



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196245

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/56
C 07 D 231/12

(22) Přihlášeno 18 12 72

(21) (PV 8729-72)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 17 12 71
(209448) a od 13 07 72 (271424)
Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 12 82

(72) (73)
Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

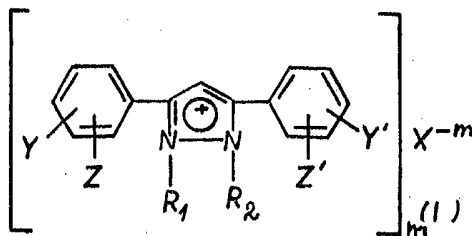
WALWORTH BRYANT LEONIDAS, PENNINGTON a
KLINGSBERG ERWIN, MOUNTAIN SIDE (Sp. st. a.)

(54) Herbicidní prostředek

1

Vynález se týká herbicidního prostředku, který jako účinnou látku obsahuje 1,2-di-alkyl-3,5-difenylpyrazoliové soli. Vynález se rovněž týká způsobu přípravy účinné látky uvedeného herbicidního prostředku.

Předmětem vynálezu je herbicidní prostředek, jehož podstata spočívá v tom, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I



ve kterém

R₁ a R₂ každý znamená alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 4,

X znamená aniont s nábojem od 1 do 3, Y, Y', Z a Z' každý nezávisle znamená člen, zvolený ze skupiny, zahrnující vodík, halogen, nitroskupinu, alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 4, ha-

2

logenalkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 4 a alkoxylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 4, a

m znamená celé číslo 1, 2 nebo 3, přičemž je tento prostředek aplikovatelný v množství s výhodou 5,6 až 33,6 g/a.

Herbicidní prostředek podle vynálezu s výhodou jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém

Y, Y', Z a Z' znamenají vodík,

R₁ a R₂ znamenají methylovou skupinu, m je rovno 1 a

X znamená člen zvolený ze skupiny, zahrnující chloridový, bromidový, jodidový, acetátový, hydroxidový, hydrogensíranový, methylsulfátový, p-toluensulfonátový, chloristanový a alkylsulfonátový amin s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylovém zbytku.

Herbicidní prostředek podle vynálezu může rovněž jako účinnou látku obsahovat:

1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazolium-p-toluensulfonát,

1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazoliummethylsulfát,

1,2-dimethyl-3-(m-chlorfenyl)-5-fenylpyrazoliummethylsulfát,

1,2-dimethyl-3-(o-methylfenyl)-5-fenylpyrazoliummethylosulfát nebo

1,2-dimethyl-3-(p-chlorfenyl)-5-fenylpyrazoliummethylosulfát.

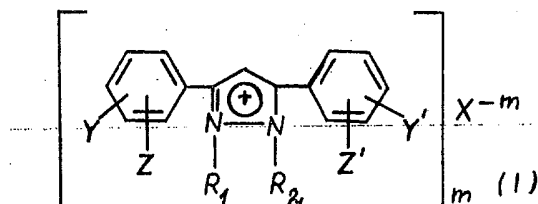
Herbicidní prostředek podle vynálezu aplikovatelný pro hubení hluchého ovsa obsahuje jako účinnou látku sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém

R₁ znamená methylovou skupinu,

R₂ znamená alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 4,

Y, Y', Z a Z' každý nezávisle znamená člen, zvolený ze skupiny, zahrnující vodík, halogen, methylovou skupinu, jakož i methoxylovou skupinu za předpokladu, že pouze jeden z fenylových kruhů je substituován v poloze para vzhledem k pyrazoliívému kruhu jiným substituentem než vodík.

Předmětem vynálezu je rovněž způsob výroby výše uvedené účinné látky obecného vzorce I



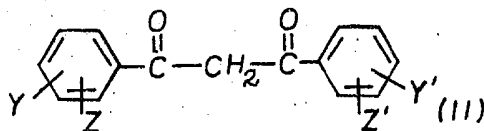
ve kterém

R₁ a R₂ nezávisle znamenají alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy,

X znamená anion s nábojem od 1 do 3,

Y, Y', Z a Z' znamenají nezávisle člen, zvolený ze skupiny, zahrnující vodík, halogen, nitroskupinu, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halogenalkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 4 a alkoxylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

m znamená celé číslo od 1 do 3, za předpokladu, že X^{m-} neznámá J⁻, ClO₄⁻ nebo Cl⁻, když Y, Z, Y' a Z' znamenají vodík a R₁ a R₂ znamenají methylovou skupinu, jehož podstata spočívá v tom, že se keton obecného vzorce II



ve kterém

Y, Y', Z a Z' mají výše uvedený význam,

uveďte v reakci se sloučeninou obecného vzorce III

RNHNH₂

(III),

ve kterém

R znamená vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, k vytvoření odpovídajícího 3,5-difenylpyrazolu, načež se v případě, že R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, působí na uvedený pyrazol ekvimolárním množstvím alkylačního činidla k vytvoření odpovídající pyrazolové soli nebo se v případě, že R znamená vodík, působí na uvedený pyrazol současně nebo následně dvěma molárními ekvivalenty jednoho nebo dvou alkylačních činidel k vytvoření odpovídající pyrazolové soli.

Při výše uvedeném způsobu se s výhodou použije dimethylsulfátu jako alkylačního činidla a sloučeniny obecného vzorce II, ve kterém Y, Y', Z a Z' znamenají vodík a R znamená methylovou skupinu.

Jakožto příklady halogenových substituentů lze uvést fluor, chlor, brom, a jod. Výhodnými substituenty jsou chlor, brom a fluor.

Jakožto příklady výhodných alkylových substituentů lze uvést methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, isobutyl a terc.butyl.

Jakožto příklady výhodných alkoxylových substituentů lze uvést methoxylovou skupinu, ethoxylovou skupinu, n-propoxylovou skupinu, isopropoxylovou skupinu, n-butoxylovou skupinu, isobutoxylovou skupinu a terc.butoxylovou skupinu.

Vhodnými halogenalkylovými substituenty jsou alkylové substituenty, které byly uvedeny výše a které jsou jednou nebo vícekrát substituovány chlorem, bromem nebo fluorem, popřípadě několikrát substituovány odlišnými uvedenými halogeny.

Jak bude zřejmé z následujícího popisu a z níže uvedených příkladů provedení, mají pyrazoliové soli obecného vzorce I neočekávanou herbicidní účinnost, a to bez ohledu na použitý anion.

Jakožto příklady aniontů, které jsou vhodné pro použití v pyrazoliových solích obecného vzorce I, lze uvést chloridový, bromidový nebo jodidový, acetátový, sulfátový, hydroxidový, hydrogensíranový, methylsulfátový, benzensulfonátový, C₁-C₄-alkoxybenzensulfonátový, C₁-C₃-alkylbenzensulfonátový, výhodně toluensulfonátový, jako například p-toluensulfonátový, nitrátový, fosfátový, hydrogenuhličitanový, C₁-C₄-alkansulfonátový, chloristanový, Br₃⁻ a J₃⁻ anion.

Pokud jde o pyrazoliové soli obecného vzorce I, je třeba považovat za samozřejmé, že některé vícevalentní anionty, jako například sulfátový nebo fosfátový, mohou být vázány kromě k pyrazoliovému kationtu ještě

tě k jinému kationtu, jako například k protonu, kationtu alkalického kovu nebo kationtu kovu alkalické zeminy.

