

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58185

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 45 I, 19/02

Zgłoszono: 29.III.1966 (P 113 764)

Pierwszeństwo: 26.V.1965 dla zastrz. 2
6.IX.1965 dla zastrz. 3,
4, 6
Japonia

MKP A 01 n 9/22

Opublikowano: 10.II.1970

UKD

Współtwórcy wynalazku: Saburo Tamura, Tetsuo Takematsu, Kozo
Oyamada, Teruomi Jojima

Właściciel patentu: Sankyo Company Limited, Tokio (Japonia)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, który jako składnik czynny zawiera 3-fenoksypirydazyny o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym X oznacza atom wodoru, atom chloru albo grupę metylową, n oznacza liczbę od 1 do 5, przy czym gdy $n = 1$ do 3, to podstawniki X mogą być jednakowe lub różne, zaś gdy $n = 4$ lub 5, to wszystkie podstawniki X oznaczają atom chloru albo w przypadku, gdy X nie oznacza chloru, również sól addycyjną z kwasem.

Dotychczas znane jest działanie herbicydowe 3-fenoksy-6-chlorofenoksypirydazyny (Agricultural and Biological Chemistry 27, 1963), 728 oraz tamże 29, (1965), 157).

Stwierdzono, że 3-fenoksypirydazyny o wzorze ogólnym podanym na rysunku, jak również ich związki addycyjne z kwasami wykazują doskonałe i skuteczne działanie herbicydowe w stosunku do traw, roślin szerolistnych i trwałych chwastów, w porównaniu ze znanymi pirydazynami, a ponadto że działają selektywnie.

3-fenoksypirydazyny o wzorze ogólnym podanym na rysunku i ich sole z kwasami wykazują selektywne silne działanie chwastobójcze w stosunku do niepożądanych chwastów, zwłaszcza z rodziny Graminacea. Rośliny pożyteczne takie jak ryż, pszenica i bawełna są odporne na działanie tych związków.

Powyższe związki zastosowane na nadziemne części roślin uprawnych w ilości, która nie powoduje ich zniszczenia, skutecznie hamują wzrost

2

roślin i z powodzeniem mogą być stosowane dla ochrony przed wzrostem bocznych pędów u tytoniu, w celu wywołania defoliacji krzewów bawełnianych w okresie zbiorów, albo w celu przerzedzenia nadmiaru owoców na różnych drzewach owocowych.

Spośród związków stanowiących składnik czynny środka według wynalazku znana jest 3-fenoksypirydazyna, która została opisana w Journal of the Pharmaceutical Society of Japan, 74, (1954), 1195, natomiast pozostałe jej pochodne poza 3-fenoksy-6-chlorofenoksypirydazyną, wcześniej już wspomnianą, są związkami nowymi.

3-fenoksypirydazyny można otrzymywać przez stapianie 3-chloropirydazyny z fenolem lub podstawionym fenolem, w obecności zasady, albo też na drodze katalitycznej redukcji odpowiedniej 3-fenoksy-6-chlorowcopirydazyny, która ewentualnie może być podstawiona w grupie fenoksyłowej.

W pierwszej metodzie, 3-chloropirydazynę stapia się z fenolem podstawionym lub niepodstawionym i zasadą taką jak bezwodny węglan potasowy lub sodowy, bez użycia rozpuszczalnika. Stapianie przeprowadza się najkorzystniej w temperaturze 100–150°C. Wyższe temperatury są niepożądane ze względu na towarzyszący im rozkład wyjściowej 3-chloropirydazyny. Reakcja zostaje zakończona zwykle po upływie około 5–15 minut. W drugiej metodzie reakcję można przeprowadzać, ogólnie biorąc, w temperaturze normalnej i pod ciśnieniem

normalnym w obecności stosowanego rozpuszczalnika, takiego jak rozpuszczalnik organiczny, na przykład niższy alkohol, benzen, toluen, 2-metoksyetanol (metylocellosolve), lodowaty kwas octowy lub octan etylu; w obecności mieszaniny wody i każdego spośród tych rozpuszczalników organicznych, lecz najkorzystniej w obecności niższego alkoholu, na przykład metanolu, ze względu na rozpuszczalność w nim substratu oraz łatwość przeprowadzania procesu. W obu metodach produkt końcowy można wyodrębnić w znany sposób. Metoda druga jest bardziej korzystna, ponieważ w redukcji, która ma charakter selektywny bierze udział tylko atom chlorowca w części pirydazynowej związku wyjściowego, nawet jeżeli pierścień benzenowy tego związku jest również podstawiony atomem chlorowca.

