

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

107282

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.04.76 (P. 189201)

Pierwszeństwo: 02.05.75 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 12.04.77

Opis patentowy opublikowano: 29.11.1980

Int. Cl.² A01N 9/22

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: American Cyanamid Company, Wayne (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, zawierający jako substancję czynną związek o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 oznaczają grupę alkilową o 1 do 4 atomów węgla, R_3 oznacza grupę alkilową o 2 do 4 atomów węgla, cykloalkilową o 3 do 7 atomów węgla, fenyłową lub benzyłową, R_4 oznacza grupę izopropylową, 2-propynylową, pentylową, allilową, karboetoksymetylową, R_5 oznacza grupę cykloalkilową o 3 do 7 atomach węgla, alkilową o 2 do 4 atomów węgla lub fenyłową, X oznacza anion o ładunku 1,2 lub 3 oraz m oznacza 1,2 i 3.

Substancję czynną środka według wynalazku stanowiąć może związek pirazoliowy o ogólnym wzorze 2, w którym R oznacza grupę izopropylową, 2-propynylową, pentylową, allilową, benzyłową lub karboetoksymetylową, X oznacza anion o ładunku 1,2 lub 3, a korzystnie 1, a m oznacza liczbę całkowitą 1,2 lub 3.

Niektóre sole 1,2-dwualkilo-3,5-dwufenylo-pirazoliowe i sposób niszczenia pewnych, niepożądanych gatunków roślin za pomocą tych związków opisano w holenderskim zgłoszeniu patentowym nr 72170. Ponadto, Elguero i inn., Bull. Soc. Chim. Pr., 1121/1970 opisali jodek 1,2,4-trójmetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy. Nie wskazano ani nie sugerowano jednak żadnej użyteczności tego związku. Również w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 818 096 opisano środki zawierające czwartorzędowe sole 1,2-/niższa-/dwu-

2

alkiloarylopirazoliowe i sposób obniżania poziomu cukru we krwi za pomocą tych związków, jednak w opisie tym nie sugerowano jakiejkolwiek własności chwastobójczej po wzejściu lub przed wzejściem roślin dla soli 4-benzylo, 4-propargilo lub 4-karboetoksymetylo-1,2-dwualkilo-3,5-/dwu- podstawionych/pirazoliowych, odznaczających się wzmożoną czynnością chwastobójczą.

Związki o ogólnym wzorze 1 wykazują po wzejściu roślin dużą skuteczność niszczenia prosa krwawego, owsa głuchego, i szerokolistnych chwastów takich, jak komosa biała, gorczyca, jasna, lebiada, krostowiec, listniak aksamitny i niektórych roślin trawiastych. Ponadto, odznaczają się one dużą selektywnością w uprawach pszenicy i ryżu. Nieoczekiwanie stwierdzono, że pochodne 4-alkilowe są również skutecznymi środkami chwastobójczymi, stosowanymi przed wzejściem roślin i znajdują zastosowanie w niszczeniu prosa krwawego, owsa głuchego i wymienionych wyżej szerokolistnych chwastów przed ich wzejściem.

Szczególnie wartościowymi pochodnymi 4-alkilowymi, z uwagi na ich wybitną zdolność niszczenia prosa krwawego i owsa głuchego w uprawach pszenicy i ryżu, są sole 3,5-dwufenylo-1,2,4-trójmetylopirazoliowe.

W celu pokrycia ulistnienia niepożądanych roślin, środek według wynalazku stosuje się po wzejściu roślin, przy czym otrzymuje się go przez zmieszanie chwastobójczego środka pomocniczego

z chwastobójczo skutecznie działającą ilością soli pirazoliowej o ogólnym wzorze 1. Takimi odpowiednimi dodatkami są jeden lub więcej typowych, stałych lub ciekłych nośników, rozcieńczalników i środków pomocniczych, a zwłaszcza środków powierzchniowo-czynnych. Środek może zawierać jedną sól pirazoliową, ich kombinacje wzajemne lub z innymi środkami szkodnikobójczymi. Szczególnie korzystne są omówione niżej, mieszające się z wodą lub emulgujące koncentraty. Dalej opisano zarówno metody stosowania takiego środka, jak i sposoby otrzymywania go.