Pro zjednodušení jsou takové anionty popsány jako neionizované, ačkoliv jsou ve skutečnosti pravděpodobně dále ionizovány. Typickými zástupci jsou: NaSO_4^- , KPO_4^- , MgPO_4^- , HSO_4^- , NaHPO_4^- a podobně.

Mezi rostliny, které mohou být účinně potlačovány aplikací jedné nebo více pyrazoliových solí obecného vzorce I, patří jak širokolisté plevely, tak i jednoleté travinovité plevely (jednoděložné a dvouděložné rostliny).

Obecně výhodnými sloučeninami pro toto použití jsou pyrazoliové soli obecného vzorce I, ve kterém

Y, Y', Z a Z' znamenají vodík,

R₁ a R₂ znamenají methylovou skupinu, m je rovno 1 a

X znamená člen, zvolený ze skupiny, zahrnující chloridový, bromidový, jodidový, acetátový, hydroxidový, hydrogensíranový, methylsulfátový, p-toluensulfátový, chloristanový a C₁-C₄-alkylsulfonátový anion.

Zvláště výhodnými solemi pro uvedené obecné použití jsou:

1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazolium-p-toluensulfonát,

1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazoliummethylsulfonát,

1,2-dimethyl-3-(m-chlorfenyl)-5-fenylypyrazoliummethylsulfát,

1,2-diethyl-3-(m-methylfenyl)-5-fenylypyrazoliummethylsulfát,

1,2-dimethyl-3-(o-methylfenyl)-5-fenylypyrazoliummethylsulfát a

1,2-dimethyl-3-(p-chlorfenyl)-5-fenylypyrazoliummethylsulfát.

Herbicidní prostředek podle vynálezu je rovněž možné aplikovat při kontrole hluchého ovsa (druh *Avena*), přičemž se aplikuje herbicidně účinné množství jedné nebo více pyrazoliových solí obecného vzorce I na listoví hluchého ovsa. Zvláště výhodnými pyrazoliovými solemi pro tento účel jsou pyrazoliové soli obecného vzorce I, ve kterém R₁ znamená methylovou skupinu, R₂ znamená alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 4, Y, Y', Z a Z' každý nezávisle znamená člen, zvolený ze skupiny, zahrnující vodík, halogen, methylovou skupinu a methoxylovou skupinu s výjimkou, že pouze jeden z fenylových kruhů je substituován v poloze para k pyrazoliovému kruhu jiným substituentem než vodík. Tyto sloučeniny účinně kontrolují hluchý oves již v neočekávatelně nízkých aplikačních dávkách 5,54 až 33,6 g/a.

Herbicidní prostředek podle vynálezu u-

možňuje selektivní kontrolu hluchých ovsa, jakými jsou například druhy *Avena fatua*, *Avena ludoviciana* a *Avena sterilis*, rostoucích v obilninách, jakými jsou například pšenice, ječmen a žito, jakož i v dalších kulturních plodinách, rostoucích na pozemcích zamořených hluchým ovsem, jako například v cukrové řepě, řepce olejné, lnu, slunečnicích, hrachu a v bramborách.

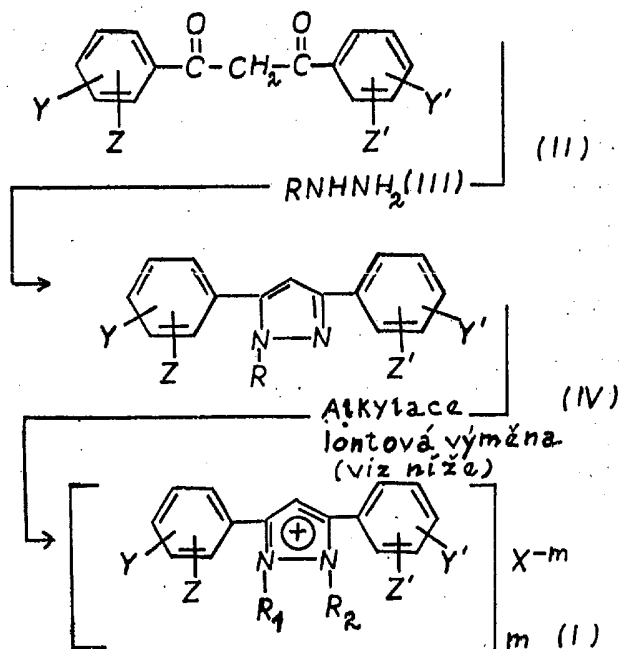
Jsou-li kulturní plodiny, jako například pšenice a ječmen, napadeny a zamořeny hluchým ovsem, pak to má za následek drastické snížení výnosu kulturní plodiny v důsledku toho, že kulturní plodina má snížený přísun vody a živin, přičemž jí ozařuje rovněž snížená dávka slunečního světla.

Jen málo herbicidů umožňuje selektivní kontrolu hluchého ovsa v kulturních plodinách, jakými jsou například pšenice a ječmen. Tyto herbicidy však mají vždy alespoň nějakou nevýhodu. Tak například některé z těchto herbicidů jsou preemergentními herbicidy, to znamená, že je třeba tyto herbicidy aplikovat dříve, než může být zjištěno, že podzemek bude vůbec zamořen. Další z uvedených herbicidů jsou účinné pouze pro krátký časový úsek, kdy daný plevel má jeden nebo dva listy. Jestliže se aplikace takových herbicidů provede opožděně, stávají se tyto herbicidy neúčinnými. Jiné z uvedených herbicidů jsou zase optimálně aplikovatelné pouze na dospělé rostliny - potom, co bylo provedeno kypření. V těchto případech však již plevel zbavil kulturní plodinu světla, vody a živin. Konečně poslední z uvedených herbicidů mají sice značnou selektivní účinnost v pšenici, avšak jejich selektivita v ječmeni je pouze okrajová.

Výhoda herbicidních prostředků podle vynálezu spočívá v tom, že uvedené herbicidy mají dobrou postemergentní selektivitu v pšenici, jakož i vysokou selektivitu v ječmenu, přičemž jsou herbicidně účinné na rané a střední vývojové stadium hluchého ovsa. Uvedené herbicidy jsou rovněž výhodné vzhledem k jejich příznivé dermální toxicitě, která je u králíků v případě 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazolium-methylsulfátu vyšší než 5000 mg/kg, a vzhledem k příznivému podráždění očí akutní orální toxicitě (LD 50), která činí u kryších sameček 580 mg/kg a u myších samic 50 mg/kg pro výše uvedenou sloučeninu.

Uvedené pyrazoliové soli lze výhodně připravit nejdříve kondenzací vhodného diketonu s hydrazinem nebo s C₁-C₄-alkylhydrazinem k vytvoření odpovídajícího 3,5-difenylypyrazolu. Potom se uvedený pyrazol alkyluje k vytvoření požadované pyrazoliové soli obecného vzorce I.

Jestliže se při uvedené kondenzaci použije hydrazinu, provede se alkylace v polohách 1 a 2. Jestliže se při kondenzaci použije nižší-alkylhydrazinu, provede se alkylace v poloze 2. Tyto reakce lze graficky zobrazit následujícím způsobem:



kde

m, R₁, R₂, Y, Y', Z, Z' a X mají výše uvedený význam a

R znamená nižší alkyl s celkovým počtem atomů uhlíku 1 až 4.

