



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.09.74 (P. 174230)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.76

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1978

MKP A01n 9/22
C07d 49/18

Int. Cl.² A01N 9/22
C07D 231/12

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 pirazoliowy o wzorze 1, w którym R_1 i R_2 oznaczają grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, R_3 oznacza grupę cykloalkilometylową o 3—7 atomach węgla, cykloalkilową o 3—7 atomach węgla, metylocykloalkilową o 3—7 atomach węgla, cykloalkenylową o 3—7 atomach węgla, metylocykloalkenylową o 3—7 atomach węgla, alkilową o 2—11 atomach węgla albo ugrupowanie o wzorze 2, R_4 10
oznacza grupę cykloalkilometylową o 3—7 atomach węgla, cykloalkilową o 3—7 atomach węgla, metylocykloalkilową o 3—7 atomach węgla, cykloalkenylową o 3—7 atomach węgla, metylocykloalkenylową o 3—7 atomach węgla, alkilową o 2—11 atomach węgla albo ugrupowanie o wzorze 3, Y, Y', 15
Z i Z' oznaczają atom wodoru, chlorowca, grupę nitrową, metylotio, metylosulfonylową, cyjanową, karboksylową, karboalkoksylową o 1—4 atomach węgla, alkilową o 1—4 atomach węgla, chlorowcoalkilową o 1—4 atomach węgla zawierające 1—4 atomy chlorowca albo alkoksylową o 1—4 atomach węgla, X oznacza anion o ładunku 1—3, n oznacza 0 lub 1, a m jest liczbą całkowitą 1, 2 lub 3.

Środki według wynalazku stosuje się w takich ilościach aby zawartość substancji czynnej wynosiła 0,38—11,3 kg/ha, a zwłaszcza w dawkach 0,56—5,6 kg/ha.

Środki według wynalazku okazały się niespodziewanie użyteczne jako środki do zwalczania mącz-

2

niaka zbożowego, gdy stosowano je na uliscie roślin w dawkach około 0,38—11,3 kg/ha w przeliczeniu na substancję czynną.

Sole pirazoliowe o wzorze 1, w którym R_3 oznacza fenol, R_4 oznacza alkil o 2—11 atomach węgla, a zwłaszcza o 5—11 atomach węgla, a R_1 , R_2 , m i X mają wyżej podane znaczenie, posiadają doskonałą zdolność selektywnego kontrolowania rozwoju roślin szerokolistnych po wschodach, w obecności takich roślin zbożowych jak: jęczmień, pszenica i ryż. Jest to tym bardziej dziwne, że znany niższy homolog, tj. taki w którym R_4 oznacza metyl, nie jest skuteczny jak środek chwastobójczy przy wszystkich badanych dawkach. Ponadto środki zawierające związki o wzorze 1 wykazują czynność chwastobójczą także przed wschodami co jest efektem nieoczekiwanym.

Największą skuteczność chwastobójczą wykazują te sole pirazoliowe o wzorze 1, w którym R_4 oznacza grupę cykloalkilową o 3—7 atomach węgla, a R_1 , R_2 , R_3 , m i X mają wyżej podane znaczenie. Korzystnie stosuje się związki, w których R_3 oznacza cykloalkil o 3—7 atomach węgla lub ugrupowanie o wzorze 2, R_4 oznacza cykloalkil o 3—7 atomach węgla, R_1 i R_2 oznaczają metyl, a X, Y, Z i a oraz m mają wyżej podane znaczenie. Związki te są środkami chwastobójczymi o wysokiej skuteczności, zwłaszcza przy stosowaniu na ulistnienia niepożądanych roślin, i są czynne zarówno przeciw chwastom szerokolistnym, jak i niepożądanym

roślinom trawiastym. Mogą być ponadto wykorzystane do selektywnej kontroli głuchego owsa, chwastów szerokolistnych i niepożądanych roślin trawiastych, zwłaszcza paluszniaka krwawego, w obecności takich roślin zbożowych jak: jęczmień, pszenica i ryż. Jeszcze bardziej zaskakujący jest fakt, że wymienione związki wykazują czynność chwastobójczą także przed wschodami.

Szereg soli pirazoliowych o wzorze 1 wykazuje dużą rozpuszczalność w wodzie, a tym samym nadaje się do wytwarzania koncentratów wodnych. Do zalecanych soli należą metylosiarczany, wodorosiarczany, siarczany, chlorki i bromki. W praktyce koncentraty wodne można stosować bezpośrednio, jako ciecz opryskową, na ulistnienie niepożądanych chwastów szerokolistnych i roślin trawiastych.

Koncentraty można także rozcieńczać wodą i stosować jako rozcieńczone wodne ciecz opryskowe na wymienione niepożądane rośliny.

Koncentraty rozpuszczalne w wodzie przygotowuje się przez rozpuszczenie 15–55% związku w 85–5% rozpuszczalnika mieszającego się z wodą, takiego jak sama woda lub inny polarny rozpuszczalnik mieszający się z wodą, np. 2-metoksyetanol, metanol, glikol propylenowy, glikol dwuetylenowy, eter jednoetylowy glikolu dwuetylenowego, formamid i dwumetyloformamid. Przygotowanie materiału polega na wleciu określonej ilości mieszającego się z wodą koncentratu do zbiornika opryskowego, po czym mieszaninę stosuje się jako taką, albo dodaje się jeszcze odpowiedni rozpuszczalnik, taki jak dalsza ilość wody, lub jeden z wyżej wymienionych rozpuszczalników polarnych.

Skuteczność środka we wszystkich wyżej wymienionych postaciach, tj. stosowanego jako ciecz opryskową, można nadspodziewanie polepszyć przez dodanie środka powierzchniowo-czynnego albo mieszaniny środków powierzchniowo-czynnych, przy czym do tego celu można wykorzystać konwensjonalne anionowe, kationowe i anionowoniejonowe środki powierzchniowo-czynne.

Do niejonowych środków powierzchniowo-czynnych należą etery alkilopolioksyetylenowe, jednolaurynian polioksyetyleno-sorbitanowy, jednooleinian polioksyetyleno-sorbitanowy, etery alkiloarylopoliglikolowe, etoksyłany alkilofenolowe, etery trójmetylononylopolietylenowe, kondensaty tlenu etylenu z alkilofenolami, oktylofenoksyetanol, etery nonylofenylopolietylenoglikolowe, kondensaty polioksyetylenów, polioksypropylenów, alifatycznych polieterów, alifatycznych poliestrów, glikoli alkiloarylopolioksyetylenowych i tym podobne.

Do anionowych środków powierzchniowo-czynnych należy dodecylbenzenosulfonian sodowy oraz sól sodowa estru dwuoktylowego kwasu sulfobursztynowego.

Do odpowiednich kationowych środków powierzchniowo-czynnych należy chlorek dwumetyloamoniowy, azotan stearamidopropylodwumetylo-beta-hydroksy-etyloamoniowy i tym podobne.

Wymienione środki powierzchniowo-czynne wprowadza się do naczynia opryskowego przeważnie w ilości 0,1–5% objętościowych, uzyskując

w ten sposób dobre nawilżanie roztworu opryskowego na liściach roślin.

Koncentraty chwastobójcze zawierające środki powierzchniowo-czynne wytwarza się przeważnie jako wodne ciecz opryskowe zawierające w przybliżeniu 30% wagowych odpowiedniej soli pirazoliowej, około 25–50% wagowych wody oraz jako resztę wymienioną postać (25–45% wagowych) wybranego środka powierzchniowo-czynnego. Do środków powierzchniowo-czynnych szczególnie użytecznych przy wytwarzaniu koncentratów należy kondensat tlenu etylenu i aktylofenolu, etanolowy roztwór etyksylanu alkilofenolowego, kondensat eteru poliglikolowego otrzymany z tlenu etylenu oraz eter alkiloarylopoliglikolowy. Do innych postaci, środka według wynalazku należą pyły, koncentraty pyliste oraz proszki zwilżalne.

Pyły wytwarza się w ogólności przez zmielenie razem 1–25% wagowych środka czynnego i około 99–75% wagowych stałego środka rozcieńczającego, takiego jak kaolin atapulgic, talk, pumeks, ziemia okrzemkowa, ziemia folarska, mączka drzewna i tym podobne.

Koncentraty pyliste wytwarza się w podobny sposób, z tym, że około 25–95% wagowych substancji czynnej miele się z około 75–5% wagowymi rozcieńczalnikami.