Korzystne jest stosowanie środka w postaci pyłów, koncentratów pyłowych, zwilżających proszków i mieszających się z wodą lub emulgujących proszków w dawkach 0,27 do 22,4 kg czynnego składnika /to jest kationu/ na hektar za pomocą typowego wyposażenia.

Pyły otrzymuje się na ogół przez zmielenie około 1 do 25% wagowych czynnego składnika i około 99 do 75% wagowych stałego rozcieńczalnika takiego, jak kaolin, stapulgit, talk, pumeks, ziemia okrzemkowa, ziemia Fullera, mączka drzewna, itp. Koncentraty pyłowe otrzymuje się podobnie z tym, że około 25 do 95% wagowych czynnego składnika mieści się z około 75 do 5% wagowych rozcieńczalnika.

Zwilżalne proszki otrzymuje się podobnie do koncentratów pyłowych z tym, że miesza się również około 1 do 5% wagowych środka powierzchniowo-czynnego takiego, jak poliksyetylenowy olej roślinny lub alkilofenoksypolioksyetylenoetanol.

Mieszające się z wodami lub emulgujące koncentraty otrzymuje się przez rozpuszczenie 15 do 70% związku w 85 do 30% mieszającego się z wodą rozpuszczalnika takiego jak woda, lub inny, polarny i mieszający się z wodą rozpuszczalnik taki, jak 2-metoksyetanol, metanol, glikol propylenowy, glikol dwuetylenowy, eter jednoetylowy glikolu dwuetylenowego, formamid i metyloformamid. Przed zastosowaniem, określoną uprzednio ilość mieszczącego się z wodą lub emulgującego koncentratu wprowadza się do zbiornika do natryskiwania i stosuje się taki środek bezpośrednio, lub po dodaniu następnej ilości odpowiedniego rozcieńczalnika takiego jak woda lub jeden z wymienionych powyżej polarnych rozpuszczalników.

We wszystkich powyższych środkach, które stosuje się przez natryskiwanie w postaci cieczy, nieoczekiwane poprawia działanie dodanie lub zmieszanie środka powierzchniowo-czynnego. Można stosować niejonowe środki powierzchniowo-czynne.

Przykładami niejonowych środków powierzchniowo-czynnych są: etery alkilopolioksyetylenowe, monolaurynian polioxyetylenosorbitu /20/, monooleinian polioxyetylenosorbitu /20/, etery alkiloarylopiliglikolu, etoksylany alkilofenolu, etery glikolu trójmetylononylopolietylenowego, kondensaty tlenu etylenu i alkilofenolu, oktylofenoksypolioksyetanol, etery glikolu nonylofenylopolietylenowego, kondensaty polioxyetylenu, polioxypropylenu, alifatycznych polieterów, alifatycznych po-

liestrów, glikoli alkiloarylopolioksyetylenowych itp. Takie środki powiechniowo-czynne korzystnie dodaje się do zbiornika do natryskiwania w ilości 0,1 do 5% objętościowych, co zapewnia dobre nawilżanie ulistnienia roślin natryskiwanych roztworem.

Koncentraty zawierające środki powierzchniowo-czynne przygotowuje się korzystnie w postaci wodnych cieczy do natryskiwania zawierających około 29% wagowych odpowiedniego środka do 50% wagowych wody i resztę, to jest 26 do 44% wagowych wybranego środka powierzchniowo-czynnego. Do przygotowania takich koncentratów nadają się środki powierzchniowo-czynne takie, jak kondensat tlenu etylenu i oktylofenolu, etanolowy roztwór etoksylanu alkilofenolu, kondensat poliglikolu wytwarzany z tlenu etylenu i alkilofenolu oraz eter alkiloarylopiliglikolu. Typowy środek zawiera: 1/ 28,6% soli pirazoliowej, omawianej w tym opisie, 22,0% jednego z powyższych środków powierzchniowo-czynnych i 49,4% wody oraz 2/ 28,6% soli pirazoliowej, omawianej w tym opisie, 46,7% jednego z powyższych środków powierzchniowo-czynnych i 24,7% wody.