Poněvadž diketon a hydrazin reagují v ekvimolárních množstvích, je výhodné udržovat molární poměr reakčních složek asi 1 : 1; nicméně je možné použít i malého přebytku (až do asi 10 %) jedné z reakčních složek.

Reakce mezi hydrazinem nebo alkylhydrazinem a diketonem, při které dochází k vytvoření kruhu, se s výhodou provádí sloučením reakčních složek v rozpouštědle a zahřátím směsi na reakční teplotu. Vhodnými reakčními teplotami jsou teploty v od asi 70 do asi 150 °C, přičemž výhodné teploty leží v rozmezí 80 až 120 °C. Jakožto příklady vhodných rozpouštědel lze uvést rozpouštědla jako xylen, toluen, benzen, pyridin, dimethylsulfoxid, DMS a podobně nebo rozpouštědla jako C₁-C₄-alkoholy, s výhodou isopropanol. V případě, že se použije posledně uvedených rozpouštědel, dosáhne se vysokého stupně při teplotách v rozmezí 80 až 85 °C.

V případě, že se při počáteční kondenzaci použije hydrazinu, provede se alkylace resultujícího pyrazolu obvyklými alkylačními činidly, s výhodou v přítomnosti akceptoru kyseliny, jako například v přítomnosti hydroxidu nebo alkoxidu alkalického kovu nebo v přítomnosti terciárního organického aminu. Jakožto příklady vhodných bází lze uvést methylát sodný, hydroxid sodný, triethylamin a podobně.

Alkylační reakce se s výhodou provádí v přítomnosti rozpouštědla, jako například v přítomnosti toluenu, methylisobutylketonu, n- nebo isopropanolu nebo vodných roztoků alkoholů, jakým je například směs n-propanolu a vody.

Jakožto příklady vhodných alkylačních činidel lze uvést alkylhalogenidy, alkylacetáty, alkylsulfáty, alkylnitraty, alkylfosfáty, alkylkarbonáty, alkylperchloráty, alkylhydrosulfáty, alkylmethylsulfáty a alkyltoluensulfonáty, kde alkylové skupiny mají celkový počet uhlíkových atomů roven 1 až 4 k získání příslušného alkylového substituentu ve sloučenině obecného vzorce I. Za účelem přidružení žádoucího aniontu nebo aniontů k požadovanému kationtu lze použít aniontové výměny, jak je to popsáno níže.

Pyrazol a alkylační činidlo se slučují na ekvimolární bázi. Často je však výhodné použít přebytku alkylačního činidla. Optimální podmínky pro provádění alkylace však budou záviset na použitých reakčních složkách. Reakce se provádí sloučením alkylačního činidla, pyrazolu a případně s výhodou akceptoru a rozpouštědla. Reakce často probíhá při teplotě místnosti. V případě, že reakce neprobíhá při teplotě místnosti, pak se reakční směs zahřívá až k proběhnutí reakce. Jestliže se alkylace provádí za použití těkavých alkylačních činidel, jakými jsou například methylchlorid a podobně, pak se alkylace s výhodou provádí v uzavřené nádobě pod tlakem, aby se zamezilo ztrátám reakčních složek.

Kvarternizace 1-alkylpyrazolu se provádí reakcí 1-alkylpyrazolu s alespoň ekvimolárním množstvím alkylačního činidla, které je uvedeno výše.

Tato reakce se s výhodou provádí v přítomnosti rozpouštědla, jakým je například nižší alkohol s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 4, keton, jako například aceton, methylisobutylketon, methylethylketon nebo cyklohexanon, chlorovaný uhlovodík, jako například chloroform, ether, jako například diethylether, methylethylether nebo di-n-propylether, nebo rozpouštědlo typu dimethylsulfoxid nebo dimethylformamid, s výhodou xylen, toluen nebo benzen a podobně.

Kvarternizace se provádí smíšením reakčních složek a rozpouštědla při teplotě udržované v rozmezí 35 až 150 °C, výhodně při teplotě v rozmezí 50 až 125 °C.

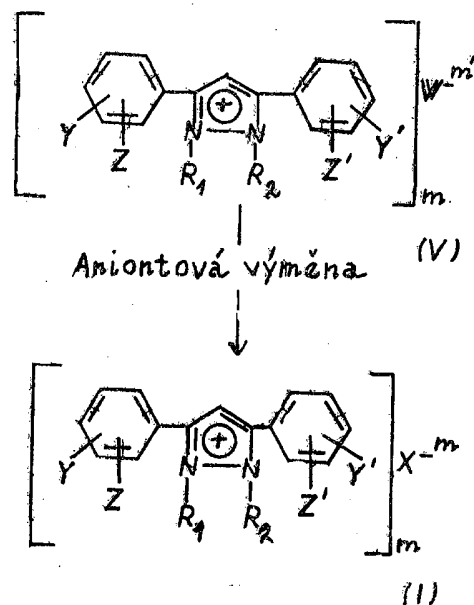
Poněvadž 1-alkylpyrazol a alkylační činidlo se slučují v ekvimolárních množstvích, je výhodné použít molárního poměru 1-alkylpyrazolu a alkylačního činidla 1 : 1; nicméně je možné použít malého přebytku (až do 10 %) jedné z reakčních složek.

Stejně jako v případě výše diskutované alkylační reakce, jestliže se použije alkylační činidlo, které je při použité reakční teplotě těkavé, jako je to například v případě methylchloridu, pak je výhodné použít k provedení reakce zatavené tlakové nádoby.

V případě, že zvolený diketon je asymetricky substituován a R_1 se liší od R_2 ve sloučenině obecného vzorce I, pak z výše uvedeného synthetického schématu rezultuje směs isomerů. V takovém případě je vhodné použít v herbicidním prostředku podle vynálezu vzniklou směs isomerů. V případě, že je žádoucí separace uvedených isomerů, pak k této separaci lze použít obvyklých separačních technik, jako například frakční krystalizace.

Při provádění výše uvedené reakce, při které dochází k uzavření kruhu, a při provádění alkylační reakce může být prospěšné vytvořit nejdříve sůl, která má jiný anion, než jaký bude použit ve finální pyrazoliové soli pro herbicidní prostředek podle vyná-

lezu. V tomto případě se v následujícím stupni provede výměna aniontu, jak je to to patrné z následujícího schématu:



kde m , R_1 , R_2 , Y , Y' , Z a Z' mají výše uvedený význam a m' znamená celé číslo 1, 2 nebo 3 a W znamená anion.

Výměna může být provedena uvedením ve styk počátečně vytvořené soli s iontoměničovou pryskyřicí. Jakožto vhodnou iontoměničovou pryskyřicí lze uvést silně bazický organický anex. Příkladem takového anexu je kvartérní amoniová sůl. V případě, že pryskyřice je k dispozici jako sůl jiného aniontu, než jaký je žádoucí, pak je nezbytné zpracovat uvedený anex působením vodného roztoku soli požadovaného aniontu. Tak například, je-li pryskyřice k dispozici jako kvartérní amoniumchlorid a je-li žádoucí připravit pyrazoliumnitrát, pak je nezbytné uvést předběžně pryskyřici do styku s vodným roztokem dusičnanu sodného.

