanja korova s različnim koncentracijama 2,4-D na rižnim poljima u periodu od juna do oktobra. Najbolji su rezultati postignuti sa 40 g supstancije koja je bila otopljena u 75 l vode i ta otopina je upotrebljena na 10 ara zemljišta, na kojem je voda bila posušena 2—4 sedmice poslije sijanja riže, a prije nego što je upotrebljen herbicid. Ovim postupkom sav korov, osim nekih gramineja, uništen je u roku od 1—2 sedmice. Efekt ovakvog postupka bio je isti kao da se radilo četiri puta mehanički, rukom, samo je bilo nešto manje mlađica i težine stabiljika su bile nešto reducirane. Zanimljivo je da su pokusi u dva bliska vremenska intervala, 20. jula i 8. augusta, dali različite rezultate: posljedice djelovanja 20. jula bile su kao što je prije opisano, dok rezultati postupka 8. augusta nisu zadovoljavali, jer je prinos riže bio mnogo slabiji. Vjerojatno se u to vrijeme korov nalazi u stadiju svog najvećeg rasta i razvoja pa je i najotporniji.

Sintetski fitohormoni i njima slični spojevi se s uspjehom upotrebljavaju kao herbicidi i u rasadnicima, kao i protiv vodenih korova, koji mogu biti velika smetnja saobraćaju, osobito riječnom.

Hildebrand (17) je postigao dobre rezultate s vodenim otopinama 2,4-D u koncentraciji 1/800—1/1.700 u količini od cca 5 l na 100 m². Ovim postupkom su uništeni vodeni hijacinti, dok se sitnim ribama uopće nije naškodilo.

Radi sadenja osjetljivih biljaka, na koje bi i minimalne količine ovih spojeva mogle djelovati toksično, važno je znati koliko vremena ostaje spoj u zemlji aktivran. Tako na pr. limunove sadnice podnose najviše 0,0001% otopinu, ali i manje koncentracije djeluju toksično. Ispitivanjem brzine uklanjanja ovih spojeva ustanovljeno je, da njihove male količine nestaju iz zemljanih lonaca s količinom vode koja je jednačka 3,8—7,5 cm kiše. Ako je bilo 100 mg supstancije u 2,500 g zemlje, trebalo je oko 12 cm kiše da su se mogle bez opasnosti zasaditi mlade sadnice rajčice. Normalne se biljke mogu zasaditi već 8 nedelja poslije djelovanja 12 mg aktivne supstancije na 340 g zemljišta. Pokusi s mladom sojom, koja je otporna od rajčice, pokazali su da se 80 dana poslije upotrebe 2,4-D, spoj ne nalazi više u opasnoj koncentraciji, dok međutim 2,4,5-triklor-fenoksi-derivat zadržava dulje herbicidnu aktivnost u zemlji (18). Mitchel i suradnici su također ispitivali vrijeme inaktiviranja aktivnih spojeva u zemlji. Oni su pomiješali 2,4-D s različitim količinama istovrsne zemlje, jedan dio zemlje je bio sušen na zraku, dok je drugi bio vlažan, pa su u takvu zemlju zasadili različite biljke. Rezultati su pokazali, da je supstancija u zemlji koja je sušena na zraku, bila vrlo malo inaktivirana, dok naprotiv, u vlažnoj zemlji aktivnost spoja prestaje mnogo brže, tako da su se već dvije nedelje poslije djelovanja pod tim okolnostima, mogle zasaditi sjemenke gorušice bez ikakve opasnosti. Hanks (19) je vršio pokuse sa šest različitih vrsta zemlje, s različitim pH od 3,8—8,4, kojima je dodao aktivnu supstanciju i vapna. Sve vrste su natapane jednakim količinama vode kroz šest sedmica i ispitivana je toksičnost na korijenu kulkuruza. Treset sa pH 6,7 nije bio više toksičan poslije dvije nedelje, a ostali na kraju 6 nedelja. Izuzetak je bila glina, koja je imala visok pH (8,4).

Kod primjene ovih spojeva moraju se, radi njihove toksičnosti, provesti i mjere opreza, jer u većim koncentracijama mogu naškoditi i onom bilju, koje zapravo želimo osloboditi od korova. Zato je u prvom redu potrebno, da se otopine precizno pripravljaju, a preporučuje se da se ne radi pri jakom vjetru radi opasnosti za susjedne osjetljive biljke, koje isto tako mogu stradati pri radu sa hlapljivim spojevima. Poslije djelovanja s herbicidima ove vrste, treba obratiti pažnju i čistoći sprava i apa-

rature, jer se bilje može ozbiljno oštetiti, ako aparatura prilikom neke druge upotrebe, na pr. nekog insekticida, sadržava ostatke ovih spojeva.