Proszki zwilżone wytwarza się w taki sam sposób jak koncentraty pyliste, z tym, że do mieszaniny dodaje się około 1–5% wagowych środka dyspergującego, takiego jak sól wapniowa polimericznego kwasu alkiloarylosulfonowego, lignosulfonian sodowy lub sól sodowa skondensowanego kwasu naftalenosulfonowego, oraz 1–5% wagowych środka powierzchniowo-czynnego, takiego jak olej roślinny modyfikowany tlenkiem etylenu, alkilofenoksy-polioksyetylenoetanol oraz alkilonaftalenosulfonian sodowy.

W praktyce proszek zwilżony dysperguje się w wodzie i stosuje jako ciecz opryskową na ulistnienie niepożądanych roślin. Stosowane dawki powinny wynosić około 0,25–10,2 kg/ha soli pirazoliowej. Jakkolwiek dawka 0,51–5,1 kg/ha jest w ogólności wystarczająca do likwidacji niepożądanych chwastów szerokolistnych oraz niepożądanych roślin trawiastych, to należy mieć na uwadze, że można stosować dawki przekraczające 10,2 i sięgające 20,1 kg/ha. Takie podwyższone dawki należy oczywiście stosować na takich powierzchniach, jak pobocza torów kolejowych, pod liniami wysokiego napięcia oraz wzdłuż żywopłotów ograniczających posiadłości i pola.

Prekursory dwuketonowe stosowane przy syntezie soli pirazoliowych o wzorze 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , m i X mają wyżej podane znaczenie, otrzymuje się przez reakcję metyloketonu R_2COCH_3 i estru alkilowego kwasu karboksylowego $C_2H_5-OCO-R_4$, a zwłaszcza estru metylowego lub etylowego, w obecności wodorku metalu alkalicznego, a zwłaszcza wodorku sodowego i aprotonowego rozpuszczalnika organicznego, takiego jak dwumetylosulfotlenek, dwumetyloformamid, ksylen, toluen, benzen i tym podobne. Reakcję prowadzi się korzystnie w temp. 0–40°C, a zwłaszcza w temp.

0–25°C. W wyniku otrzymuje się β -dwuketon odpowiadający stosowanym reagentom.

Metyloketon i ester kwasu karboksylowego reagują w stosunkach równomolowych, chociaż w ogólności korzystnie jest stosować nieznaczny nadmiar, np. do 10% estru kwasu karboksylowego w mieszaninie reakcyjnej. Reakcję przedstawia schemat 1, na którym w występujących tam wzorach R_1 i R_4 mają wyżej podane znaczenia.

Sposób wytwarzania substancji czynnej polega na kondensacji dwuketonu o wzorze 4 z hydrazyną lub alkiolahydrazyną o 1–4 atomach węgla z utworzeniem odpowiedniego 3,5-dwupodstawionego pirazolu, a następnie alkiłowaniu pirazolu z utworzeniem żądanej soli pirazoliowej o wzorze 1.

Obydwie reakcje przedstawia schemat 2, na którym w występujących tam wzorach R oznacza atom wodoru lub grupę alkiłową o 1–4 atomach węgla, a R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , m i X mają wyżej podane znaczenia. Symbol wskazuje na alternatywny sposób przyłączania podstawnika R. Przez użyty termin „chlorowiec” należy rozumieć fluor, chlor, jod lub brom, a zwłaszcza fluor, chlor i brom.

Przez terminy grupa alkiłowa i alkoksylowa należy rozumieć prostolaniczne i rozgałęzione grupy alkiłowe i alkoksylowe, z prostolanicznymi i rozgałęzionymi grupami chlorowcoalkilowymi i karboalkoksylowymi włącznie.

Do odpowiednich anionów wykorzystywanych w omówionym wyżej sposobie należą halogenki, takie jak chlorek, bromek lub jodek, siarczan, wodorosiarczan, metylosiarczan, benzenosulfonian, nadchloran, benzenosulfonian podstawiony alkoksylem o 1–4 atomach węgla, benzenosulfonian podstawiony alkiem o 1–4 atomach węgla, a zwłaszcza p-toluenosulfonian, fosforan, alkenosulfonian o 1–4 atomach węgla oraz grupy o wzorach 5 i 6, w których R_5 oznacza atom chlorowca grupę metylową, chlorowo-metylową lub dwuchlorowcometylową, R_6 , R_7 oznaczają atom chlorowca, R_8 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a R_9 oznacza atom chloru lub grupę metylową.

Dwuketon i hydrazyna reagują w ilościach równomolowych. Korzystnie jest jednak użyć nieznacznego nadmiaru, do około 10%, któregośkolwiek z reagentów. Reakcję prowadzi się zwykle w obecności rozpuszczalnika protonowego lub aprotowego, w temp. 70–150°C, a zwłaszcza w temp. 80–120°C, przy czym korzystnie jest stosować rozpuszczalniki protonowe, takie jak niższe alkohole, np. metanol, etanol, n-propanol, izopropanol, n-butanol, izobutanol. Do odpowiednich rozpuszczalników aprotowych należy ksylen, toluen, benzen, dwumetylosulfotlenek, dwumetyloformamid oraz pirydyna.

Wprowadzenie katalizatora kwasowego, takiego jak kwas p-toluenosulfonowy, zwiększa szybkość reakcji kondensacji-cyklizacji i może być wykorzystane do reakcji przebiegających zbyt wolno.

Jeśli do początkowej kondensacji dwuketonu wykorzystuje się hydrazynę, to alkiłowanie otrzymanego pirazolu korzystnie jest prowadzić przy pomocy znanego środka alkiłującego, zwłaszcza w obecności środka wiążącego kwas, takiego jak wodorotlenek metalu alkalicznego, alkoholanu metalu

alkalicznego lub trzeciorzędowej aminy. Do zalecanych środków wiążących kwasy należy wodorotlenek sodowy lub potasowy, metanolan, etanolan, propanolan, lub III-rz.-butanolan sodowy lub potasowy, trójetyloamina, trójmetyloamina oraz pirydyna.

Alkiłowanie pirazolu korzystnie jest prowadzić w obecności rozpuszczalnika, w temp. 50–200°C, a zwłaszcza w temp. 90–120°C. Do zalecanych rozpuszczalników należą węglowodory aromatyczne, takie jak toluen, ksylen, chlorobenzen, ketony o 4–7 atomach węgla, takie jak metyloizobutyloketon i metylobutyloketon, alkohole o 2–5 atomach węgla, bipolarne rozpuszczalniki aprotowe, takie jak dwumetylosulfotlenek, dwumetyloformamid, acetonitryl, nitrobenzen, N,N-dwumetyloacetamid, oraz etery cykliczne, takie jak dioksan, i czterowodorofuran.

Do odpowiednich środków alkiłujących należą halogenki alkiłowe, siarczany dwualkiłowe, fosforany alkiłowe, wodorosiarczany alkiłowe oraz toluenosulfoniany alkiłowe, przy czym w środkach tych grupy alkiłowe zawierają 1–4 atomy węgla. Do zalecanych reagentów alkiłujących należą halogenki alkiłowe, takie jak chlorek, bromek metylu, etylu, n-propylu, izopropylu, n-butyłu, izobutyłu i III-rz.-butylu, siarczany dwualkiłowe, wodorosiarczany alkiłowe oraz toluenosulfoniany.

Przy reakcji 3,5-dwupodstawionych pirazoli z równomolowymi ilościami środka alkiłującego korzystnie jest stosować nadmiar odczynnika alkiłującego. Zaleca się, aby stosunki molowe odczynnika alkiłującego do pirazolu zawierały się w granicach od 1:1 do 1,5:1. W przypadku stosowania hydrazyny konieczne jest oczywiście użycie podwójnej ilości środka alkiłującego.

W reakcjach alkiłowania często stwierdza się, że po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej wydziela się sól pirazoliowa w postaci stałej lub oleju, którą można oczyścić przez oddzielenie od warstwy organicznej. W pewnych przypadkach, w szczególności gdy R_5 i R_6 są silnie lipofilowe (np. związki 3,5-dwucykloheksylowe, 3-cykloheksylo-5-fenylowe i 3-dodecylo-5-fenylowe), wydzielenie soli pirazoliowej z fazy organicznej może jednak okazać się niezbyt łatwe. W takich przypadkach produkt można otrzymać przez odparowanie rozpuszczalnika, rozpuszczenie pozostałości w chloroformie, przemycie wodą warstwy chloroformowej i odparowanie chloroformu, uzyskując sól pirazoliową jako pozostałość.