Rovněž mohou být provedeny i další případné modifikace aniontu pyrazoliové soli. Tak například pyrazoliumchlorid může být vhodně konvertován na odpovídající bromid nebo jodid působením bromidu sodného nebo jodidu sodného v rozpouštědle, jakým je například aceton. Pyrazoliová sůl, jako například chlorid, může být konvertována na odpovídající chloristan působením vodného roztoku uvedené soli s kyselinou chloristou. Toto působení rezultuje ve vyloučení méně rozpustného chloristanu. Bromidy nebo jodidy mohou být vhodně konvertovány na tribromidy nebo trijodidy přidáním bromu nebo jodu k roztoku monobromidu nebo monoiodidu v rozpouštědle, jakým je například ethanol.

Novými sloučeninami obecného vzorce I jsou sloučeniny obecného vzorce I s výjimkou, že X^{-m} není J^{-1} , ClO_4^{-1} nebo Cl^{-1} , když

Y, Z, Y' a Z' jsou vodík a R₁ a R₂ jsou methyl. 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazoliumjodid je popsán v Bulletin de la société chimique de France, č. 5. str. 1687—98 (1969). Odpovídající chloristan je popsán v Žurnál obščeji chimii, sv. 40, č. 9, str. 2072—8 (září 1970); anglická verze je uvedena v Journal of General Chemistry, U.S.S.R. 40, str. 2057 až 2062 (1970). Ačkoliv o odpovídajícím chloridu bylo zjištěno, že není znám jako čistá látka (t. zn. jako chemické individuum), může být přítomen, ač nejmenován, ve formě nečisté směsi, použité při výše zmíněné syntéze chloristanu.

Přes výše uvedené známé skutečnosti, nebylo dosud uvedeno nic o užitečnosti pyrazoliových solí obecného vzorce I ve smyslu použití těchto sloučenin podle vynálezu.

Jak již bylo výše uvedeno, bylo zjištěno, že 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazoliumchlorid dosud nebyl popsán. Nicméně může být přítomen v reakčních směsích, popsáných v uvedeném sovětském časopise v kombinaci s rozličnými nečistotami. Tyto nečistoty na rozdíl od použití samotného 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazoliumchloridu však způsobují určité spálení listoví kulturních plodin, mezi které patří sója, bavlna a kukuřice. Poněvadž chloridová složka reakční směsi neměla žádnou známou použitelnost, nebyl učiněn pokus izolovat tuto látku v čisté formě nebo dokonce stanovit její strukturu. Výhodou výše uvedeného hydrazinového a alkylhydrazinového postupu oproti dimethylhydrazinhydrochloridovému postupu, popsanému v uvedeném sovětském článku, je vytvoření pyrazolového meziprojektu IV, který může být čištěn obvyklými čistícími technikami (destilace, krystalizace a podobně) v případě, že je to žádoucí, a to před jeho dalším použitím v alkylační reakci.

Jak bude ještě dále uvedeno, mají pyrazoliové soli, které jsou velmi dobře rozpustné ve vodě, výhodu při přípravě s vodou mísitelných koncentrátů. Z tohoto hlediska mezi výhodné pyrazoliové soli patří methylsulfáty, hydrogensíran, sírany, bromidy, tosyláty a chloridy, prostě nežádoucích nečistot na rozdíl od chloridů, kterých se týká již zmíněný sovětský článek. Výhodnými solemi jsou 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazoliové soli výše uvedených aniontů, které při teplotě asi 18 až 23 °C poskytují vodné roztoky, obsahující 1,6 až 2,2 miliekvivalentu pyrazoliového kationtu na gram vodného roztoku, na rozdíl od solí, mezi které patří například odpovídající chloristan a jodid, které poskytují vodné roztoky, obsahující pouze asi 0,002 až 0,3 miliekvivalentu kationtu pyrazoliové soli na gram vodného roztoku.

1,2-Dimethyl-3,5-difenylpyrazolium-methylsulfonát je zvláště výhodný vzhledem k jeho znamenité herbicidní účinnosti, která bude ilustrována níže, a vzhledem k jeho poměrně snadné přípravě z poměrně laciných materiálů. Uvedený pyrazolium-methylsulfát se připraví za použití dimethyl-

sulfátu jako kvarternizačního činidla pro příslušný pyrazol. Dimethylsulfát je mnohem lacinější a mnohem lépe se s ním manipuluje než s nízkovroucím methylchloridem a methyljodidem, použitým při přímé syntéze pyrazoliumchloridu a pyrazoliumjodidu.

Ve srovnání s jodidem a chloristanem má methylsulfát dodatečnou výhodu, spočívající v tom, že poskytuje vodné roztoky, které obsahují asi 70krát a 525krát více rozpuštěného pyrazoliového kationtu.

Při aplikaci pyrazoliových solí obecného vzorce I na listoví nežádoucích rostlin jsou uvedené soli s výhodou formulovány jako postemergentní herbicidní prostředky, připravené smíšením herbicidních příměsí s herbicidně účinným množstvím pyrazoliové soli obecného vzorce I. Mezi vhodné herbicidní přísady patří jeden nebo více obvyklých pevných nebo kapalných nosičů, ředidla a pomocné formulační látky, zejména povrchově aktivní látky. Uvedené soli mohou být ve formulacích obsaženy kromě uvedených příměsí samotné nebo jako směsi s jinými pyrazoliovými solemi obecného vzorce I, anebo s jinými pesticidy. Dále diskutované s vodou mísitelné koncentráty jsou obzvláště výhodné. Vynález se rovněž týká způsobu a použití uvedených herbicidních formulací.

Výhodná je aplikace pyrazoliových solí obecného vzorce I ve formě poprašků, poprašových koncentrátů, smáčitelných prášků a s vodou mísitelných prostředků za použití obvyklého aplikačního vybavení v aplikačních dávkách 2,8 až 22,4 g/a účinné látky (tj. kationtu).

Popraše se obecně připraví společným rozemletím asi 1 až 25 % hmot. účinné látky a 99 až 75 % hmot. pevného ředidla, jakým je například kaolin, attapulgit, talek, pemza, infuzoriová hlínka, valchařská hlínka nebo dřevitá moučka. Poprašové koncentráty se připraví stejným způsobem s výjimkou, že se společně rozemílá asi 25 až 95 % hmot. účinné látky a asi 75 až 5 % hmot. ředidla.

Smáčitelné prášky se připraví stejným způsobem jako poprašové koncentráty s výjimkou, že se asi 1 až 5 % hmot. dispergačního činidla, jakým je například vápená sůl polymerované alkylarylsulfonové kyseliny, lignosulfonát sodný nebo sodná sůl kondenzované naftalensulfonové kyseliny, smísí se směsí poprašového koncentrátu a k uvedené směsi se přimísí ještě asi 1 až 5 % hmot. povrchově aktivní látky, jakou je například polyoxyethylovaný živočišný olej, alkylfenoxypolyoxyethylenethanol, alkylanftalensulfonát sodný a podobně.

S vodou mísitelné koncentráty se připraví rozpuštěním 15 až 70 % účinné látky v 85 až 30 % s vodou mísitelného rozpouštědla, jakým je například samotná voda nebo jiné polární s vodou mísitelné rozpouštědlo, jako například 2-methoxyethanol, methanol, propylenglykol, diethylenglykolmonoethylether, formamid a methylformamid.

Aplikace této formulace se provádí předložením předem stanoveného množství s vodou mísitelného koncentráту do rozprašovacího tanku, přičemž se uvedený koncentrát aplikuje buď jako takový, nebo v kombinaci s vhodným ředidlem, jako například po přidání dalšího množství vody nebo některého z výše uvedených polárních rozpouštědel.