Zanimljiva su zapažanja na koji način djeluju ovi herbicidi, t. j. kako se očituje njihovo destruktivno djelovanje. Oni ne uzrokuju u letalnim dozama površinske opeklne kao druge kemikalije istog djelovanja, već izazivaju niz morfoloških, histoloških i fizioloških reakcija na mjestu aplikacije ili na nekom drugom udaljenom mjestu, na koje dolaze premještanjem kroz tkivo biljke, a konačni rezultat te složene aktivnosti je smrt biljke. Općenito, poslije aplikacije herbicida (24 sata) nastaju najprije pojave rasta, dok se koncentracija supstancije još ne akumulira toliko da postane letalna. Reakcije se odvijaju poglavito u endodermi, kambiju, floemu i parenhimu i supstancija brzo prolazi prema bazi biljke, sjedinjujući se s organskim prehrambenim tvarima, a brzina pokretanja ovisi o fotosintetskoj aktivnosti i starosti tkiwa. Djelovanje supstancije je karakterizirano iskrivljenim rastom stabljike i listova, ometanjem rasta pupoljaka; često produkcijom šiški i stvaranjem umnoženog zapletenog korijenja. Zatim dolazi do rastavljanja i pucanja ćelija i tkiwa i do sušenja biljke. Ustanovljeno je osim toga, da u početku upotrebe herbicida ove vrste, sadržaj ugljikohidrata poraste, ali ubrzo biva reducirana sa svim rezervama iz pupova i ostalih biljnih dijelova; to iscrpljenje ugljikohidrata, kao i ostalih rezervi hrane, važan je faktor u uništavanju biljke (20). Osim toga je utvrđeno, da se djelovanjem ovih spojeva obustavlja formiranje klorofila, funkcija polena se poremećuje, cvjetovi se zaustavljaju u razvoju i dioba ćelija se jako povećava. Brown (21) je pokusima sa sjemenkama graha u 0,1% otopini 2,4-D utvrđio, da obrađene sjemenke za prvih 5 dana isparuju 34% manje vode od kontrolnih, a za 7 dana su bile uništene. Respiracija se povećava i do 80% za prvih 24 h poslije djelovanja, dok Ipomoea lacunosa povećava respiraciju za 80% četvrtog dana poslije djelovanja. Prema tome, sintetski fitohormoni — herbicidi, aktivno zadiru u metabolizam biljke i nizom fizioloških promjena i reakcija, uzrokuju prestanak rada njenih organa i životnih funkcija ili taj rad i funkcije tako poremete i dezorganiziraju da je daljnji opstanak biljke nemoguć.

Radi koristi koju bi naša zemlja imala od producije i primjene djelotvornih herbicida u praksi, odlučili smo da pripravimo jedan aktivni spoj, koji bi se s obzirom na sirovine mogao proizvoditi i u našoj zemlji, a koji se zbog svoje aktivnosti, već dobro afirmirao u inozemstvu. Pošto se prema mnogim rezultatima i izvještajima u danas već skoro nepreglednoj literaturi pokazalo, da su sintetski fitohormoni najaktivniji herbicidi, ne samo radi izrazitog i nesumnjivog djelovanja, već i radi selektivnosti, pripravili smo 2,4-D, za koji držimo da bi odgovarao zahtjevima koje postavlja praksa.

Eksperimentalni dio

2,4-D (II) je pripravljen prema kombinaciji metode Fischera i Laurenta (22) i Eileen Ebel i suradn. (23). Ovaj postupak smo modificirali i prilagodili našim tehničkim mogućnostima. (II) je dobiven kondenzacijom 2,4-diklorfenola (I) i monoklor-octene kiseline (III). (I) je pripravljen direktnim kloriranjem fenola.

(I). U svježe predestilirani, na vodenoj kupelji (60°) rastaljeni fenol (94 g—1 mol), uvodi se suhi klor do porasta težine za 69 g. Dobiveni produkt se podvrgne dvokratnoj frakcioniranoj destilaciji.