Do niszczenia owsa głuchego można stosować rozcieńczony wodny roztwór do natryskiwania, który zawiera korzystnie około 4,68 litrów koncentratu ze środkiem powierzchniowo-czynnym /1/ po zmieszaniu ze 187 litrami wody, do pokrycia 1 hektara powierzchni. Ten roztwór do natryskiwania zawiera około 0,5% wagowych środka powierzchniowo-czynnego. Środek /2/ przygotowuje się podobnie z tym, że 4,68 litra środka miesza się z 374 litrami wody i stosuje się w postaci rozcieńczonego roztworu wodnego do natryskiwania do pokrycia jednego hektara powierzchni.

Zrozumiałe jest oczywiście, że skład takiego środka można zmieniać tak, aby otrzymać rozcieńczone roztwory do natryskiwania, zawierające około 0,1 do 5% wagowych środka powierzchniowo-czynnego i skutecznie działającą ilość soli pirazoliowej.

Jak to wskazano uprzednio, mieszające się z wodą koncentraty środka według wynalazku otrzymuje się przez rozpuszczenie 15 do 75% soli pirazoliowej o ogólnym wzorze 1 w 85 do 30% mieszającego się z wodą, polarnego rozpuszczalnika. Skuteczność takiego środka ulega nieoczekiwanej poprawie po dodaniu środka powierzchniowo-czynnego. Korzystne są tu niejonowe środki powierzchniowo-czynne, zwłaszcza te, które charakteryzuje stała równowaga hydrofilowo-lipofilowa /HLB/ 11 do 16. Ten typowy test na klasyfikację środków powierzchniowo-czynnych opisano na przykład w Emulsion Theory and Practice, Paul Becher, Rheinholt Publishing Corporation, wydanie II, strona 232 i następne /1965/, która to publikacja dostępna jest również pod numerem 162 w American Chemical Society's Monograph Series.

Korzystne jest stosowanie wody jako rozpuszczalnika i jednej z soli pirazoliowych, opisanych ogólnym wzorem 1 jako czynnego składnika.

Środek taki działa skutecznie gdy stosuje się go w ilości wystarczającej do uzyskania dawki 0,27—22,4 kg/hektar czynnego składnika /to jest

kationu/. Szczególnie korzystne jest stosowanie dawek około 0,56 do 11,2 kg/hektar czynnego składnika.

Sole pirazoliowe, stanowiące substancję czynną środka według wynalazku otrzymuje się łatwo na drodze reakcji soli metalu alkalicznego odpowiedniego dwuketonu z czynnikiem alkilującym. Tak podstawiony dwuketon poddaje się następnie reakcji z alkilohydrazyną o 1 do 4 atomach węgla do odpowiedniej pochodnej pirazolu. Tę ostatnią poddaje się wreszcie reakcji z odpowiednim czynnikiem alkilującym o 1 do 4 atomach węgla z wytworzeniem pożądanej soli pirazoliowej. Powyższe reakcje ilustruje załączony na rysunku schemat, na którym, w występujących tam wzorach, M oznacza atom metalu alkalicznego takiego jak, sód, potas lub lit, Y oznacza atom wodoru, grupę hydroksylową lub alkoholową taką jak grupa metanolowa, etanolowa, propanolanowa lub butanolanowa, a R_1 do R_5 , X i m mają wyżej podane znaczenie. Jeśli R_3 ma takie samo znaczenie jak R_5 to otrzymuje się pochodną pirazolinową o wzorze 8.

Ogólnie, sól metalu alkalicznego 1,3-dwufenylo-1,3-propanodionu lub innego właściwego dwuketonu można otrzymać na drodze reakcji wodoru metalu alkalicznego, korzystnie wodoru sodowego, z wymienionym 1,2-dwufenylo-1,3-propanodionem lub innym dwuketonem w obecności rozpuszczalnika takiego, jak eter etylowy, eter metyloetylowy lub eter dwu-n-propylowy. Reakcję tę przeprowadza się zazwyczaj we względnie niskiej temperaturze, to jest 0 do 20°C, korzystnie 5 do 15°C. Tak uzyskaną sól poddaje się następnie reakcji z czynnikiem alkilującym. Przykładami odczynników stosowanych w tej reakcji są halogenek karboksymetylo/ C_1-C_5 /alkilowy, halogenek alilowy, halogenek propargilowy, halogenek karboetoksymetylowy i halogenki benzytowe, korzystnie jodki, bromki lub chlorki.