Účinnost účinné látky se ve všech výše uvedených přípravcích, které jsou aplikovány jako kapalný postřik, neočekávatelně zlepší přidáním povrchově aktivní látky nebo směsí povrchově aktivních látek. Může být použito obvyklých aniontových, kationtových a aniontově-neionogenních povrchově aktivních látek.

Mezi vhodné neionogenní povrchově aktivní látky patří alkylpolyoxyethylenethery, polyoxyethylen(20)sorbitanmonolaurát, polyoxyethylen(20)sorbitanmonooleát, alkylarylpolglykolethery, alkylfenolethoxyláty, trimethylnonylpolyethylenglykolethery, alkylfenolethylenoxidové kondenzáty, oktylfenoxypolyethoxyethanol, nonylfenylpolyethylenglykolethery, kondenzáty polyoxyethylenů, polyoxypropylenů, alifatických polyetherů, alifatických polyesterů, alkylaryl-polyoxyethylenglykoly a podobně.

Mezi vhodné aniontové povrchově aktivní látky patří dodecylbenzensulfonát sodný a dioktylester sodné soli kyseliny sulfojantarové.

Mezi vhodné kationtové povrchově aktivní látky patří například stearamidopropyl-dimethyl-beta-hydroxyethylamoniumnitrát a podobně.

Uvedené povrchově aktivní látky se s výhodou přidávají do rozprašovacího tanku v množství 0,1 až 5 objemových % dosažení dobré smáčivosti rozprašeného roztoku na rostlinné listy.

Herbicidní koncentráty obsahující povrchově aktivní látky se s výhodou formulují jako vodné postřiky; obsahující přibližně 29 procent hmot. příslušné účinné pyrazoliové soli, asi 26 až 50 % hmot. vody a asi 26 až 44 % hmot. (zbývající část) zvoleného povrchově aktivního činidla. Mezi povrchově aktivní látky, které byly použity při přípravě koncentrátů, obsahujících povrchově aktivní látky, patří oktylfenolethylenoxidový kondenzát, ethanolický roztok alkylfenolethoxylátu, polyglykolový etherový kondenzát připravený z ethylenoxidu a alkylfenolu a alkylarylpolglykolether. Typickými formulacemi jsou (1) 28,6 % 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazolium-methylsulfátu, 27,0 jedné z výše uvedených povrchově aktivních látek a 49,4 % vody; a (2) 28,6 % 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazolium-methylsulfátu, 44 % jedné z výše uvedených povrchově aktivních látek a 24,7 % vody.

Při potlačování hluchého ovsa se s výhodou smísí asi 2,28 litrů koncentráту (1) s obsahem povrchově aktivní látky s 91 litry vody a vzniklý přípravek se aplikuje jako

zředěný vodný postřik na ploše 40,4 a. Uvedený postřikový roztok obsahuje přibližně 0,5 % hmot. povrchově aktivní látky. Přípravek (2) se s výhodou použije obdobným způsobem s výjimkou, že se 2,28 litru uvedeného přípravku smísí se 182 litry vody a vzniklý roztok se aplikuje jako zředěný vodný postřik na ploše 40,4 a.

Je ovšem samozřejmé, že uvedené přípravky mohou být co do složení obměňovány a to k získání vodných zředěných postřiků, obsahujících asi 0,1 až 5 % hmot. povrchově aktivní látky a herbicidně účinné množství pyrazoliové soli obecného vzorce I.

Jak již bylo dříve uvedeno, připraví se s vodou mísitelné herbicidní koncentráty podle vynálezu rozpouštěním 15 až 70 % pyrazoliové soli obecného vzorce I v 85 až 30 % s vodou mísitelného polárního rozpouštědla. Herbicidní účinnost těchto prostředků se neočekávatelně zlepší přidáním povrchově aktivní látky. Může být použito neionogenních, aniontových nebo neionogenních-aniontových směsí povrchově aktivních látek. S výhodou se použije neionogenních povrchově aktivních látek a to zejména těch, jejichž hydrofilně-lipofilní rovnováha (HLB) je rovna 11 až 16. Tento obvyklý klasifikační test povrchově aktivních látek je například popsán v Emulsion Theory and Practice, Paul Becher, Reinhold Publishing Corporation, 2. vydání (1965), str. 232; popis uvedeného testu je rovněž dostupný v American Chemical Society's Monograph Series, č. 162.

S výhodou se jako rozpouštědla používá vody, přičemž se jako účinné látky výhodně používá 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazolium-methylsulfátu.

Tyto prostředky jsou při postemergentním potlačování nežádoucích rostlin účinné při aplikaci množství, které poskytne 2,8 až 224 gramů účinné látky (tj. kationtu) na jeden ar. Výhodnější je aplikace asi 5,6 až 112 g účinné látky na plochu jednoho aru. Pro selektivní postemergentní potlačování hluchého ovsa se obvykle s výhodou používá asi 5,6 až 33,4 g účinné látky (tj. kationtu) na plochu jednoho aru.

Vynález je dále podrobněji objasněn následujícími příklady provedení, které však rozsah vynálezu nikterak neomezují. Všechny díly a procentické obsahy, uvedené v těchto příkladech provedení, jsou hmotnostními díly a hmotnostními procenty, pokud není výslovně uvedeno jinak. Totéž platí o definici předmětu vynálezu.

Příprava výchozích dibenzoylmethanových sloučenin je příkladmo uvedena v příkladu provedení A pro m-trifluormethyldibenzoylmethan.

Rozmanité, vhodně substituované dibenzoylmethany, které jsou použitelné pro přípravu herbicidně účinných látek podle vynálezu, jsou komerčně dostupné nebo mohou být snadno připraveny rozmanitými postupy, velmi dobře popsány v chemické

literatuře, ze snadno dostupných výchozích látek, jakými jsou například vhodně substituované acetofenony a vhodně substituované benzoové kyseliny nebo jejich estery.

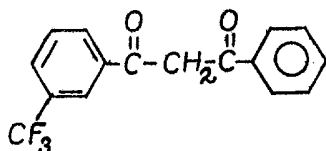
Jakožto příklady snadno dostupných dibenzoylmethanů lze uvést 1,3-propandiony, mající následující 1,3-radikály:

1,3-difenyl,
1,3-di-p-tolyl,
1-(p-methoxyfenyl)-3-fenyl,
1-(o-nitrofenyl)-3-fenyl,
1-(o-methoxyfenyl)-3-fenyl,
1-(p-nitrofenyl)-3-fenyl,
1-(m-nitrofenyl)-3-fenyl,
1,3-bis(p-fluorfenyl),
1,3-bis(p-jodfenyl),
1-(3-brom-4-methoxyfenyl)-3-fenyl,
1-(p-bromfenyl)-3-fenyl,
1-(p-chlorfenyl)-3-fenyl,
1-(3,4-dichlorfenyl)-3-fenyl,
1-(5-brom-2-methoxyfenyl)-3-(bromfenyl),
1-(5-brom-2-methoxyfenyl)-3-fenyl,
1-(3-brom-4-methoxyfenyl)-3-p-tolyl,
1-(m-trifluormethylfenyl)-3-fenyl.

Mezi vhodné deriváty kyseliny benzoové, použitelné při přípravě halogenalkyldibenzoylmethanů, patří například deriváty mající následující substituenty: p-trichlormethyl, o-dibrommethyl, o-2,2,2-trichlorethyl, p-1,2-dibrommethyl, o-dichlormethyl, o-brommethyl, m-2,2-dibrommethyl, p-2-chlorethyl, p-3-chlorpropyl a podobně.