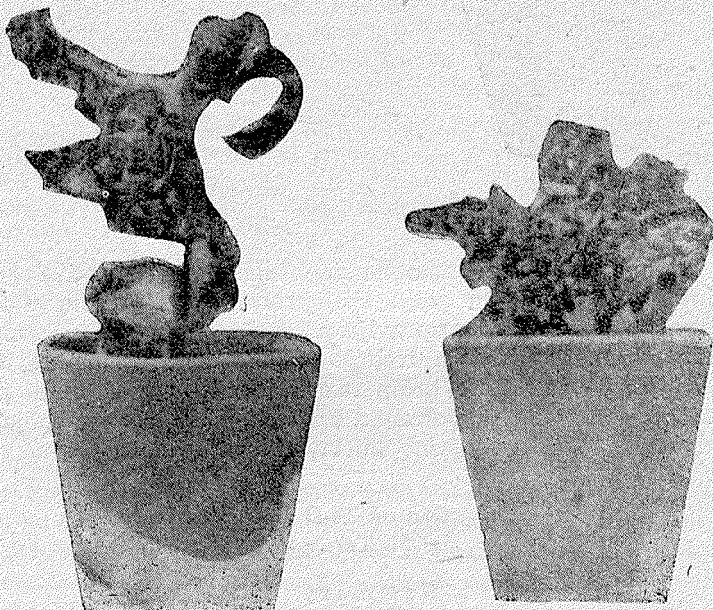
Dobiveno: 115 g sirovog produkta (70% teorije). T. V. 207° — 212° C. (Literatura: Prinos 80% T. V. 207° — 212° i 212° — 214° C T. T. 42° — 43° C).

(II). Otopini od 11,5 g NaOH u 60 g H₂O doda se 20 g (I) i postepeno uz miješanje 11,6 g (III). Otopina se ispari do suha u vakuumu, a kruti ostatak otopi u cca 200 ml vrele vode i zakiseli sa HCl. Nakon toga na dno posude pada svjetlo crveni uljasti sloj koji se odijeli od vodenog, ovaj potonji nekoliko puta izmučka s eterom, eterni ekstrakt i uljasti sloj spoje, isperu s malo vode (3%) i suše nad Na₂SO₄. Otapalo se otpari a ostatak prekristalizira iz suhog benzena. Dobiveno: 11 g sa T. T. 133°C. Nakon prekristalizacije i sušenja T. T. 138°C. Prinos 40%. (Literatura: 15—22 g, T. T. 138°C.)

Dalje smo proveli prethodna ispitivanja pripravljenog spoja, koji je bio upotrebljen u sirovu stanju.

U našim pokusima od juna do oktobra 1950. god., na rajčicama u posudama djelovali smo sa 0,05% vodenom otopinom 2,4-D na jedan dio sa 5 ml, a na drugi sa 10 ml otopine u roku od 8 dana uzastopce. Promatranja su vršena svaki dan i sve promjene registrirane.

Na jednim i drugim primjercima su se četvrti dan od početka aplikacije, jasno zamijetili počeci morfoloških promjena i postepena deformacija biljke.



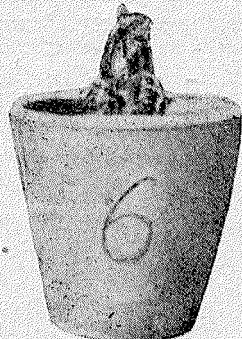
Sl. 1.

Sl. 1.a

Stabljika i postrani izdanci su debljali, savijali se i žutjeli, a isto tako i listovi, i biljka je usporila rast (sl. 1.i1.a). Idućih dana, te su se reakcije sve više potencirale, a osim toga zamijećene su i druge pojave. Tako je nestajao klorofil, biljka je poprimila mjestimice sivosmeđu boju, postepeno ali konstantno se sve više sušila i stalno savijala i smežurala. Na kraju se stabljika raspukla i primjerak koji je primao po 10 ml supstancije u toku 8 dana, t. j. ukupno 0,04 g, se 13. dan od početka aplikacije potpuno osušio (sl. 2.). Drugi primjerak, koji je primio po 5 ml supstancije u toku 8 dana, ukupno 0,02 g, posušio se .

potpuno 23. dan od početka aplikacije, premda je već 18. dan pokazivao stanje, za koje više nije bilo nade, da će se ponovo normalizirati (sl. 3.).*

Pokusni su izvođeni i s manjim koncentracijama 2,4-D i to: 0,001% i 0,0003% otopinama. Davano je također 5 ml, 8 dana uzastopce. Reakcije s jednom i drugom koncentracijom nisu pokazivale bitnih razlika. 13. dan od početka djelovanja, biljke su se počele djelimice sušiti, ali je ubrzo zamijećeno opravljanje. Nastali su i pupovi i plodići, koji se međutim nikad nisu razvili u normalne plodove. Stabljike su rasle nenormalno u visinu, tako da su za 50—100% bile više od kontrolnih, a imale su mjestimična zadebljanja i nepravilne, čvoraste izrasline.



Sl. 2.



Sl. 3.

Ostale naše pokuse izveli smo na željezničkoj pruzi kod Zagreba i na korovu žitarica, na pokusnom polju Poljoprivrednog fakulteta u Zagrebu.**

Svi pokusi su dokazali, da pripravljena supstancija posjeduje svojstva opisana u literaturi. Iz tog razloga trebalo bi ova naša prethodna ispitivanja upotpuniti i proširiti na većem broju raznolikog korovskog bilja, pa ako bi rezultati zadovoljavali bilo bi potrebno pristupiti izradi ovog spoja u većim količinama i time omogućiti uspješno uništavanje nepoželjne i štetne vegetacije.