Korzystając z toluenosulfonianów lub metylosiarczanów jako środka alkiłującego otrzymuje się często materiały zanieczyszczone lub higroskopijne wskutek domieszek anionów, takich jak HSO_4^- lub SO_4^{2-} . W takich przypadkach sól mieszaną oczyszcza się przepuszczając wodny roztwór tej mieszaniny przez kolumnę wypełnioną wymiennikiem anionowym. W innym sposobie, wodny roztwór soli mieszanych można przeprowadzić w jodki wykorzystując do tego celu nasycony wodny roztwór jodku potasowego lub sodowego. W tym ostatnim przypadku otrzymuje się jodek stosunkowo trudno rozpuszczalny w wodzie. Nadchlorany otrzymuje się przez dodanie rozcieńczonego wodnego roztwo-

ru kwasu nadchlorowego lub wodnego roztworu soli pirazoliowej. W wyniku uzyskuje się nierozpuszczalny w wodzie nadchloran. Czyste sole pirazoliowe, np. metylosiarczany, wodorosiarczany, siarczany lub chlorki, można przeprowadzić przy pomocy wyżej wspomnianej wymiany anionowej w nowe sole pirazoliowe, albo jak opisano wyżej w jodki i nadchlorany. Halogenki pirazoliowe otrzymuje się w wyżej opisany sposób, z tym, że reakcję prowadzi się w zatopionym naczyniu albo bombie z wykładziną szklaną w temperaturze około 100°C.

Niżej podane przykłady ilustrują wynalazek. Jeśli nie podano inaczej, wszystkie części i procenty są częściami i procentami wagowymi, przy czym przykłady od I—VI ilustrują sposób wytwarzania substancji czynnej, a przykłady od VII dotyczą działania środka według wynalazku.

Przykład I. Wytwarzanie 1,3-dwucykloheksylo-1,3-propanodionu.

Wodorek sodowy (39,5 g o stężeniu 54%, 0,889 mola) umieszczony w odpowiedniej kolbie zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę, rurkę ze środkiem suszącym, wkraplacz i termometr — chłodzi się na łaźni lodowej do temperatury 18°C, a następnie dodaje powoli 700 mililitrów sulfotlenku dwumetylowego suszonego nad sitami molekularnymi nr 4a. Po zakończeniu dodawania sulfotlenku całość miesza się przez 0,5 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie odnawia łaźnię lodową i wkrapla mieszaninę estru etylowego kwasu cykloheksanokarboksylowego (138,8 g, 0,889 mola) i ketonu cykloheksylometylowego (101,9 g, 0,80 mola).

Nie obserwuje się wydzielania ciepła, natomiast mieszanina reakcyjna staje się jaśniejsza i wydzielają się pęcherzyki gazu. Po zakończeniu dodawania usuwa się łaźnię wodną, po czym mieszaninę reakcyjną miesza się przez noc w temperaturze pokojowej.

Otrzymaną gęstą mieszaninę reakcyjną o ciemnym, płowo-żółtym zabarwieniu wylewa się na lód (8 litrów) zawierający kwas fosforowy (50 ml), a następnie ekstrahuje eterem. Wyciąg eterowy przemycywa się wodą, suszy i odparowuje pod próżnią uzyskując złocisto-żółty olej (204 g) o silnym zapachu estrowym. Jeśli trzeba, produkt można oczyścić zwykłymi sposobami przez reakcję z kompleksem miedziowym. W czystej postaci produkt tworzy białe kryształy o temperaturze topnienia 50—52°C.

Analiza dla $C_{15}H_{24}O_2$:

Obliczono: C, 76,22; H, 10,24

Znaleziono: C, 76,20; H, 10,03.

Inne β-dwuketony można otrzymać z estrów i ketonów zawierających R_3 i R_4 o wyżej podanych znaczeniach. W literaturze podano, że 1-cyklopropylo-3-fenylpropanodion-1,3 otrzymuje się jako ciało stałe o temperaturze topnienia 36—37°C z benzoenu etylu i cyklopropylometyloketonu w obecności amidku sodowego. Obecnie ustalono, że ten sam związek o temperaturze topnienia 38—40°C można otrzymać z cyklopropanokarboksylanu etylu, acetofenonu i wodoru sodowego. W podobny sposób otrzymano całą serię 1-alkilo-3-fenylpropanodionów-1,3 z estrów etylowych kwasów karboksy-

lowych i acetofenonu w obecności amidku sodowego. W poniższej tabelicy 1 podano różne zestawy R_3 i R_4 dla schematu 1, odpowiadające różnym przykładom charakterystycznym.

Tabela 1

R_3	R_4	Temperatura topnienia	Postać
Wzór 13	wzór 14	38—40	kremowe kryształy
Wzór 13	n-C ₅ H ₁₁	olej	bezbarwny olej krzepnący w temp. 0°C
Wzór 13	n-C ₁₁ H ₂₃	49—50	białe woskowate ciało stałe
Wzór 13	wzór 15	48,5—50	białe ciało stałe
Wzór 13	wzór 16	temperatura wrzenia 155—160° (0,5 mm)	bezbarwny olej
Wzór 13	wzór 17	olej	bezbarwny olej
Wzór 13	wzór 18	49,5—51	długie, jasno-żółte igły
Wzór 13	wzór 15	olej	pomarańczowy olej

Do innych propanodionów, które można otrzymać w powyższy sposób stosując odpowiednie estry kwasów karboksylowych i podstawione metyloketony, należy:

1,3-dwucykloheksenylopropanodion-1,3,
 1,3-dwucyklopentylopropanodion-1,3,
 1,3-dwucykloheksylopropanodion-1,3,
 1-fenyl-3-n-pentylopropanodion-1,3,
 1-fenyl-3-cykloheptylopropanodion-1,3,
 1-fenyl-3-undecylopropanodion-1,3,
 1,3-dwubenzylpropanodion-1,3,
 1-benzyl-3-cykloheksylopropanodion-1,3,
 1-(1-metylocykloheksylo)-3-fenylpropanodion-1,3,
 1-(2-metylocykloheksylo)-3-fenylpropanodion-1,3,
 1,3-dwu-III rz.-butylopropanodion-1,3,
 1-cykloheksylo-3-(m-tolilo)propanodion-1,3,
 1-cykloheksylo-3-(o-fluorofenilo)propanodion-1,3,
 1-(p-chlorofenilo)-3-cyklopentylopropanodion-1,3,
 1-(p-bromofenilo)-3-cykloheksylopropanodion-1,3,
 1-benzyl-3-(p-metylotiobenzyl)propanodion-1,3,
 1-cykloheksylo-3-(p-cyjanofenilo)propanodion-1,3,
 1-cykloheksylo-3-(m-trójjfluorometylofenilo)propanodion-1,3,
 1-p-anizylo-3-n-heksylopropanodion-1,3,
 1-cykloheksylometylo-3-fenylpropanodion-1,3,
 1,3-dwucyklopropylometylopropanodion-1,3,

1,3-dwucyklopropylopropanodion-1,3,
 1-cykloheksylo-3-etylopropanodion-1,3,
 1-cyklopentylo-3-fenylpropanodion-1,3,
 1,3-dwucykloheksylometylopropanodion-1,3,
 1-cykloheksylo-3-(p-metylosulfonylofenylo)propanodion-1,3,
 1-(2-karboksyfenylo)-3-cykloheksylopropanodion-1,3 w postaci soli dwusodowej,
 1-(2-karboksyfenylo)-3-cyklopentylopropanodion w postaci soli dwusodowej oraz
 1-benzyl-3-(2-karboksyfenylo)propanodion-1,3 w postaci soli dwusodowej.

Przykład II. Otrzymywanie 3-cyklopropylo-1-metylo-5-fenylpirazolu i 5-cyklopropylo-1-metylo-3-fenylpirazolu.

1-cyklopropylo-3-fenylpropanodion-1,3 (37,6 g, 0,2 mola) oraz 2-propanol (250 ml) ogrzewa się do wrzenia, a następnie wkrapla metylohydrazynę (10,2 g, 0,22 mola) i całość ogrzewa pod chłodnicą zwrotną aż do zakończenia reakcji (2,5 godziny).