Addycyjne sole z kwasami można otrzymać przez zmieszanie 3-fenoksyperydazyny lub jej pochodnej metylowej, na przykład z kwasem nieorganicznym takim jak kwas chlorowodorowy, siarkowy, azotowy i fosforowy, albo z kwasem organicznym takim jak kwas tróchlorooctowy. Pochodnych 3-fenoksyperydazyny zawierających chlor jako podstawnik nie można przeprowadzać w odpowiednie sole addycyjne z kwasami.

W celu sporządzenia preparatów związku stanowiące substancję czynną środka według wynalazku, można rozcieńczać materiałem wypełniającym należącym do kategorii zwykle stosowanych wypełniaczy i materiałów obciążających, takich jak obojętne ciała stałe, woda i ciecze organiczne. Tak więc, związki dostatecznie rozpuszczalne w wodzie, jak sole addycyjne z kwasami związków o wzorze podanym na rysunku, w którym X oznacza atom wodoru oraz ewentualnie grupę metylową, można stosować wprost w postaci roztworu wodnego.

Środki chwastobójcze zwykle zawierają około 0,5–95% wagowych składnika czynnego.

Preparaty stałe mogą zawierać obojętne proszki. Preparaty te mogą przedstawiać sobą jednorodne proszki, stosowane bezpośrednio, rozcieńczone obojętnym ciałem stałym tak, aby można je było formować, albo też mogą być zawieszone w cieplem ośrodku — dla stosowania do opryskiwania. Proszki zwykle zawierają składnik czynny zmieszany z niewielką ilością środka kondycjonującego. W skład proszkowych preparatów herbicydowych mogą wchodzić glinki naturalne, zarówno chłonne, na przykład atapulgite, jak i stosunkowo niechłonne, na przykład kaolin, ziemia krzemkowa, syntetyczna rozdrobniona krzemionka, krzemian wapnia oraz inne, obojętne, stałe nośniki. Składnik czynny stanowi zwykle 0,5–90% wagowych proszków chwastobójczych, przy czym zazwyczaj powinny być one silnie rozdrobnione. W celu uzyskania pyłów a nie proszków stosuje się zazwyczaj talk, pirofilit itp.

Jeżeli składnik czynny jest rozpuszczalny w wodzie, wówczas można go natryskiwać, albo nanieść w inny dowolny sposób na proszek chłonny, z którego po wysuszeniu otrzymuje się suchy produkt. Do wytwarzania takich proszków można stosować każdy z wyżej wymienionych materiałów chłonnych.

Ciekle preparaty zawierające wyżej opisane składniki czynne można sporządzać przez mieszanie związku ze stosowanym cieplem środkiem rozcieńczającym. Typowymi powszechnie stosowanymi środkami ciepleymi są: metanol, benzen, toluen itp. Składnik czynny stanowi zwykle 0,5–50% wagowych preparatu. Niektóre preparaty są już gotowe do użycia, inne zaś przed użyciem należy rozcieńczać dużymi ilościami wody.

Preparaty w postaci proszków zwilżanych lub cieczy mogą również zawierać jeden lub więcej środków powierzchniowo czynnych takich jak środki zwilżające, dyspergujące lub emulgatory. Dzięki tym środkom, preparaty w postaci proszków zwilżalnych lub cieczy łatwiej dyspergują lub emulgują z wodą tworząc odpowiednie ciecze do opryskiwania.