Příklad A

Příprava 1-fenyl-3-{m-trifluormethylfenyl}-propan-3-dionu

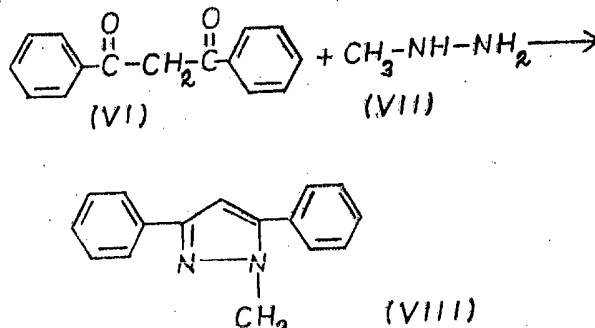


68,4 gramu (0,335 mol) methylesteru kyseliny m-trifluormethylbenzoové se smísí s 36 gramy (0,3 mol) acetofenonu ve 200 ml dimethylsulfoxidu. K uvedené směsi se přidá 8,04 gramu (0,335 mol) hydridu sodného (54 % v minerálním oleji) a směs se míchá přes noc. Potom se připraví směs z 10 ml 85% kyseliny fosforečné a z 500 ml ledové vody. Reakční směs se potom přidá k uvedené ledové vodné kompozici za míchání a v míchání se pokračuje, až se dosáhne teploty místnosti. K reakční směsi se přidá 300 ml vody a vyloučená sraženina se oddělí filtrací, promyje vodou a vysuší k získání požadovaného produktu, majícího teplotu tání 60 až 62 °C. Čištění produktu se provede překrystalováním z ethanolu k zís-

kání produktu, majícího teplotu tání 63 až 64 °C.

Příklady 1 až 7

Příprava 1-methyl-3,5-difenylpyrazolu



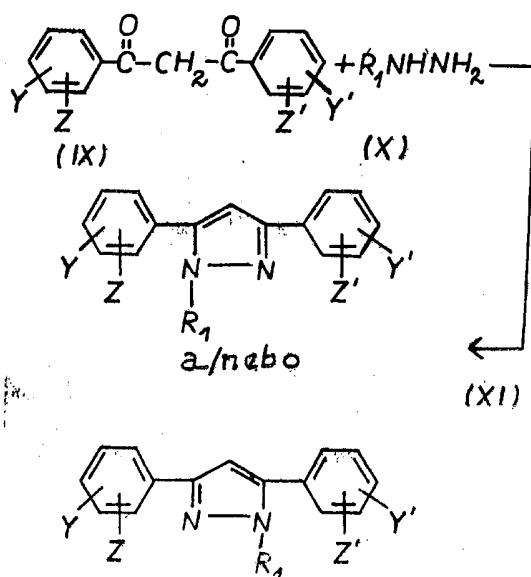
545 gramů (2,43 mol) dibenzoylmethanu se smísí s 533 ml pyridinu a vzniklá směs se zahřeje na teplotu 80 °C. Potom se k uvedené směsi pomalu přidává 112 gramů (2,43 mol) methylhydrazinu, přičemž silně exotermní reakce vyžaduje chlazení směsi na vodní lázni. Po ukončení přidávání methylhydrazinu se reakční směs zahřeje pod zpětným chladičem k varu a při těchto podmínkách se udržuje po dobu 40 minut. Reakční směs se potom ochladí na teplotu 30 °C, nalije do 19 litrů 3 N kyseliny chlorovodíkové, zfiltruje a pevná fáze se izoluje. Tato se potom rozmíchá v 198 gramech (2,43 mol) octanu sodného, rozpuštěného v 19 litrech vody. Směs se zfiltruje, promyje vodou, vysuší na vzduchu a získá se 535 gramů produktu (94,5% výtěžek), majícího teplotu tání 58 až 59 °C.

V případě, že se postupuje podle výše uvedeného postupu, avšak s výjimkou, že se methylhydrazin nahradí ethylhydrazinem, n-propylhydrazinem, isopropylhydrazinem, sek. butylhydrazinem, n-butylhydrazinem nebo isobutylhydrazinem, získá se:

1-ethyl-3,5-difenylpyrazol,
1-n-propyl-3,5-difenylpyrazol,
1-isopropyl-3,5-difenylpyrazol,
1-sek.butyl-3,5-difenylpyrazol,
1-n-butyl-3,5-difenylpyrazol nebo
1-isobutyl-3,5-difenylpyrazol.

Příklady 8 až 27

Reakce příslušně substituovaného dibenzoylmethanu s příslušně substituovaným alkylhydrazinem za podmínek příkladu provedení 1 rezultuje v přípravě 1-alkyl-3,5-substituovaných difenylpyrazolů. Tento postup může být graficky znázorněn následujícím způsobem:



Mezi sloučeninami, které mohou být připraveny uvedenou reakcí, jsou sloučeniny, uvedené v následující tabulce I. Pro slou-

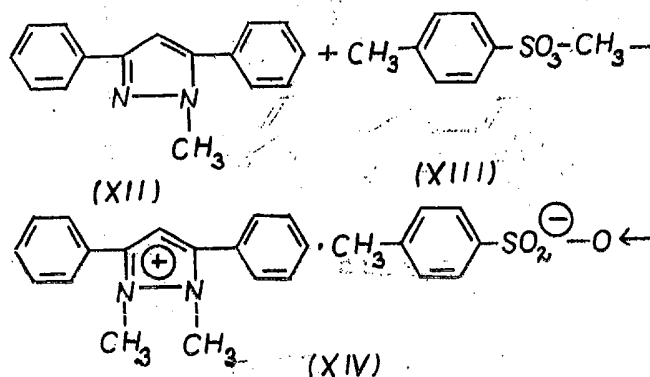
čeniny v této tabulce platí, že Y' a Z' oba znamenají vodík.

Tabulka I

Číslo příkladu	Y	Z	R ₁	Teplota tání (°C)
8	Cl (3)	H	CH ₃	
9	Cl (4)	H	CH ₃	
10	Br (4)	H	CH ₃	127,5—128,5
11	NO ₂ (2)	H	C ₂ H ₅	
12	CH ₃ (4)	H	CH ₃	
13	OCH ₃ (3)	H	CH ₃	101,5—103
14	OCH ₃ (4)	H	CH ₃	
15	Cl (3)	Cl (4)	CH ₃	105 —106,5
16	Br (3)	Br (5)	C ₂ H ₅	
17	Br (3)	Cl (4)	CH ₃	
18	CH ₃ (2)	CH ₃ (6)	CH ₃	
19	OCH ₃ (3)	OCH ₃ (4)	C ₃ H ₇ -n	
20	Cl (4)	H	C ₄ H ₉ -sek.	
21	Br (3)	H	C ₄ H ₉ -n	
22	CH ₃ (4)	Cl (3)	CH ₃	
23	CH ₃ (3)	OCH ₃ (4)	CH ₃	
24	NO ₂ (2)	NO ₂ (6)	CH ₃	
25	NO ₂ (3)	Br (4)	C ₂ H ₅	
26	OCH ₃ (4)	H	C ₄ H ₉ -sek.	
27	CF ₃ (3)	H	CH ₃	

Příklad 28

Příprava 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazolium-p-toluensulfonátu



400 gramů (1,71 mol) 1-methyl-3,5-difenylypyrazolu se rozpustí ve 2100 ml xylenu, načež se takto připravený roztok vysuší azeotropní destilací.