Z kolei roztwór filtruje się i odparowuje pod próżnią uzyskując żółty olej (39,2 g, wydajność 99%). Zbadanie produktu drogą chromatografii cienkowarstwowej na płytkach pokrytych żelom krzemionkowym wykazuje obecność zanieczyszczeń, wobec czego produkt chromatografuje się na żelu krzemionkowym przy pomocy chloroformu uzyskując biały, mętny olej. Izomery można wykorzystać w postaci mieszaniny, albo można je rozdzielić znanymi sposobami, np. przez krystalizację frakcyjną.

Analiza dla $C_{19}H_{14}N_2$:

Obliczono: C, 77,68; H, 7,26; N, 13,52

Znaleziono: C, 77,92; H, 7,3; N, 13,56.

Sposobem podanym w tym przykładzie otrzymuje się pirazole o wzorze 7, stosując odpowiedni propanodion-1,3 zamiast 1-cyklopropylo-3-fenylpropanodionu-1,3, przy czym symbol ~ wskazuje na alternatywne przyłączenie grupy metylowej. Wyniki procesu zestawiono niżej w tablicy 2.

Tablica 2

R_4	R_3	temperatura topnienia	Postać	Sposób oczyszczania
1	2	3	4	5
wzór 19	wzór 13	olej	żółty olej	chromatografia na żelu krzemionkowym przy pomocy $CHCl_3$
$n-C_5H_{11}$	wzór 13	olej	bezbarwny olej	destylacja, a następnie chromatografia na tlenku glinowym przy pomocy $CHCl_3$
wzór 20	wzór 13	olej	żółty olej	poprzez chlorowodorek
wzór 21	wzór 15	47	białe ciało stałe	krystalizacja z n-pentanu
$(CH_3)_3C-$	wzór 13	olej	żółto-pomarańczowy olej	filtrowanie z alkoholem izopropylowym przez obojętny tlenek glinowy
$n-C_{11}H_{23}$	wzór 13	olej	żółty olej	krystalizacja niskotemperaturowa z heksanu
wzór 22	wzór 13	78—80		krystalizacja niskotemperaturowa z heksanu
wzór 15	wzór 13	olej	żółty olej	krystalizacja niskotemperaturowa z heksanu
$n-C_5H_{11}$	wzór 13	olej	żółty olej	krystalizacja niskotemperaturowa z heksanu
wzór 15	wzór 15	47°		krystalizacja niskotemperaturowa z heksanu
wzór 14	wzór 13	olej	żółty olej	krystalizacja niskotemperaturowa z heksanu
$n-C_{11}H_{23}$	wzór 13	olej	żółty olej	krystalizacja niskotemperaturowa z heksanu

Do innych pirazoli, które można otrzymać według powyższego sposobu, stosując odpowiednie propandiony-1,3, należy:

3,5-dwucykloheksenylo-1-metylopirazol,
3,5-dwubenzyl-1-metylopirazol,
3,5-dwu-IIIr.-butylo-1-metylopirazol,
3,5-dwu-cyklopropylo-1-metylopirazol,
3-benzyl-5-cykloheksenylo-1-(oraz 2)-metylopirazol,
1- oraz 2-metylo-3-(1-metylocykloheksylo)-5-fenylopirazol,
1- oraz 2-metylo-3-(2-metylocykloheksylo)-5-fenylopirazol,
3-cykloheksylo-1-(oraz 2)-metylo-5-(m-tolilo)-pirazol,
3-cykloheksylo-5-(o-fluorofenylo)-1-(oraz 2)-metylopirazol,
3-p-chlorofenylo-5-cyklopentylo-1-(oraz 2)-metylopirazol,
3-(p-bromofenylo)-5-cykloheksylo-1-(oraz 2)-metylopirazol,
3-benzyl-1-(oraz 2)-metylo-5-(p-metylotiobenzyl)pirazol,
3,5-(p,p-dwuchlorobenzyl)-1-metylopirazol,
3-cykloheksylo-5-(p-cyjanofenylo)-1-(oraz 2)-metylopirazol,
3-cykloheksylo-1-(oraz 2)-metylo-5-(m-trójfliurometylofenylo)pirazol,
3-(p-anizolo)-5-n-heksylo-1-(oraz 2)-metylopirazol,
3-cykloheksylometylo-1-(oraz 2)-metylo-5-fenylopirazol,
3,5-dwucykloheksylometylo-1-metylopirazol,
3-cykloheksylo-5-etylo-1-(oraz 2)-metylopirazol oraz 3-cyjanopentylometylo-1-(oraz 2)-metylo-5-fenylopirazol.

Jeśli ponadto stosuje się hydrazyny inne niż metylohydrazyna, to otrzymuje się:

3,5-dwucykloheksylo-1-etylopirazol,
1-IIIr.-butylo-3,5-dwucykloheksylpirazol,
3-(2-karbometoksyfenylo)-5-cykloheksylo-1-(oraz 2)-metylopirazol,
3-(2-karbometoksyfenylo)-5-cyklopentylo-1-(oraz 2)-metylopirazol,
3-(2-karboksyfenylo)-5-cykloheksylo-1-(oraz 2)-metylopirazol,
3-benzyl-5-(2-karboksyfenylo)-1-(oraz 2)-metylopirazol oraz
3-(2-karbometoksyfenylo)-5-cykloheksenylo-1-(oraz 2)-metylopirazol.

Przykład III. Otrzymywanie metylosiarczanu 3-cykloheksylo-1,2-dwumetylo-fenylopirazoliowego.

1-metylo-3/5/-cykloheksylo-5/3/-fenylopirazol (8,0 g, 0,033 mola) rozpuszcza się w suchym toluenie w odpowiednim naczyniu reakcyjnym i ogrzewa do temperatury około 65°C. Następnie dodaje się 4,5 g (0,035 mola) siarczanu dwumetylu i doprowadza mieszaninę reakcyjną do wrzenia. Chromatografia cienkowarstwowa po upływie 1,5 godziny przy pomocy benzenu wykazuje obecność małej ilości pirazolu. Po upływie dwóch godzin mieszanina reakcyjna zaczyna ciemnieć i wtedy przerywa się ogrzewanie. Po ochłodzeniu tworzy się biały osad, który odsącza się i przemywa suchym toluenem.

Uzyskane lepkie, białe ciało stałe suszy się pod

próżnią w temperaturze pokojowej otrzymując w wyniku kruchą substancję. Wtedy dodaje się heksanu, substancję kruszy się i oddziela przez filtrację. Ostatecznie otrzymuje się 6,3 g (50% wydajności) substancji o temperaturze topnienia 48—51°C, która na powietrzu staje się lepka (higroskopijna).

Analiza dla $C_{18}H_{26}N_2SO_4 \cdot H_2O$:

Obliczono: C, 56,24; H, 7,34; N, 7,29

10 Znaleziono: C, 56,91; H, 7,33; N, 7,12.

Przykład IV. Otrzymywanie metylosiarczanu 5-cyklopropylo-1,2-dwumetylo-3-fenylopirazoliowego. Mieszaninę 3-cyklopropylo-1-metylo-5-fenylopirazolu i 5-cyklopropylo-1-metylo-3-fenylopirazolu (33,1 g, 0,167 mola) oraz suchego toluenu (250 ml) ogrzewa się do wrzenia i usuwa około 25 ml rozpuszczalnika przy pomocy nasadki Deana Starka. Z kolei roztwór chłodzi się i dodaje 18 ml (0,193 mola) siarczanu dwumetylu i całość utrzymuje w temperaturze 100°C przez 2,5 godziny. W wyniku reakcji tworzy się żółto-brązowy olej, który po oziębieniu zestala się. Po oddzieleniu przez filtrację i wysuszeniu pod próżnią otrzymuje się 49,5 g (wydajność 91,5%) kremowej substancji o temperaturze topnienia 163—170°C.

Analiza dla $C_{15}H_{20}N_2SO_4$:

Obliczono: C, 55,54; H, 6,22; N, 8,64; S, 9,89

Znaleziono: C, 55,27; H, 6,23; N, 9,48; S, 9,99.

30 Stosując powyższe postępowanie i zastępując 3-cyklopropylo-1-metylo-5-fenylopirazol przez odpowiedni 1-metylopirazol otrzymuje się związki zestawione w tablicy 3 o wzorze ogólnym 8.