Reakcję prowadzi się zazwyczaj w podwyższonej temperaturze, na ogół około 50°–150°C, korzystnie 50–100°C, w obecności bezwodnego rozpuszczalnika takiego jak suchy eter dwualkylowy, aceton, metyloizobutyloketon, cykloheksanon, dwumetyloformamid /DMF/ itp. Reakcja przebiega na ogół wydajnie do końca jeśli na mol soli metalu alkalicznego ketonu stosuje się 2 do 3 mola czynnika alkilującego.

Na uzyskany w ten sposób podstawiony 1,3-dwufenylo-1,3-propanodion lub inny odpowiednio podstawiony dwuketon działa się następnie alkilohydrazyną o 1 do 4 atomach węgla.

Ponieważ dwuketon i alkilohydrazynę poddaje się reakcji w ilościach równomolowych korzystne jest utrzymywanie molowego stosunku reagentów około 1:1, choć można jednak stosować nieznaczny nadmiar jednego z reagentów, to jest około 10% nadmiaru.

Reakcję tworzenia pierścienia pomiędzy dwuketonem i alkilohydrazyną prowadzi się korzystnie przez ogrzanie reagentów w rozpuszczalniku do temperatury reakcji. Odpowiednia jest tu temperatura około 70 do 150°C, korzystnie 80 do 120°C.

Właściwymi rozpuszczalnikami są na przykład rozpuszczalniki aprotoneowe takie, jak ksylen, toluen, benzen, pirydyna, DMSO i tym podobne lub rozpuszczalniki protonowe, takie jak alkohole o 1 do 4 atomach węgla, korzystnie n- i izopropanol. W przypadku stosowania tych ostatnich rozpuszczalników o temperaturze 80 do 85°C reakcja przebiega z dużymi wydajnościami.

Tworzenie soli czwartorzędowej 1-alkilopirazolu prowadzi się poddając go reakcji z co najmniej równomolową ilością czynnika alkilującego o wzorze R_2X , w którym R_2 i X mają uprzednio podane znaczenia. Przykładami takich czynników są chlorek metylu, bromek metylu, jodek metylu, siarczan dwumetylu, wodorosiarczan metylu, fosforan trójmetylu, paratoluenosulfonian metylu i odpowiadające im związki.

Reakcję prowadzi się korzystnie w obecności rozpuszczalnika takiego jak alkohol o 1 do 4 atomach węgla, keton taki jak aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon lub cykloheksanon, aprotoneowego rozpuszczalnika, takiego jak sulfolen dwumetylu lub dwumetyloformamid lub korzystnie protonowego rozpuszczalnika takiego jak ksylen, toluen, benzen lub 1,2-dwuchloroetan.

Reakcję tworzenia soli czwartorzędowej przeprowadza się zazwyczaj w temperaturze 35 do 150°C, korzystnie 50 do 125°C.

Reagenty miesza się na ogół w stosunkach równomolowych, korzystnie w stosunku molowym 1:1. Można jednak stosować nieznaczny nadmiar, to jest do 10%, jednego z reagentów.

Jeśli stosowany czynnik alkilujący jest lotny w temperaturze reakcji, tak jak ma to miejsce w przypadku chlorku metylu, korzystnie jest prowadzenie reakcji w autoklawie. Ponadto, jeśli stosuje się dwuketon podstawiony niesymetrycznie i R_3 różni się od R_5 w wytwarzanym pirazolu, to w wyniku opisanych powyżej reakcji otrzymuje się mieszaninę izomerów. W takim przypadku, korzystnie jest na ogół stosowanie mieszaniny izomerów. Jeśli jednak pożądane jest rozdzielanie izomerów, to można je przeprowadzić typowymi metodami, takimi jak krystalizacja frakcjonowana.

Podczas przeprowadzania omówionych wyżej reakcji zamknięcia pierścienia i alkilowania wskazane może być początkowo wytworzenie soli, która ma anion inny niż występujący w środku według wynalazku. W takich przypadkach, wymianę anionu można przeprowadzić działając jonowymienną żywicą na uzyskaną wstępnie sól. Spośród nadających się do tego celu żywic jonowymiennych można wymienić silnie zasadowy, organiczny anionit. Przykłady wymieniaczy jonowych obejmują czwartorzędowe sole amoniowe. Jeśli dysponuje się żywicą w postaci soli z anionem innym niż pożądany to poddaje się ją wstępnej obróbce wodnym roztworem soli z potrzebnym anionem. Jeśli na przykład dysponuje się żywicą w postaci czwartorzędowego chlorku amoniowego, a pożądane jest otrzymanie azotanu pirazoliowego, to można tę żywicę poddać działaniu roztworu azotanu sodowego.