Stosowane środki powierzchniowo czynne mogą być anionoaktywne, kationoaktywne lub niejonowe, na przykład sole sodowe kwasów karboksylowych o długim łańcuchu, sulfoniany alkiloarylowe, sól sodowa siarczanu laurynowego, tlenki polietyleny, sulfoniany ligninowe i inne.

W przypadku zapobiegawczego stosowania środków według wynalazku, pożądane jest aby zawierały one również nawóz sztuczny, dodatek środka owadobójczego, grzybobójczego lub innego herbicydu takiego jak kwas 2,4-chlorofenoksyoctowy, kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy i fenoksy-pięcioclorek oraz ich sole, amidy i estery.

Środek według wynalazku można stosować bezpośrednio na miejsce lub obszar albo na uprawę w okresie zachwaszczenia. Jednak niektóre związki 3-fenoksyperydazynowe korzystnie jest wprowadzać w obróbcę zapobiegawczej bezpośrednio do gleby, jeszcze przed zakażeniem jest chwastami.

Metoda stosowania wyżej wymienionych związków w celu hamowania wzrostu roślin opiera się na fakcie, że związki te mogą hamować wzrost roślin nie działając na nie zabójczo. Na przykład jeżeli nanosi się je przez opryskiwanie lub za pomocą pędzla na dowolne miejsce wzrastające albo na dowolną ilość liści, w stężeniu nie powodującym zniszczenia rośliny, wówczas związki te ulegając absorpcji przez roślinę zostają rozprowadzone po niej i następnie gromadzą się głównie we wzrastających częściach oczek, pączków i korzeni wstrzymując podział i wzrost komórek dzięki czemu zahamowaniu ulega wzrost bocznych pędów, części wzrostowych oraz podziemnych części korzeni. Jeżeli związki nanosi się w podobny sposób na nadziemną część roślin powoduje to tworzenie się odкладów zniszczonej tkanki i przez to powoduje defoliację lecz bez szkodliwego wpływu na łodygi lub gałęzie.

Sposób otrzymania niektórych pochodnych fenoksyperydazyny odpowiednich jako czynny składnik środków według wynalazku objaśniają poniższe przykłady:

Przykład I. Mieszaninę złożoną z 3 g (0,026 mola) 3-chloropirydazyny, 3,7 g m-chloro-p-krezolu i 3,6 g bezwodnego węglanu potasowego ogrzewa się w temperaturze 140°C przez około 15 minut. Po oziębieniu, mieszaninę reakcyjną przemawia roz-

cieńczonym wodnym roztworem wodorotlenku sodowego i otrzymuje się 2,2 g 3-(3-metylo-4-chlorofenoksy)pirydazyny w postaci łusek o temperaturze topnienia 86°C. Wydajność 40%.

Przykład II. Do roztworu 2 g 3-(2-chlorofenoksy)-6-chloropirydazyny w 50 ml metanolu dodaje się 1 g 5-procentowego palladu na węglu oraz 4 ml stężonego wodnego roztworu amoniaku, po czym mieszaninę reakcyjną poddaje się redukcji katalitycznej pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 25°C, przez około 1–1,5 godziny. Pod koniec tego okresu zostaje zaabsorbowana teoretyczna ilość wodoru. Następnie mieszaninę reakcyjną filtruje się, przesącza zateżą i do wytrąconej substancji dodaje wody. Otrzymaną mieszaninę poddaje się kilkakrotnie ekstrakcji eterem, połączone wyciągi osusza się nad bezwodnym siarczanem sodowym i eter oddestylowuje. Po przekrystalizowaniu pozostałości z ligroiny otrzymuje się 1 g 3-(2-chlorofenoksy)-pirydazyny o temperaturze topnienia 108°C.

Przykład III. Do roztworu 2 g 3-(2,4,6-trójklorofenoksy)-6-chloropirydazyny w 60 ml metanolu dodaje się 0,5 g 5-procentowego palladu na węglu i 4 ml stężonego wodnego roztworu amoniaku. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną poddaje się redukcji w sposób opisany w przykładzie II otrzymując 1,3 g 3-(2,6-trójklorofenoksy) pirydazyny o temperaturze topnienia 153°C.