Tablica 3

R_4	temperatura topnienia	postać
wzór 16	157	brudno-białe kryształy
$n-C_8H_{11}$	olej	gęsty, brązowy olej

45 Stosując postępowanie jak w przykładzie IV można ponadto otrzymać takie związki pirazoliowe jak:

metylosiarczan 3-cykloheksylo-1,2-dwumetylo-5-(m-tolilo)pirazoliowy,
50 metylosiarczan 3-cykloheksylo-1,2-dwumetylo-5-(o-fluorofenylo)pirazoliowy,
metylosiarczan 3-(p-bromofenylo)-5-cykloheksylo-1,2-dwumetylopirazoliowy,
metylosiarczan 3,5-(p,p-dwuchlorobenzyl)-1,2-dwumetylopirazoliowy,
55 metylosiarczan 3-cykloheksylo-1,2-dwumetylo-5-(m-trójfliurometylofenylo)pirazoliowy,
metylosiarczan 3-(p-anizylo)-1,2-dwumetylo-5-n-heksylpirazoliowy,
60 metylosiarczan 3-cykloheksylo-1,2-dwumetylo-5-etylopirazoliowy,
metylosiarczan 3,5-dwucykloheksylo-1-etylo-2-metylopirazoliowy,
metylosiarczan 3-(2-karbometoksyfenylo)-5-cykloheksylo-1,2-dwumetylopirazoliowy oraz

metrylosiarczan 3-(2-karbometoksyfenylo)-5-cyklopentylo-1,2-dwumetylopirazoliowy.

Stosując powyższy sposób niektóre pirazole w reakcji z siarczanem dwumetylu dają produkty, które są mieszaniną metylosiarczanu i wodorosiarczanu. W takich przypadkach produkty przeprowadza się całkowicie w jodki i/lub nadchlorany przez rozpuszczenie ich w wodzie i potraktowanie nasyconym roztworem jodku potasowego (lub sodowego) albo rozcieńczonym kwasem nadchlorowym. Jeśli zatem stosuje się np. związek o wzorze 9, w którym R_4 oznacza undecyl, III-rz.-butyl lub cykloheptyl, albo związek o wzorze 10, to w przypadku grupy undecylowej i cykloheptylowej, po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej nie wydziela się mieszanina metylosiarczanu i wodorosiarczanu. W takich przypadkach mieszaninę reakcyjną odparowuje się pod próżnią, a pozostałość rozpuszcza w wodzie i wykorzystuje do otrzymania jodku i/lub nadchloranu bez jakiegokolwiek ekstrakcji rozpuszczalnikami.

Przykład V. Otrzymywanie nadchloranu 5-cyklopropylo-1,2-dwumetylo-3-fenylopirazoliowego. Wodny roztwór (500 ml) zawierający 10 g metylosiarczanu 5-cyklopropylo-1,2-dwumetylo-3-fenylopirazoliowego ekstrahuje się eterem, po czym oddziela się warstwę wodną, którą traktuje się rozcieńczonym kwasem nadchlorowym (10 ml) i miesza przez 1 godzinę. Wytrącony osad oddziela się przez filtrację i suszy uzyskując 6,1 g (wydajność 60%) kremowo zabarwionej substancji o temperaturze topnienia 160–161°C.

Analiza dla $C_{14}H_{17}ClN_2O_4$:

Obliczono: C, 53,75; H, 5,48; N, 8,96; Cl, 11,34.

Znaleziono: C, 54,0; H, 5,40; N, 8,90; Cl, 11,48.

Jak widać z tabeli 4, sposobem opisanym w przykładzie V, stosując odpowiedni czysty, techniczny lub surowy 1,2-dwumetylo-3,5-podstawiony metylosiarczan pirazoliowy jako materiał wyjściowy, można otrzymać szereg nadchloranów o wzorze ogólnym 11.

Tabela 4

R_4	R_3	temperatura topnienia	Postać
wzór 16	wzór 13	75—76	brudno-białe ciało stałe
$n-C_5H_{11}$	wzór 13	102—103	brudno-białe ciało stałe
$-C(CH_3)_3$	wzór 13	142—146	kremowe ciało stałe
wzór 15	wzór 15	115—116	brudno-białe ciało stałe
wzór 22	wzór 13	118—119,5	białe ciało stałe
wzór 15	wzór 13	73—80	beżowe ciało stałe

Postępując w powyższy sposób można otrzymać: nadchloran 3,5-dwubenzyl-1,2-dwumetylopirazoliowy,

- 5 nadchloran 3-benzyl-5-cykloheksylo-1,2-dwumetylopirazoliowy,
nadchloran 1,2-dwumetylo-3-(1-metylocykloheksylo-5-fenylopirazoliowy,
nadchloran 3-benzyl-1,2-dwumetylo-5-(p-metylotiofenylo)pirazoliowy,
10 nadchloran 3-cykloheksylometylo-1,2-dwumetylo-5-fenylopirazoliowy,
nadchloran 3,5-dwucykloheksylometylo-1,2-dwumetylopirazoliowy,
nadchloran 3-benzyl-5-(2-karboksyfenylo)-1,2-dwumetylopirazoliowy,
15 nadchloran 3-benzyl-5-(2-karbometoksyfenylo)-1,2-dwumetylopirazoliowy oraz
nadchloran 3-benzyl-5-(2-karbometoksyfenylo)-1,2-dwumetylopirazoliowy.

- 20 Otrzymano ponadto nadchlorany pirazoliowe pokrewne, np. nadchloran 1-III-rz.-butylo-3,5-dwucykloheksylo-2-metylopirazoliowy.

Przykład VI. Otrzymywanie jodku 5-cyklopropylo-1,2-dwumetylo-3-fenylopirazoliowego. Roztwór 12,3 g metylosiarczanu 5-cyklopropylo-1,2-dwumetylo-3-fenylopirazoliowego w 100 ml wody ekstrahowano eterem. Po oddzieleniu warstwy wodnej traktowano ją nasyconym wodnym roztworem jodku potasowego. Po 0,5 godzinnym mieszanii odsączono wytrącony osad, który po wysuszeniu dał słomkowo-żółtą substancję (4,7 g, wydajność 36%) o temperaturze topnienia 150–152°C.

Analiza dla $C_{14}H_{17}N_2J$:

- 35 Obliczono: C, 49,42; H, 5,04; N, 8,24.

Znaleziono: C, 49,07; H, 5,06; N, 8,16.

W sposób podany w przykładzie VI, zastępując metylosiarczan 5-cyklopropylo-1,2-dwumetylo-3-fenylopirazoliowy przez odpowiedni metylosiarczan pirazoliowy, otrzymuje się jodki o ogólnym wzorze 12, z których kilka zestawiono przykładowo w tabeli 5.

Tabela 5

R_4	R_3	temperatura topnienia	postać
wzór 14	wzór 13	—	—
wzór 23	wzór 23	—	—
$n-C_{11}H_{23}$	wzór 13	74—76	płowo-żółte ciało stałe
wzór 15	wzór 15	226—227	kremowe ciało stałe

60 Do charakterystycznych związków, które otrzymuje się w powyższy sposób, należy:

- jodek 3,5-dwucykloheksenylo-1,2-dwumetylopirazoliowy,
jodek 3,5-dwu-III-rz.-butylo-1,2-dwumetylopirazoliowy,
65

jodek 3,5-dwucyklopropylometylo-1,2-dwumetylo-
pirazoliowy,
jodek 3,5-dwucyklopropylo-1,2-dwumetylopirazo-
liowy,
jodek 1,2-dwumetylo-3-(2-metylocykloheksylo)-
5-fenylopirazoliowy,
jodek 3-(p-chlorofenylo)-5-cyklopentylo-1,2-dwu-
metylopirazoliowy,
jodek 3-cykloheksylo-5-(p-cyjanofenylo)-1,2-dwu-
metylopirazoliowy,
jodek 3-cyklopentylometylo-1,2-dwumetylo-5-
fenylopirazoliowy,
jodek 3-(2-karbometoksyfenylo)-5-cykloheksenylo-
1,2-dwumetylopirazoliowy,
jodek 3-(2-karboksyfenylo)-5-cykloheksylo-1,2-
dwumetylopirazoliowy oraz
jodek 3-(2-karboksyfenylo)-5-cyklopentylo-1,2-
dwumetylopirazoliowy.