Można ewentualnie przeprowadzić inne kolejne modyfikacje anionu soli pirazoliowej. Na przykład, chlorek pirazoliowy można dogodnie przeprowadzić w odpowiedni bromek lub jodek pod działaniem bromu lub jodku sodowego w rozpuszczalniku takim jak aceton. Sól pirazoliową, taką jak chlorek można przeprowadzić w odpowiedni nadchloran działając na wodny roztwór tej soli kwasem nadchlorowym. W efekcie otrzymuje się mniej rozpuszczalny nadchloran.

Wynalazek ilustrują podane niżej przykłady.

Przykład I. Działanie związków omawianych w tym opisie przed wejściem roślin wykazują następujące testy, w których stosuje się mieszaninę acetonu i wody w stosunku objętościowym 50:50 i badany związek w ilości wystarczającej do uzyskania ilości na hektar wskazanych w tablicy 1 gdy taką mieszkanką pokrywa się doniczki, w których znajdują się nasiona lub byliny gatunków roślin.

Doniczki przygotowuje się w tym dniu, w którym działa się środkiem chwastobójczym i w tym celu w każdej z plastikowych doniczek umieszcza się 100 ml ziemi jako podstawy i w niej umieszcza się nasiona powoju i owsa głuchego, po czym przykrywa się je 50 ml /to jest 1—1,37 cm/ ziemi. Nasiona innych 8 gatunków roślin zdefiniowanych poniżej miesza się oddzielnie z ziemią i 50 ml takiej mieszanki gleby i nasion wprowadza się do doniczki. Następnie ziemię w doniczkach ubija się lekko w celu wyrównania poziomu i glebę nawilża się wodą przed pokryciem środkiem chwastobójczym. Takie wstępne zwilżanie zapewnia równomierne rozprowadzenie dodawania później roztworu środka chwastobójczego na powierzchni ziemi w doniczkach i zabezpiecza nasiona roślin przed uszkodzeniem acetonem. Każdy z 10 gatunków chwastów znajduje się w oddzielnej doniczce. Następnie doniczki ustawia się w skrzynkach o wymiarach 25,4×30,4 cm i poddaje się obróbce chemicznej.

Na doniczki z wysianymi roślinami działa się 5 ml badanego roztworu oraz umieszcza się je na półkach w cieplarni. Doniczki podlewa się w razie potrzeby i utrzymuje się w cieplarni w ciągu 3 tygodni, przy czym rejestruje się wyniki, które przedstawiono w tablicy 1.

Gatunki roślin stosowanych przy ocenie działania chwastobójczego przed wejściem:

Przykład II. Działanie chwastobójcze po wejściu związków omawianych w tym opisie wykazują następujące testy, w których różne rośliny jedno- i dwuliścienne poddaje się działaniu badanych związków zdyspergowanych w mieszaninach wody z acetonem. Wykiełkowane rośliny rozwija się w małych skrzynkach w ciągu 2 tygodni. Badane związki dysperguje się w mieszaninie acetonu i wody w stosunku objętościowym 50:50 zawierającej 0,5% Tween^R 20, to jest monolaurianu polioksyetylenosorbitu /2/ jako środka powierzchniowo-czynnego produkcji Atlas Chemical Industries. Związki wprowadza się w ilości wystarczającej do uzyskania dawek czynnego związku wskazanych w tablicy 2 po natryskiwaniu na ro-

śliny poprzez dysze pracujące pod ciśnieniem 2,8 kg/cm² w określonym uprzednio okresie czasu. Po natryskiwaniu roślin umieszcza się na półkach w cieplarni i hodzi się zgodnie z typową praktyką cieplarnianą. Po upływie 2 tygodni od natryskiwania rośliny bada się i wyniki rejestruje się według skali ocen przedstawionej w przykładzie I /za wyjątkiem głuchego owsa, który bada się po upływie 5 tygodni/.

W tym teście bada się gatunki roślin oceniane w teście na działanie chwastobójcze przed wejściem i wymieniono je w przykładzie I. Wyniki podano w tablicy 2.