Przykład IV. Do roztworu 3 g 3-(2-metylofenoksy)-6-chloropirydazyny w 50 ml metanolu dodaje się 1 g 5-procentowego palladu na węglu i 4 ml stężonego wodnego roztworu amoniaku. Mieszaninę reakcyjną poddaje się redukcji, postępując identycznie jak w przykładzie II i otrzymuje się 1,5 g 3-(2-metylofenoksy)pirydazyny o temperaturze topnienia 78–80°C.

Przykład V. Do roztworu 17,2 g (0,1 mola) 3-fenoksypirydazyny w 50 ml etanolu dodaje się roztwór 3,5 g (0,1 mola) gazowego chlorowodoru w 50 ml etanolu. Mieszaninę tę pozostawia się w spokoju przez jedną godzinę. Następnie etanol oddestylowuje się pod obniżonym ciśnieniem, a jako pozostałość otrzymuje się 2,05 g białej, krystalicznej substancji. Po przekrystalizowaniu z mieszaniny etanol-benzyna (1 : 3) otrzymuje się chlorowodorek 3-fenoksypirydazyny w postaci białych igieł o temperaturze topnienia 156 – 157°C. Rozpuszczalność chlorowodoru w wodzie wynosi 309/100 g.

Związki, które można stosować jak składnik czynny w środkach według wynalazku zestawiono obok.

Każdy z powyższych związków może wchodzić jako składnik czynny w skład środka według wynalazku.

Sposób otrzymywania środków według wynalazku objaśniają dokładniej poniższe przykłady. Części, jeżeli nie jest to zaznaczone inaczej oznaczają części wagowe.

Przykład VI. 50 części 3-fenoksypirydazyny, 45 części bentonitu i 5 części eteru alkiloarylopolioksyetylenowego miesza się ze sobą a następnie rozpyła w celu otrzymania proszku zwilżalnego.

Przykład VII. Postępuje się podobnie jak w przykładzie VI, lecz zamiast 3-fenoksypirydazyny

stosuje się 3-(2-chlorofenoksy) pirydazynę. Otrzymuje się proszek zwilżalny.

Nazwa związku	Temp. topnienia w °C.
3-fenoksypirydazyna	71
3-(2-metylofenoksy)pirydazyna	78–80
3-(3,4-dwumetylofenoksy)pirydazyna	88–91
3-(2,3,5-trójmetylofenoksy)pirydazyna	—
3-(2-chlorofenoksy)pirydazyna	108–109
3-(3-chlorofenoksy)pirydazyna	90,5
3-(4-chlorofenoksy)pirydazyna	106
3-(2,4-dwuchlorofenoksy)pirydazyna	98
3-(2,6-dwuchlorofenoksy)pirydazyna	87–88
3-(2,4,6-trójkchlorofenoksy)pirydazyna	153
3-(2,4,5-trójkchlorofenoksy)pirydazyna	134–136
3-(2,3,4,5,6-pięciokchlorofenoksy)pirydazyna	—
3-(3-metylo-4-chlorofenoksy)pirydazyna	86
3-(4-chloro-3,5-dwumetylofenoksy)pirydazyna	—
3-(2,4-dwuchloro-6-metylofenoksy)pirydazyna	128–130
chlorowodorek 3-fenoksypirydazyny	156–157
fosforan 3-fenoksypirydazyny	132–133
siarczan 3-(2-metylofenoksy)pirydazyny	—
trójkchlorooctan 3-fenoksypirydazyny	74–75

Przykład VIII. 10 części 3-(3-metylo-4-chlorofenoksy) pirydazyny, 50 części bentonitu, 40 części talku i drobną ilość alkilobenzenosulfonianu sodowego miesza się z wodą, z otrzymanej masy formuje się granulki, które następnie suszy się i przesiewa odbierając frakcję o wielkości ziarna 0,14–0,44 mm.