Przykład VII. Selektywną aktywność chwastobójczą środka według wynalazku, wykazuje się w następujących próbach, w których różne rośliny jedno i dwuliścieniowe traktuje się związkami zdyspergowanymi w mieszaninach acetonowo-wodnych. W próbach tych sadzonki roślin hoduje się na poletkach tymczasowych przez okres około 2 tygodni. Badane związki dysperguje się w mieszaninie równych objętości wody i acetonu, zawierającej 0,5% środka powierzchniowo-czynnego na podstawie jednolauryniapolioksyetylenowo-sorbitanowego, w ilości dostatecznej, aby uzyskać dawkę około 0,56—4,52 kg substancji czynnej na ha, przy stosowaniu na rośliny przez dyszę rozpylającą, pracującą pod ciśnieniem 28 kg/cm² przez zadany okres czasu. Po oprysku rośliny umieszcza się na ławkach szklarniowych i pielęgnuje w zwykły sposób, praktykowany w szklarniach.

Tablica 6

Budowa	kg/ha	Aktywność chwastobójcza po wschodach						FO.	WO.	MG.	RI.	WO.	VL.
		jęczmień	MU.	WH.	PI.	Ba.	CR.						
wzór 24	4,52	0	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	2
	1,13	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
	0,56	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
wzór 25	4,52	0	9	0	9	0	0	0	0	9	0	0	9
	1,13	0	9	0	9	0	0	0	0	8	0	0	1
	0,56	0	7	0	9	0	0	0	0	3	0	0	1
wzór 26	4,52	0	9	1	9	0	0	1	0	9	0	0	3
	1,13	0	7	0	9	0	0	0	0	7	0	0	0
	0,56	0	7	0	9	0	0	0	0	3	0	0	0
wzór 27	4,52	0	9	—	9	8	9	6	2	8	0	3	9
	1,13	0	9	—	9	7	8	6	0	8	0	0	2
	0,56	0	8	—	7	5	2	6	0	5	0	0	1

Tablica 7

Budowa	kg/ha	Aktywność chwastobójcza po wschodach						FO.	WO.	MG.	RI.	WO.	VL.
		jęczmień	MU.	WH.	PI.	Ba.	CR.						
wzór 28	4,52	0	8	3	7	5	8	2	0	1	0	0	9
	1,11	0	3	0	0	0	5	0	0	0	0	0	1
	0,56	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
wzór 29	4,52	0	5	1	8	1	8	1	0	1	0	0	0
	1,13	0	1	0	2	0	5	1	0	0	0	0	0
	0,56	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
wzór 30	4,52	0	6	3	5	2	3	7	1	1	0	1	9
	1,13	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	9
	0,56	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
wzór 31	4,52	0	9	7	9	5	8	9	9	8	0	9	9
	1,13	0	7	7	9	1	4	6	8	6	0	8	6
	0,56	0	6	5	7	0	4	0	5	6	0	6	5

Budowa	kg/ha	Aktywność chwastobójcza po wschodach						FO.	WO.	MG.	RI.	WO.	VL.
		jęcz- mień	MU.	WH.	PI.	Ba.	CR.						
wzór 32	4,52	0	9	7	9	0	7	7	6	9	5	7	9
	1,13	0	7	7	0	0	1	0	2	3	0	1	9
	0,56	0	5	3	0	0	0	0	0	1	0	0	9
wzór 33	4,52	0	9	5	9	5	8	7	7	9	6	6	9
	1,13	0	6	0	9	1	4	1	0	7	1	0	6
	0,56	0	3	0	7	1	4	0	0	3	0	0	5
wzór 34	4,52	0	9	2	9	2	9	3	5	2	5	5	7
	1,13	0	5	0	9	1	4	0	3	2	1	5	5
	0,56	0	3	0	7	1	4	0	1	2	0	2	3
wzór 35	4,52	0	9	2	9	2	8	7	8	1	5	8	7
	1,13	0	2	0	3	1	4	1	3	2	1	3	3
	0,56	0	2	0	1	1	4	0	1	3	0	2	3
wzór 36	4,52	2	9	0	9	2	9	1	0	1	3	0	7
	1,13	0	6	0	9	1	5	0	0	1	1	0	2
	0,56	0	6	0	8	0	5	0	0	1	0	0	1
wzór 37	4,52	0	9	1	3	2	0	2	5	5	0	7	9
	1,13	0	0	0	0	0	0	0	7	1	0	8	3
	0,56	0	0	0	0	0	0	0	7	1	0	8	3
wzór 38	4,52	0	9	—	9	7	9	8	9	7	5	9	6
	1,13	0	8	—	6	4	8	1	8	6	5	7	6
	0,56	0	7	—	0	4	7	1	7	5	5	8	1
wzór 39	4,52	0	8	0	9	0	0	3	0	9	0	0	8
	1,13	0	2	0	9	0	0	0	0	6	0	0	2
	0,56	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tablica 8

Budowa	kg/ha	aktywność chwastobójcza przed wschodami						BA	CR	FO	WO	TO	VL
		NS	LA	MU	PI	RW	MG						
wzór 40	11,3	0	9	9	9	0	5	7	8	2	0	5	0
wzór 41	11,3	0	6	9	9	9	0	8	9	8	0	0	0
wzór 42	11,3	0	0	4	8	0	4	5	8	7	4	4	7
wzór 43	11,3	2	6	4	8	5	4	7	8	7	4	0	5
wzór 44	11,3	0	0	0	0	0	0	3	1	3	3	1	0
wzór 45	11,3	0	0	4	9	0	0	0	0	0	4	0	0
wzór 46	11,3	4	0	4	4	9	0	4	8	3	9	2	9
wzór 47	11,3	0	8	3	3	2	1	4	7	2	7	4	5
wzór 48	11,3	0	0	3	8	0	0	4	8	0	4	2	1

Po upływie 5 tygodni od oprysku rośliny bada się i ocenia według niżej podanego systemu. Uzyskane dane zebrane w tablicach 6 i 7, z których jasno wynika, że środki według wynalazku wykazują wysoką skuteczność przy hamowaniu rozwoju szeregu chwastów szerokolistnych i niepożądanych roślin trawiastych.

System oceny	Procentowa różnica wzrostu w stosunku do roślin kontrolnych *)
0 — brak efektu	0
1 — możliwy efekt	1—10
2 — nieznaczny efekt	11—25
3 — efekt umiarkowany	26—40
5 — określone uszkodzenie	41—60
6 — efekt chwastobójczy	61—75
7 — dobry efekt chwastobójczy	76—90
8 — prawie zupełne zabicie	91—99
9 — zabicie zupełne	100

4 — nienormalny wzrost, to jest określone niekształcenia fizjologiczne, lecz efekt ogólny mniejszy niż dla pozycji 5 w podanej skali.

*) Oparte na wizualnym określeniu stanu, wielkości, żywotności, nienormalnym wzrostem spowodowanym chlorozą oraz ogólnym wyglądem roślin.

Skrócone nazwy roślin:

MU — gorczyca	Brassica kabera
PI — lebioda	Amaranthus retroflexus
BA — chwastnica	
jednostronna	Echinochloa crusgalli
CR — palusznik krwawy	Digitaria sanguinalis
WO — owies głuchy	Avena fatua
WH — pszenica	Triticum aestivum
MG — wilec pnący	Ipomoea purpurea
— jęczmień	Hordeum vulgare
VL — zaśláz Avicenny	Abutilon theophrasti
FO — wyczyniec	Setaria viridis
RI — ryż	Oryza sativa

Przykład VIII. Aktywność, przed wschodami, — środka według wynalazku wykazuje się w następujących próbach, w których mieszaninę równych objętości acetonu i wody, zawierającą 0,5% objętościowych środka powierzchniowo-czynnego na podstawie jednolaurynianu polioksyetylenowo-sorbitanowego oraz badany związek stanowiący substancję czynną w ilości dostatecznej, aby zapewnić dawkę 11,3 kg związku czynnego na hektar, stosuje się na doniczki z nasieniem badanych gatunków roślin.

Doniczki przygotowuje się w dniu traktowania herbicydami w ten sposób, że na dno każdej plastikowej doniczki wkłada się 100 cm³ gleby jako podstawy, na której umieszcza się nasienie powoju, pomidorów, głuchego owsa i nutsedge. Nasienie pokrywa się 50 cm³ gleby, tj. warstwą o grubości 0,95—1,27 cm. Nasienie każdego z 8 pozostałych gatunków roślin, podanych niżej, miesza się od-

dzielnie z glebą, po czym 50 cm³ takiej mieszaniny umieszcza się w doniczce. W celu wyrównania glebę w doniczkach ubija się, a następnie nawilża wstępnie wodą. Takie nawilżenie zapewnia równomierne rozmieszczenie roztworu herbicydu na powierzchni doniczki, jak również zabezpiecza nasienie chwastu przed uszkodzeniem przez aceton. Każdy z 12 gatunków chwastów znajduje się w oddzielnej doniczce. Przed stosowaniem środka chemicznego doniczki umieszcza się na poletkach o wymiarach 25,4×30,5 cm.