Nazwa zwyczajowa	Skrót	Nazwa naukowa
Komosa biała	LA	Chenopodium album
Dzika gorczyca	MU	Brassica kaber
Lebioda	PI	Amaranthus retroflexus
Krostawiec	RW	Ambrozia artemisifolia
Powój	MG	Ipomoea purpurea
Chwastnica jednostronna	BA	Echinochloa crusgelli
Proso krwawe	CR	Digitaria sanguinalis
Włośnica zielona	FO	Setaria viridis
Owies głuchy	WO	Avena fatua
Listniak aksamitny	VL	Abutilon theaphrasti
Pszenica	WH	Triticum vulgare
Ryż	RI	Oryza sativa

Do oceny danych doświadczalnych stosuje się następujący system:

Skala ocen	% różnica rozwoju próby kontrolnej *
0 — brak efektu	0
1 — możliwy wpływ	1—10
2 — słaby wpływ	11—25
3 — umiarkowany wpływ	26—40
5 — określone uszkodzenie	41—60
6 — działanie chwastobójcze	61—75
7 — dobre działanie chwastobójcze	76—90
8 — prawie całkowite zniszczenie	91—99
9 — całkowite zniszczenie	100
4 — rozwój nienormalny, to znaczy określone zniekształcenie fizjologiczne lecz całkowity efekt mniejszy niż 5 w skali ocen	

* — w oparciu o wizualne określenie położenia, rozmiaru, szybkości, chlorozy, zniekształcenego rozwoju i całkowitego wyglądu rośliny.

Tablica 1

Działanie chwastobójcze 4-podstawionych soli pirazoliowych przed wejściem

Związek	Dawka kg/ha	LA	MU	FI	RW	MG	BA	CR	FO	WO	VL
nadchloran 1,2-dwumetylo- -3,5-dwufenylo-4-izopro- pylopirazoliowy	11,2	8	0	8	0	4	3	7	7	1	0
nadchloran 1,2-dwumetylo- -3,5-dwufenylo-4-n-penty- lopirazoliowy	11,2	2	0	5	0	0	0	5	5	0	0
metylosiarczan 3,5-dwu- cykloheksylo-1,2,4-trój- metylopirazoliowy	11,2	—	4	0	0	0	8	9	5	4	0

Tablica 2

Działanie chwastobójcze 4-podstawionych soli pirazoliowych po wejściu

Związek	Dawka kg/ha	LA	MU	PI	RW	MG	BA	CR	FO	WO	VL	WH	RI
wodorosiarczan 4-benzylo- -1,2-dwumetylo-3,5-dwu- fenylopirazoliowy	11,2 4,48 1,12	9 — —	9 9 6	9 9 9	0 — —	6 5 —	3 0 0	0 1 0	3 6 0	3 0 0	8 5 1	— — 0	— — 0
nadchloran 4-benzylo-1,2- -dwumetylo-3,5-dwufenylo- pirazoliowy	11,2 4,48	9 —	8 9	9 8	0 —	2 0	1 0	1 0	3 2	3 0	0 0	— 0	— 0
nadchloran 1,2-dwumetylo- -3,5-dwufenylo-4-izopropy- lopirazoliowy	11,2 4,48 1,12	9 — —	9 9 9	9 9 9	3 — —	9 5 5	3 0 0	2 5 5	1 3 3	5 1 0	8 3 1	— 0 0	— 0 0
nadchloran 1,2-dwumetylo- -3,5-dwufenylo-4-n-penty- lopirazoliowy	11,2 4,48 1,12	9 — —	9 9 9	9 9 9	3 — —	7 9 1	7 0 0	0 0 0	1 3 3	2 0 0	9 7 2	— 0 0	— 0 0
wodorosiarczan 1,2-dwu- metylo-3,5-dwufenylo-4-/2- -propinylo/pirazoliowy	11,2 4,48 1,12	9 — —	9 9 9	9 9 9	5 — —	7 9 9	3 1 0	2 0 0	1 2 0	5 0 0	9 6 1	— 0 0	— 3 —
wodorosiarczan 4-allilo-1,2- -dwumetylo-3,5-dwufenylo- pirazoliowy	11,2 4,48 1,12	9 — —	9 9 9	9 9 9	3 — —	8 9 8	3 0 0	3 0 0	1 5 2	3 3 0	9 6 5	— 1 0	— 6 0
ester etylowy jodku 4-kar- boksymetylo-1,2-dwume- tylo-3,5-dwufenylopirazo- liowy	11,2 4,48	9 —	3 7	8 9	0 —	2 6	0 0	0 0	0 0	1 0	6 3	— 0	— 0
metylosiarczan 3,5-dwu- cykloheksylo-1,2,4-trójme- tylopirazoliowy	11,2 4,48 1,12	9 — —	9 9 8	9 9 8	9 — —	7 9 9	9 8 7	3 8 7	8 7 5	8 8 8	9 9 8	— 1 0	— 3 —