Przykład IX. 40 części chlorowodoru 3-fenoksypirydazyny, 55 części wody i 5 części alkilobenzenosulfonianu sodowego miesza się aż do uzyskania jednorodnej cieczy.

Działanie chwastobójcze substancji czynnej środka według wynalazku objaśniają wyniki uzyskane w poniżej podanych doświadczeniach.

Przykład X. Próba obróbki zapobiegawczej. Po 50 ziaren trawy *Digitaria sanguinalis*, soi i gwiazdnicy wysiewa się na grunt o powierzchni 1 m² i pokrywa powierzchniową warstwą gleby o grubości około 2 cm. Proszki zwilżalne zawierające badane związki wymienione poniżej, rozcieńcza się wodą, zrasza glebę dawką 25 g/ar, po czym całą partię poletek umieszcza się w cieplarni. Stopień działania zabójczego ocenia się po upływie 25 dni. Wyniki zestawione są w tablicy 1.

Z powyższych danych wynika, że w porównaniu ze znanymi 3-fenoksy-6-chloropirydazynami związki czynne według wynalazku są znacznie bardziej aktywne w przypadku hamowania kiełkowania

i zabójczego działania na trawy oraz rośliny szeregowe.

Tablica 1

Związek o wzorze ogólnym podanym na rysunku o podstawniku X_n	Stopień działania zabójczego w %		
	Digitaria sanguinalis	Soja	Gwiazdnica
H	100	100	84
2-CH ₃	100	100	100
3,4-dwu-CH ₃	100	90	95
2,3,5-trój-CH ₃	100	100	82
2-Cl	100	100	100
3-Cl	100	100	100
4-Cl	100	74	80
2,4-dwu-Cl	100	100	100
2,6-dwu-Cl	100	80	94
2,4,6-trój-Cl	100	100	100
2,4,5-trój-Cl	100	78	86
2,3,4,5,6-pięć-Cl	100	80	100
3-CH ₃ -4-Cl	100	100	100
2,4-dwu-Cl-6-CH ₃	100	80	64
H (chlorowodorek)	100	100	100
H (fosforan)	100	100	100
2-CH ₃ (siarczan)	100	100	100
2-CH ₃ (trójchlorooctan)	100	82	74
wzorzec (3-fenoksypirydazyna)	20	14	0
wzorzec 3-(2,6-dwu-chlorofenoksypirydazyna)	30	16	5

Przykład XI. Próba na wrażliwość nasion różnych roślin. Wrażliwość nasion niżej wymienionych roślin na działanie 3-fenoksypirydazyny określono stosując ten sam sposób postępowania i takie same warunki jak w przykładzie X. Wyniki zawiera tablica 2.

Tablica 2

Roślina	Dawka związku badanego w g/ar		
	25	50	100
	Stopień działania zabójczego w %		
proso	100	100	100
kukurydza	45	60	100
groch	70	80	100
ogórek	55	65	80
bawełna	0	15	30
pomidor	25	45	70
cebula walijska	40	70	100
marchew	70	100	100

Powyższe wyniki wskazują na to, że proso, kukurydza, groch, marchew i cebula walijska są podatne na działanie 3-fenoksypirydazyny, podczas gdy na przykład bawełna jest odporna. W tym przypadku związek ten jest przydatny jako herbicyd selektywny.

Przykład XII. Próba na działanie chwastobójcze na łanie pszenicy. Obróbka zapobiegawcza. Odpowiednie ilości ziaren pszenicy i owsa wysiewa się i pokrywa około dwu centymetrową warstwą gleby. Po dwu dniach opryskuje się glebę określonymi ilościami rozcieńczonego wodą zwilżalnego proszku zawierającego badany związek 3-fenoksypirydazyny. Po upływie 68 dni kontroluje się ilość wyrosniętych chwastów i stopień zniszczenia plonu oraz ocenia się je według następującej skali:

Skala oceny działania chwastobójczego wyraża się liczbami 0—5, które oznaczają w % ilość chwastów wyrosniętych na poletku doświadczalnym, przy czym za 100% przyjmuje się ilość chwastów na poletku kontrolnym, nietraktowanym środkami chwastobójczymi.