Roztok se ochladí na teplotu 70 °C a k roztoku se přidá 318 gramů (1,71 mol) methyl-p-toluensulfonátu. Reakční směs se potom zahřívá k varu pod zpětným chladičem po dobu jedné hodiny, načež se ochladí, což způsobí krystalizaci produktu. Když se směs ochladí na 40 °C, přidá se 1000 ml acetonu. Potom se reakční směs zfiltruje, promyje acetonem a vysuší za vakua k získání 495 gramů (69% výtěžek) produktu, majícího teplotu tání 177 až 178 °C.

Příklad 29

Příprava 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazolium-jodidu

5 gramů 1-methyl-3,5-difenylypyrazolu se rozpustí v 30 ml bezvodého benzenu za míchání a nepřetržitého míchání. K reakční směsi se potom přidá 30,4 gramu metyljodidu a směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem, načež se ochladí a zfiltruje. Filtrát se opět zahřívá k varu pod zpětným chladičem a když se vytvoří produkt, oddělí se ze směsi filtrací. Získá se 1,21 gramu (15% výtěžek) pevného produktu, majícího teplotu tání 167 až 169 °C.

Příklad 30

Příprava 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyra-

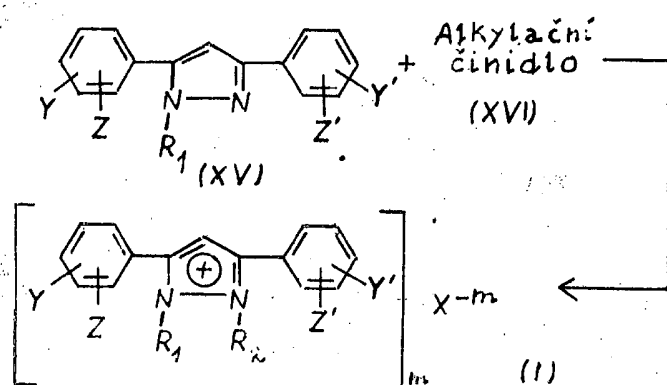
zolium-sulfátu a methylsulfátu

5 gramů 1-methyl-3,5-difenylypyrazolu se rozpustí ve 30 ml bezvodého xylenu, a to za zahřívání a nepřetržitého míchání. Roztok se ochladí na teplotu 60 °C a k roztoku se přidá 2,78 gramu dimethylsulfátu v 10 ml xylenu. Reakční směs se potom zahřívá na teplotu 100 °C po dobu 6 hodin, načež se nechá vychladnout. Po vychladnutí se reakční směs zfiltruje. Izolovaný pevný produkt se rozmíchá s bezvodým acetonem a získaná směs se zfiltruje. To poskytne 3,91 gramu methylsulfátu (50,7% výtěžek), majícího teplotu tání 146 až 148 °C.

Filtrát se potom odpaří k odehnání acetonu a zbytek se izoluje. Zbytek o hmotnosti 1,23 gramů (16,6% výtěžek) je požadovaným sulfátem, majícím teplotu tání 188 až 189 °C.

Příklady 31 až 46

Postupuje se stejně jako v příkladech provedení 28, 29 nebo 30 s výjimkou, že se 1-methyl-3,5-difenylypyrazol nahradí příslušně substituovaným 1-alkyl-3,5-substituovaným difenylypyrazolem a že se methyl-p-toluensulfonát, methyljodid nebo dimethylsulfát nahradí příslušným alkyl-p-toluensulfonátem, alkylhalogenidem nebo alkylsulfátem, přičemž se získají odpovídající 1,2-dialkyl-substituované 3,5-difenylypyrazoliové soli. Uvedená reakce může být graficky ilustrována následujícím způsobem:



kde R_1 , R_2 , X , Y , Y' , Z , Z' a m mají výše uvedený význam, uvedený pro obecný vzorec I.

Mezi sloučeninami, které mohou být při-

praveny uvedenou reakcí, jsou sloučeniny shrnuté v následující tabulce II, pro které platí, že Y' a Z' oba znamenají vodík a m je rovné 1.

Tabulka II

Reakční složky a produkty

Číslo příkladu	Y	Z	R ₁	Alkylační činidlo	R ₂	X	Teplota tání [°C]
31	Cl (3)	H	CH ₃	CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -OCH ₃	CH ₃	C ₇ H ₇ SO ₃	
32	Br (4)	H	CH ₃	CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₇ H ₇ SO ₃	
33	NO ₂ (2)	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ J	C ₂ H ₅	J	
34	CH ₃ (4)	H	CH ₃	(CH ₃) ₂ SO ₄	CH ₃	CH ₃ SO ₄	174—176
35	OCH ₃ (3)	H	CH ₃	CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -OCH ₃	CH ₃	C ₇ H ₇ SO ₃	
36	Cl (3)	Cl (4)	CH ₃	CH ₃ J	CH ₃	J	
37	Br (3)	Br (5)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ J	C ₂ H ₅	J	
38	CH ₃ (2)	CH ₃ (6)	CH ₃	n-C ₃ H ₇ J	n-C ₃ H ₇	J	
39	OCH ₃ (3)	OCH ₃ (4)	C ₃ H ₇ -n	i-C ₃ H ₇ Br	C ₃ H ₇ -i	Br	
40	Cl (4)	H	C ₄ H ₉ -sek.	CH ₃ J	CH ₃	J	
41	Cl (4)	H	C ₄ H ₉ -sek.	sek. C ₄ H ₉ Br	C ₄ H ₉ -sek.	Br	
42	CH ₃ (4)	Cl (3)	CH ₃	CH ₃ J	CH ₃	J	
43	OCH ₃ (4)	H	CH ₃	(CH ₃) ₂ SO ₄	CH ₃	CH ₃ SO ₄	137—138,5
44	OCH ₃ (4)	H	CH ₃	CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₃ CH ₃	CH ₃	C ₇ H ₇ SO ₃	127,5—129
45	H	H	CH ₃	(C ₂ H ₅) ₂ SO ₄	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ SO ₄	109—111
46	CH ₃ (4)	H	CH ₃	CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -OCH ₃	CH ₃	C ₇ H ₇ SO ₂	150—151,5
46a	F (3)	H	CH ₃	(CH ₃) ₂ SO ₄	CH ₃	CH ₃ SO ₄	120—122

Příklad 47

Příprava 3,5-difenylpyrazolu

22,4 g (0,10 mol) dibenzoylmethanu ve 200 ml isopropylalkoholu se zahřívá k varu pod zpětným chladičem (přibližně na teplotu 85 °C), načež se k reakční směsi přidává hydrazinhydrát v dostatečném množství k udržení refluxu. Třicet minut po tomto přidání je reakce ukončena. Reakční směs se potom odstaví za účelem vychladnutí, načež se nalije do vody. Vyloučí se požadovaný produkt ve formě jemné bílé sraženiny, která se odfiltruje, promyje chladnou vodou a vysuší k získání 22,1 g produktu, majícího teplotu tání 198,5 až 200,5 °C.