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy zawierający substancję czynną, stały lub ciekły nośnik, rozcieńczalnik, środki powierzchniowo-czynne lub inne środki szkodnikobójcze **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 oznaczają grupę alkilową o 1 do 4 atomach węgla, R_3 oznacza grupę alkilową o 2 do 4 atomach węgla, cykloalkilową o 3 do 7 atomach węgla, fenylową albo benzylową, R_4 oznacza grupę izopropylową, 2-propynylową, pentylową, allilową, karboetoksymetylową albo benzylową, R_5 oznacza grupę alkilową o 2 do 4 atomach węgla, cykloalkilową o 3 do 7 atomach węgla albo fenylową, X oznacza anion o ładunku 1, 2 albo 3 a m oznacza liczbę całkowitą 1 do 3.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera wodorosiarczan 4-benzyl-1,2-dwumetylo-3,5-dwu-fenylpirazoliowy.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera nadchloran 4-benzyl-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylpirazoliowy.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

jako substancję czynną zawiera nadchloran 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenilo-4-izopropylpirazoliowy.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera nadchloran 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenilo-4-n-pentylpirazoliowy.

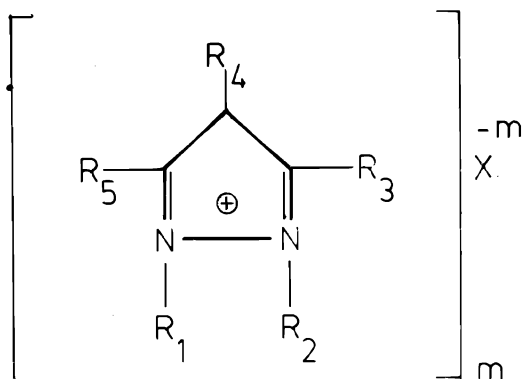
6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera wodorosiarczan 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenilo-4-(2-propionilo/-pirazoliowy.

7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera wodorosiarczan 4-allilo-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylpirazoliowy.

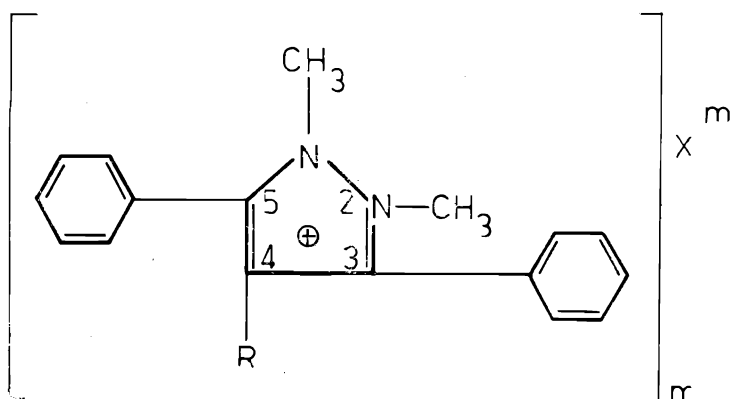
8. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera ester etylowy jodku 4-(karboksymetylo/-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenilo-pirazoliowego.

9. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera metylosiarczan 3,5-dwucykloheksylo-1,2,4-trójmetylopirazoliowy.

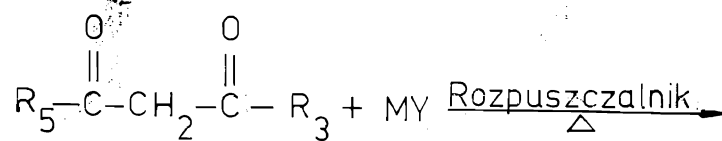
10. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza grupę izopropylową, 2-propynylową, pentylową, allilową, benzylową lub karboetoksymetylową, X oznacza anion o ładunku 1 do 3 a m oznacza liczbę całkowitą 1 do 3.