5 = 0—10%

4 = 11—20%

3 = 21—40%

2 = 41—60%

1 = 61—80%

0 = 81—100%

Stopień zniszczenia plonu

5 — całkowite zniszczenie

4 — ciężkie zniszczenie

3 — znaczne zniszczenie

2 — umiarkowane zniszczenie

1 — lekkie zniszczenie

0 — brak zniszczenia

Obróbka w okresie wzrostu roślin. Pszenicę i owies o wysokości około 5—6 cm znajdujące się w fazie 1—2 listków, jak również chwasty, posiadające około 1,5—2 cm wysokości i mające 1 listek, poddaje się obróbce odchwaszczającej w sposób opisany wyżej. Po upływie 54 dni od zastosowania herbicydu kontroluje się jego działanie i stopień zniszczenia plonu posługując się powyższą skalą oceny. Wyniki zawiera tablica 3.

Tablica 3

Rodzaj obróbki	Wywołany efekt		Stężenie związku sto- sowanego w g/ar			
			10	25	50	75
zapobie- gawcza	Działanie chwastobój- cze		4	5	5	5
	Stopień zniszcze- nia plonu	pszenica	0	0	4	5
		owies	0	0	4	5
w okresie wzrostu roślin	Działanie chwastobój- cze		3	4	5	5
	Stopień zniszcze- nia plonu	pszenica	0	0	0	4
		owies	0	0	0	4

Z powyższych wyników widać, że 3-fenoksypirydazyna wykazuje silne działanie herbicydowe przy dawkach 10—25 g/ar w obróbce zapobiegawczej i przy dawkach 25—50 g/ar a obróbce w okresie wzrostu roślin, przy czym w powyższym zakresie dawek nie stwierdza się działania fitotoksycznego w stosunku do pszenicy i owsa.

Przykład XIII. Próba działania chwastobójczego na pólku ryżowym. Glebę umieszcza się w doniczkach o powierzchni 150 cm², rozsada sadzonki ryżu (w fazie czterech lub pięciu liści) oraz turzycy, wysiewa ziarna prosa i następnie zalewa wodą do wysokości około 3 cm ponad powierzchnię gleby. Następnego dnia glebę zrasza się rozcieńczonymi wodą proszkami zwilżającymi, zawierającymi niżej wymienione związki w ilości 30 g związku na ar. Po upływie 30 dni kontroluje się wzrost turzycy, prosa i samorzutnie rosnących chwastów szerokolistnych oraz pędów ryżu. Wyniki zawiera tablica 4, w której działanie herbicydowe oparto na skali podanej w przykładzie XII, z tym, że działanie herbicydowe na turzycy określono posługując się stopniami według skali zniszczenia plonu podanej w przykładzie XII.

Tablica 4

Związek o wzorze ogólnym podanym na rysunku o podstawniku X _n	Proso	Chwasty szerokolistne	Turzyca	Fitotoksyczność
H	5	5	3	—
2-CH ₃	5	4	4	—
2-Cl	5	5	4	—
3-Cl	5	5	4	—
2,6-dwu-Cl	5	4	4	—
2,4,6-trój-Cl	4	3	4	—
3-CH ₃ , 4-Cl	4	5	4	—
2,4-dwu-Cl-6-CH ₃	3	4	4	—
H (chlorowodorek)	5	5	4	—
2-CH ₃ (siarczan)	5	5	4	—
H (trójchlorooctan)	5	5	4	—
Kontrola (3-fenoksy-6-chloropirydazyna)	3	1	1	—

Na podstawie powyższych wyników należy uznać, że związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku mają wybitne działanie chwastobójcze na polu ryżowym nie działając fitotoksycznie na roślinę uprawną.

Hamujący wpływ związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku na rośliny bardziej szczegółowo ilustrują poniższe przykłady i ich wyniki.