Tak przygotowane doniczki traktuje się 5 ml badanego roztworu, a następnie umieszcza na ławach szklarnianych. Po zastosowaniu herbicydu doniczki podlewa się i trzyma w szklarni przez 3 tygodnie. Po upływie tego czasu rejestruje się wyniki, w sposób podany niżej w tablicy 8.

Gatunki roślin wykorzystywane do oceny właściwości chwastobójczych przed wschodami

Nazwa pospolita	Skrót	Nazwa naukowa
Cibora	NS	Cyperus rotundus
Gęsia stopa	LA	Chenopodium album
Dzika gorczyca	MU	Brassica kabera
Lebioda	PI	Amaranthus retroflexus
Ambrozja	RW	Ambrosia artemisiifolia
Wilec pnący	MG	Ipomoea purpurea
Chwastnica		Echinochloa crusgalli
jednostronna	BA	
Palusznik		Digitaria sanguinalis
krwawy	CR	
Wyczyniec	FO	Setaria viridis
Owies głuchy	WO	Avena fatua
Pomidor	TO	Lycopersicon esculentum
Zaśláz Avicenny	VL	Abutilon theophrasti

System oceny stosowany w tych próbach jest taki sam, jak opisano wyżej w przykładzie VIII.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy, znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ i R₂ oznaczają grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, R₃ oznacza grupę cykloalkilometylową o 3—7 atomach węgla, cykloalkilową o 3—7 atomach węgla, metylocykloalkilową o 3—7 atomach węgla, cykloalkenylową o 3—7 atomach węgla, metylocykloalkenylową o 3—7 atomach węgla, grupę o wzorze 2 albo grupę alkilową o 2—11 atomach węgla, R₄ oznacza grupę cykloalkilometylową o 3—7 atomach węgla, cykloalkilową o 3—7 atomach węgla, metylocykloalkilową o 3—7 atomach węgla, cykloalkenylową o 3—7 atomach węgla, metylocykloalkenylową o 3—7 atomach węgla, alkilową o 2—11 atomach węgla albo grupę o wzorze 3 przy czym we wzorach 2 i 3 X, Y, Z i Z' oznaczają atom wodoru, chlorowca, grupę nitrową, metylotio, metylosulfonilową, grupę cyjanową, karboksylową, karboalkoksylową o 1—4 atomach węgla, alkilową o 1—4

atomach węgla, chlorowcoalkilową o 1—4 atomach węgla zawierającą 1—4 atomy chlorowca albo grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, X oznacza anion o łańcuchu 1—3, n jest równe 0 lub 1 a m jest liczbą całkowitą równą 1—3.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R_1 i R_2 oznaczają grupę metylową, a pozostałe podstawniki mają wyżej podane znaczenie.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 , R_4 oznaczają grupę n-pentylową, a pozostałe podstawniki mają wyżej podane znaczenie.

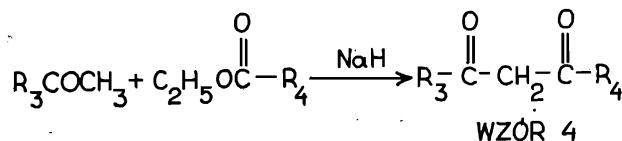
4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 , R_4 oznaczają grupę undecylową a pozostałe podstawniki mają wyżej podane znaczenie.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R_1 i R_2 oznaczają grupę metylo-

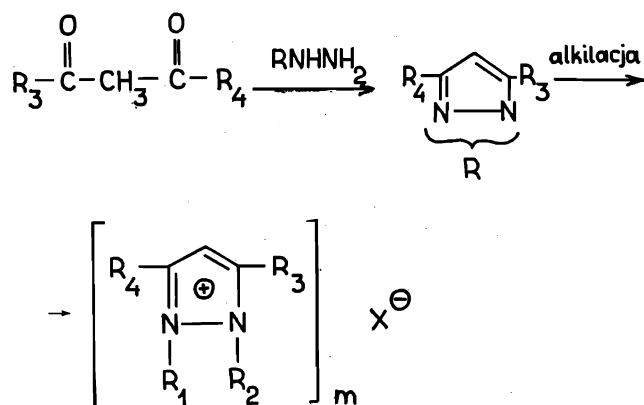
wą, a R_3 i R_4 oznaczają grupę cykloheksylową, a pozostałe podstawniki mają wyżej podane znaczenie.

6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R_1 i R_2 oznaczają grupę metylową, R_3 oznacza grupę fenyłową, R_4 oznacza grupę cykloheksylową, a pozostałe podstawniki mają wyżej podane znaczenie.

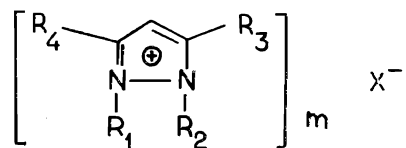
7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym X oznacza anion halogenowy, siarczanowy, wodorosiarczanowy, metylosiarczanowy, benzenosulfonianowy, nadchloranowy, benzenosulfonianowy podstawiony alkoksylem o 1—4 atomach węgla, benzenosulfonianowy podstawiony alkilem o 1—4 atomach węgla, alkanosulfonianowy o 1—4 atomach węgla oraz anion o wzorze 5 i 6, w których R_5 oznacza atom chlorowca, grupę metylową, chlorowcometylową lub dwuchlorowcometylową, R_6 i R_7 oznaczają atom chlorowca, R_8 oznacza atom wodoru lub grupę metylową a R_9 oznacza atom chloru lub grupę metylową.