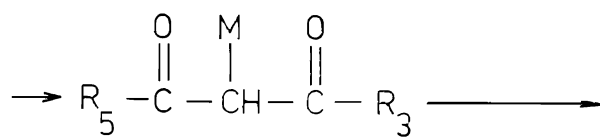
Wzór 1



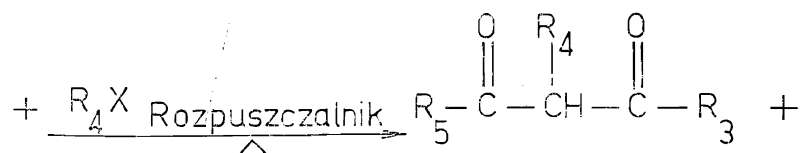
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4.

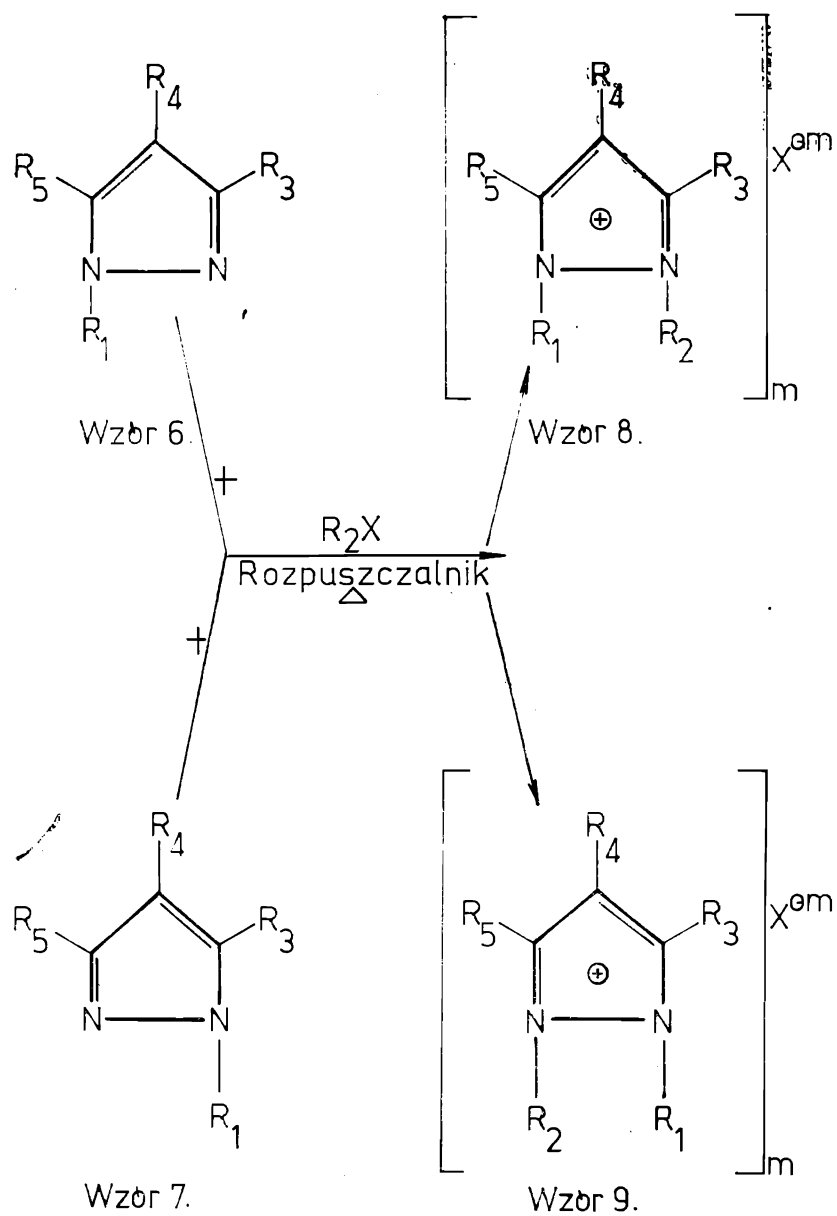


Wzór 5.



Wzór 5.

SCHEMAT



SCHEMAT (cd.)