Przykład XIV. Próba na hamowanie wzrostu. Badane związki rozcieńczone do danego stężenia izoforonem nanosi się z obu stron na środkowe liście sadzonki słodkiego ziemniaka w stadium rozwojowym o sześciu liściach. Po wyschnięciu na powietrzu, rośliny kultywuje się w roztworze Knopa. Po upływie 30 dni określa się wzrost pędów oraz przyrost długości nowych korzonków i wyraża w procentach w stosunku do roślin kontrolnych. Wyniki zawiera tablica 5.

Z powyższych rezultatów wynika, że przy odpowiednio dobranym stężeniu związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku wykazują dobre działanie hamujące wzrost roślin.

Przykład XV. Próba na powstrzymanie wzrostu pędów bocznych. Z sadzonek słodkiego

Tablica 5

Badany związek	Stężenie (p.p.m)					
	50		250		750	
	pędy	korzonki	pędy	korzonki	pędy	korzonki
3-fenoksypirydazyna	7	41	5	17	0	15
3-(4-chlorofenoksy)pirydazyna	35	73	21	30	0	18
3-(2,4-dwu-chlorofenoksy)-pirydazyna	40	70	25	34	5	17

ziemniaka o pięciu świeżo wyrosłych listkach usuwa się wzrastające pędy, przy czym drugi pęd boczny od góry pokrywa się badanym związkiem rozcieńczonym lanoliną do założonego stężenia. Tak przygotowane sadzonki kultywuje się w roztworze Knopa przez 25 dni. Po upływie tego okresu ocenia się szybkość wzrostu bocznych pędów i wyraża w procentach w stosunku do roślin kontrolnych. Wyniki zawiera tablica 6.

Tablica 6

Badany związek	Stężenie (p.p.m)		
	100	250	500
3-fenoksypirydazyna	21	17	0
3-(2-metylfenoksy)pirydazyna	20	10	0
3-(2,4,6-trójchlorofenoksy)pirydazyna	25	20	0
Chlorowodorek 3-fenoksypirydazyny	15	0	0

Z powyższych wyników widać, że czynne związki według wynalazku wykazują znaczne działanie hamujące na rozwój bocznych pędów i z tego względu można stosować je z powodzeniem jako środek do hamowania wzrostu bocznych oczek.

Przykład XVI. Próba na defoliację. Sadzonki słodkiego ziemniaka o 5 świeżo wyrosłych listkach zanurza się częścią nadziemną na 5 minut do roztworu zawierającego badane związki w niżej podanych stężeniach i następnie osusza na powietrzu. Z kolei potraktowane tak sadzonki kultywuje się w roztworze Knopa przez 20 dni, kontrolując w tym okresie defoliację. Wyniki uzyskane po tym okresie, wyrażone w procentach w stosunku do roślin kontrolnych, zawiera tablica 7.

Tablica 7

Badany związek	Stężenie (p.p.m.)		
	250	500	750
3-fenoksypirydazyna	80	100	100
3-(3-metylo-4-chlorofenoksy)pirydazyna	40	60	80

Z powyższych rezultatów wynika, że związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku wykazują dobre działanie defoliacyjne. Po-

nadto w doświadczeniu tym stwierdzono, że łodygi sadzonek nie uległy zniszczeniu i że wyrastały z nich nowe liście.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera związek o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym X oznacza atom wodoru, atom chloru lub grupę metylową, n oznacza liczbę od 1 do 5, przy czym gdy $n = 1-3$, to podstawniki X mogą być jednakowe lub różne, zaś

gdy $n = 4$ lub 5, to wszystkie podstawniki X oznaczają atom chloru lub w przypadku, gdy X nie oznacza chloru, również sól addycyjną z kwasem.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 3-fenoksypirydazynę.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 3-(2-metylofenoksy)pirydazynę.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 3-(2-chlorofenoksy)pirydazynę.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 3-(2,4,6-trójklorofenoksy)pirydazynę.

6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 3-(3-metylo-4-chlorofenoksy)pirydazynę.

7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera chlorowodorek 3-fenoksypirydazyny.

Dokonano dwóch poprawek