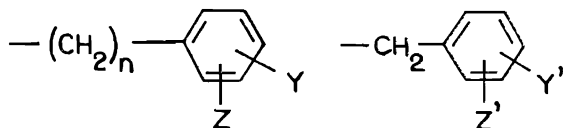
Schemat 1



Schemat 2

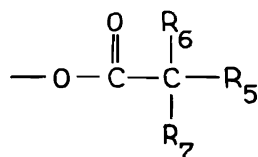


WZÓR 1

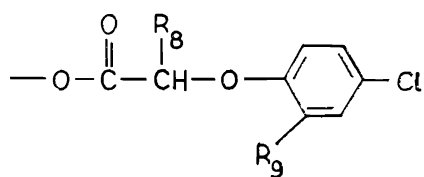


WZÓR 2

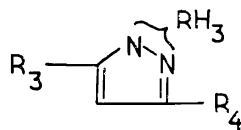
WZÓR 3



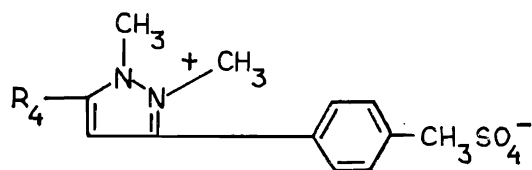
WZÓR 5



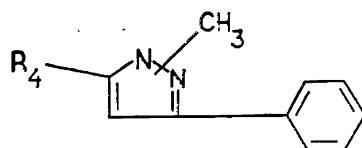
WZÓR 6



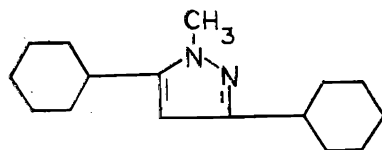
WZÓR 7



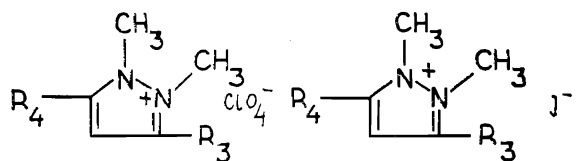
WZÓR 8



WZÓR 9



WZÓR 10



WZÓR 11

WZÓR 12



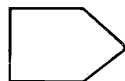
WZÓR 13



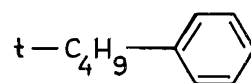
WZÓR 14



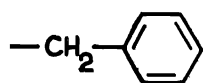
WZÓR 15



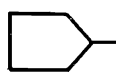
WZÓR 16



WZÓR 17



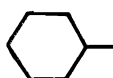
WZÓR 18



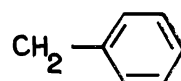
WZÓR 19



WZÓR 20



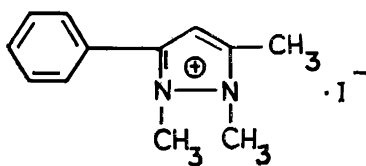
WZÓR 21



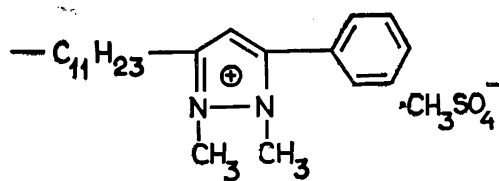
WZÓR 22



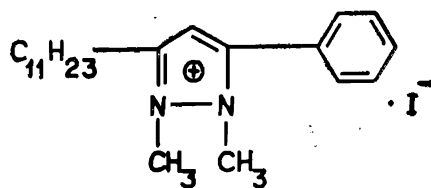
WZÓR 23



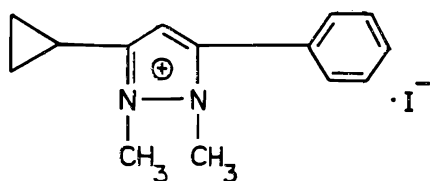
WZÓR 24



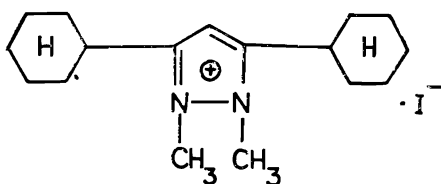
WZÓR 25



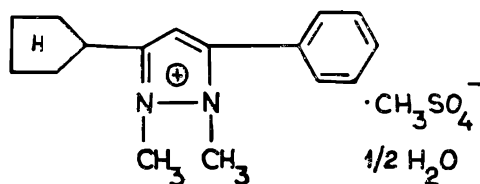
WZÓR 26



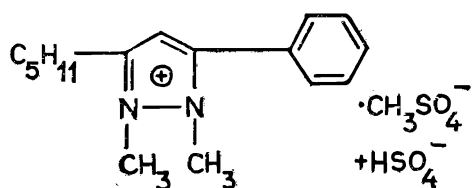
WZÓR 30



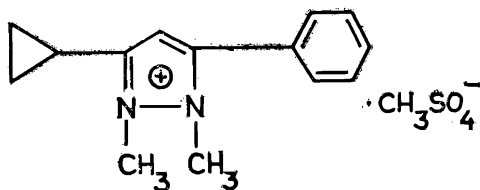
WZÓR 31



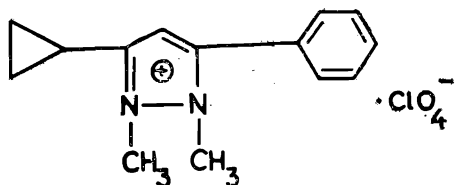
WZÓR 32



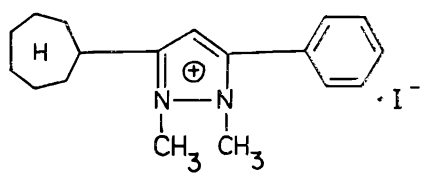
WZÓR 27



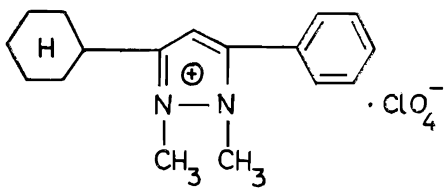
WZÓR 28



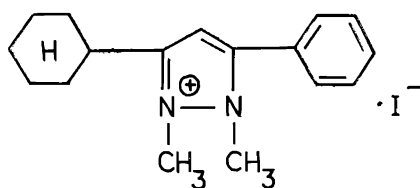
WZÓR 29



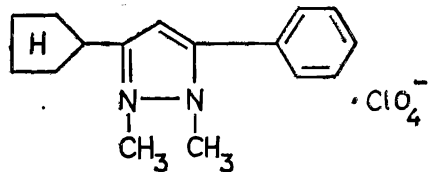
WZÓR 33



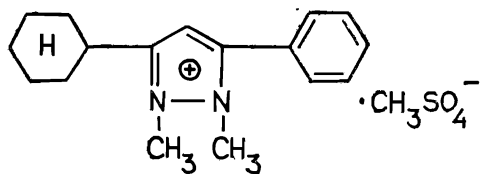
WZÓR 34



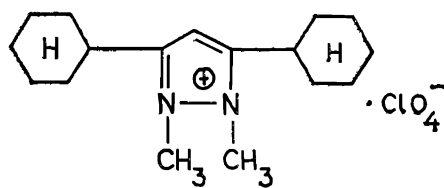
WZÓR 35



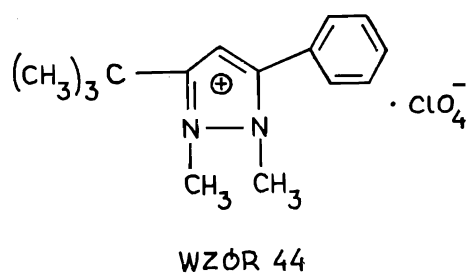
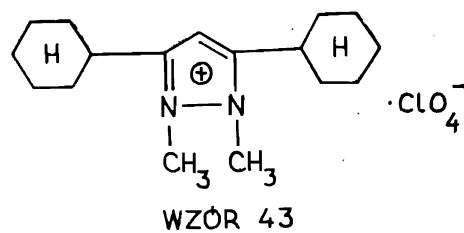
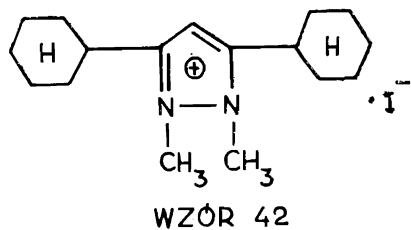
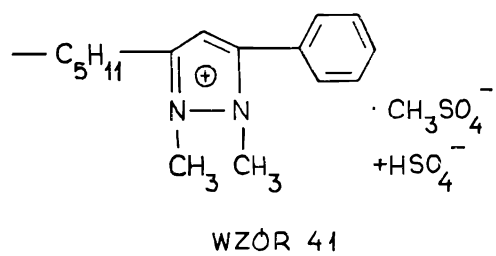
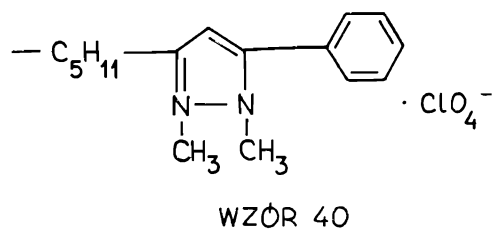
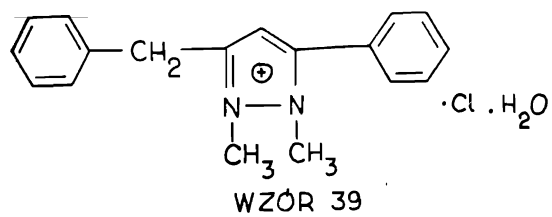
WZÓR 36

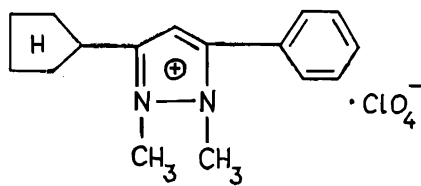


WZÓR 37

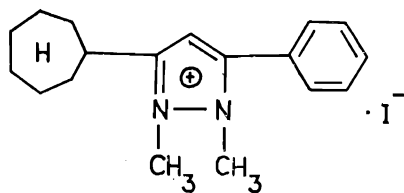


WZÓR 38

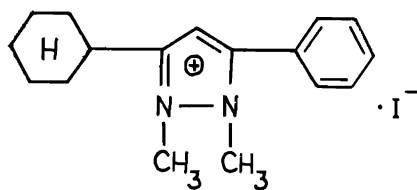




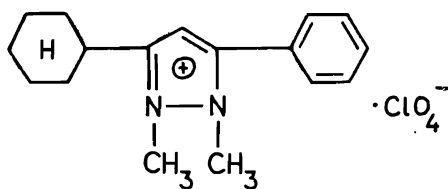
WZÓR 45



WZÓR 46



WZÓR 47



WZÓR 48