The herbicidal action of 2,4-D and its derivatives by M. Ternbah

Summary

A survey of the results cited in literature on the field of examination of the herbicidal action, as well as the manner of application and the use of 2,4-D and its derivatives is given.

The substance 2,4-D is prepared by means of the combined methods of Fischer-Laurent and Eileen Ebel and al.

For the purpose of preliminary examination of the herbicidal potency of the prepared substance, a small number of experiments is carried out (on tomatoes, on the weeds along the railway, on the weeds of grain).

* Snimke u toku pokusa vršio je asistent našeg zavoda G. Mučević.

** Zahvaljujući susretljivosti g. prof. dr. A. Tavčara.

On base of these experiments it is found that the prepared substance has all the qualities in literature for 2,4-D.

(From the Institute of Organic Chemistry at the Pharmaceutical Faculty, University in Zagreb, Yugoslavia. Chairman: Prof. Dr. Ing. E. Cerkovnikov.)

Literatura

1. Farm. Glas. 6, 149 (1950).
2. Čmešik S., Borba protiv korova. Selj. sloga, Zagreb 1950.
3. Salaj F., Saobraćaj 12, 883 (1947).
4. Knežević F., Ibid. 9, 603 (1947).
5. Slade, Templeman and Sexton, Nature 155, 497 (1945).
6. Pearce H. L., Growth substances and their practical importance in horticulture. Western province fruit research station Stellenbosch, South Africa.
7. Thompson, Swanson and Norman, Bot. gaz. 107, 476 (1946).
8. G. L. Mc New and O. L. Hoffmann, Iowa state college journal of science, vol. 24, № 2, 189 (1950).
9. Marth and Mitchell, Bot. gaz. 106, 224, (1944).
10. Hamner and Tukey, Ibid. 106, 232 (1944), Science 100, 154 (1944).
11. Smith, Bot. gaz. 107, 544 (1946).
12. Marth and Davis, Ibid. 106, 463 (1945).
13. Weaver, Minarik and Boyd, Ibid. 107, 540 (1946).
14. Marth and Mitchell, Science 104, 77 (1946).
15. Pridham i suradn., Ibid 105, 42 (1946).
16. Kasahara Y., Agriculture and horticulture. Yokendo LTD Tokyo, vol. 25, № 5 (1950).
17. Hildebrand, Science 103, 477 (1946).
18. De Rose, Bot. gaz. 107, 583 (1946).
19. Hanks, Ibid. 108, 186 (1946).
20. Mitchell and Brown, Ibid. 107, 120 (1945).
21. Brown, Ibid 107, 332 (1946).
22. Zurnal obšćej himije XVII, 253, (1947).
23. J. chem. educ. 24, 449 (1947); Chem. abstr. 1947, 7388 c.

„Učinci atomskog oružja“

Pod ovim je naslovom izašla u New Yorku u septembru prošle godine knjiga, koju je sastavilo i napisalo nekoliko američkih istaknutih stručnjaka u području kemije i fizike. Knjigu je opširno prikazao P. Halliday u »The Pharm. Journal« (166, 219 i 237, 1951). Kako kod nas dosada nema publikacije o djelovanju atomskog oružja i o obrani od učinaka tog oružja, mislimo da će izvadak iz prikaza te knjige barem donekle pridonići tome da čitaoci ovog lista budu općenito informirani o toj danas toliko važnoj temi, t. j. o atomsкоj bombi i o njenim fizičkim i biološkim učincima.

Poznato je da atomi elemenata urana (at. tež. 235) i plutona (at. tež. 239) imaju sposobnost da »lančano« reagiraju. Stoga sudar jednog neutrona s jednim od tih nestalnih atoma rezultira u njegovu razbijanju u lakše ali visoko radioaktivne produkte uz oslobođanje velike količine energije uglavnom u obliku topline, svjetla i γ -zraka. Pri tom se emitiraju i daljni neutroni, koji služe za stvaranje lančane reakcije s drugim atomima, dok u nekoliko milijuntina sekunde prilikom eksplozije bomba ne postigne temperaturu od preko miliјum °C, a gledana iz sigurne daljine pričinja se otpriještiti sto puta svjetlijia od sunca. Usto se cijela bomba ispari, pa se pričinjava kao vatreна kugla koja se brzo povećava do priječnika od 150 m, diže se poput balona i postizava brzinu od preko 320 km na sat. Na koncu se ohladi na temperaturu okoline