Příklad 48

Příprava 1-methyl-3,5-difenylpyrazolu

5 g (0,022 mol) dibenzoylmethanu ve 40 mililitrech n-propylalkoholu se zahřeje na teplotu 80 až 90 °C, načež se k uvedené směsi pomalu přidává 10,5 g methylhydrazinu v 10 ml n-propylalkoholu. Tato směs se zahřívá na teplotu 95 °C, načež se nalije do 600 mililitrů ledové vody.

Vyloučený olejovitý produkt přejde během půl hodiny na tuhý produkt. Tento se odfiltruje, promyje chladnou vodou a vysuší k získání 5,2 g požadovaného produktu, majícího teplotu tání 58 až 59 °C.

Příklad 49

Příprava 1-methyl-3,5-difenylpyrazolu

5 g dibenzoylmethanu ve 40 ml isopropanolu se zahřeje na teplotu 50 °C. Teplota reakční směsi se potom zvýší na teplotu asi 85 °C, načež se k reakční směsi přidá 10,5 g methylhydrazinu v 10 ml isopropanolu. Směs se zahřívá na uvedenou teplotu po dobu 30 minut, načež se ochladí a ke směsi se přidá chladná voda. Vyloučená bílá sraženina se odfiltruje, promyje a vysuší k získání 5,22 g produktu, majícího teplotu tání 59,5 až 60 stupňů Celsia. Výtěžek: 99 %.

Příklady 50 až 51

Příprava 1-methyl-3,5-difenylpyrazolu

2,2 g (0,01 mol) 3,5-difenylpyrazolu se smísí s 0,4 g hydroxidu sodného ve 3 ml vody. K této směsi se přidá 1,32 g (0,01 mol) dimethylsulfátu v 5 ml n-propylalkoholu. Během tohoto přidávání se teplota reakční směsi udržuje pod teplotou 30 °C pomocí ledové lázně, avšak po ukončení přidávání se teplota zvýší na teplotu 40 °C. Reakční směs se potom nalije do vody, kde se vyloučí sraženina, která se odfiltruje, promyje

vodou a vysuší k získání 2,18 g požadovaného produktu (53% výtěžek).

Výše uvedený postup se opakuje s výjimkou, že se hydroxid sodný a voda nahradí 0,54 g methylátu sodného. Získá se 2,34 g požadovaného produktu ve zlepšeném výtěžku 77 %.

Příklad 52

Příprava 1-methyl-3,5-difenylpyrazolu

Methylchlorid se kondenzuje v tlakové nádobě při teplotě -45 °C. Při této teplotě se pomalu přidá 2,2 g (0,01 mol) 3,5-difenylpyrazolu, rozpuštěného v n-propanolu (bezvodém). Potom se přidá methylát sodný, rozpuštěný ve 25 ml bezvodého propanolu, a tlaková nádoba se uzavře. V tlakové nádobě se při teplotě místnosti míchá přes noc, načež se zahřívá na teplotu 40 až 45 °C po dobu 8 hodin. Reakční směs se potom nalije do vody, kde se vyloučí bílá sraženina. Směs se zfiltruje a sraženina se promyje vodou a vysuší k získání 2,21 g požadovaného produktu. Výtěžek: 55 %.

Příklad 53

Příprava 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazolium-chloristanu

4,7 g (0,02 mol) 1-methyl-3,5-difenylpyrazolu se přidá k roztoku 1,5 g (0,03 mol) methylchloridu ve 35 ml n-propanolu, udržovaného na teplotě -40 °C. Reakční směs se potom zahřeje na teplotu 100 °C a odpaří k získání světlezelené olejovité látky. Po přidání hexanu a po ochlazení se vyloučí surový pyrazoliumchlorid jako zelená sraženina. Tato sraženina se promyje vodou a rozpustí v 60 ml vody, načež se k získanému roztoku přidá kyselina chloristá. Vyloučí se pyrazoliumchloristan jako bílá sraženina. Tato se odfiltruje, promyje vodou a vysuší k získání požadovaného produktu.

Příklad 54

Příprava 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazolium-methylsulfátu

2,34 g (0,01 mol) 1-methyl-3,5-difenylpyrazolu se přidá k 10 ml isopropanolu a směs se zahřeje na teplotu 60 °C. Potom se přidá 1,5 g (0,012 mol) dimethylsulfátu ve 2 ml isopropanolu a reakční směs se zahřívá pod zpětným chladičem k varu po dobu 48 hodin. Směs se potom ochladí, zfiltruje, izolovaná pevná fáze se rozmíchá v bezvodém acetonu, načež se vzniklá směs opět zfiltruje a pevná fáze se vysuší k získání požadovaného produktu, majícího teplotu tání 147 až 150 °C.

Příklad 55

Příprava 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazolium-methylsulfátu

375 g (1,6 mol) 1-methyl-3,5-difenylypyrazolu se rozpustí v 1850 ml bezvodého xylenu a tento roztok se zahřeje na teplotu 60 °C. K roztoku se potom přidá 208,13 g (1,65 mol) dimethylsulfátu ve 150 ml bezvodého xylenu, načež se teplota reakční směsi zvýší na teplotu 105 až 110 °C, při které se udržuje po dobu 7,5 hodiny. Reakční směs se potom nechá vychladnout, načež se zfiltruje. Hnědá sraženina se izoluje, promyje xylenem a potom bezvodým acetonem k získání produktu ve výtěžku 88 %. Produkt má teplotu tání 155 až 157 °C.

Příklad 56

Příprava 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazolium-bromidu

Skleněná kolona se naplní trimethylbenzylamoniumchloridem komerčního stupně kvality (silně bazická organická aniontoměničová pryskyřice). Pryskyřice se důkladně promyje vodným roztokem bromidu sodného 1 N-koncentrace až do okamžiku, kdy lze

ve vytékající kapalině detekovat bromidový anion.

Potom se nechá kolonou procházet při zachování malého průtoku vodný roztok 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazolium-p-toluensulfonátu. Eluent se za vakua odpaří k získání požadovaného produktu jakožto zbytku po odpaření. Produkt má teplotu tání 188 až 189 °C.

Analýza: Pro $C_{17}H_{17}N_2Br$

Vypočteno:

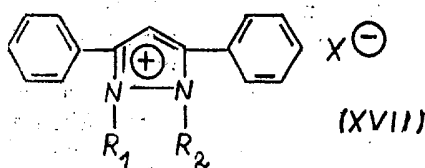
62,01 % C, 5,22 % H, 8,54 % N, 24,22 % Br;

Nalezeno:

61,98 % C, 5,30 % H, 8,54 % N, 24,27 % Br.

Příklady 57 až 66

Opakuje se postup podle příkladu provedení 56 s výjimkou, že se použitý bromid sodný nahradí příslušnou sodnou solí a že se použitý 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazolium-p-toluensulfonát nahradí příslušným p-toluensulfonátem, přičemž se získají sloučeniny následujícího obecného vzorce, jejichž substituenty jsou uvedeny v následující tabulce.



Tabulka III

Číslo příkladu	T. t. (°C)	R ₁	R ₂	X
57	100,5—103	CH ₃	CH ₃	OH · (3H ₂ O)
58	56—58	CH ₃	CH ₃	1/2 SO ₄ · (2H ₂ O)
59	140—141,5	CH ₃	CH ₃	NO ₃
60	188—189	CH ₃	CH ₃	Br
61	179,5—181	CH ₃	CH ₃	Cl · 1/2 H ₂ O
62	168—169	CH ₃	CH ₃	I
63	188—189	CH ₃	CH ₃	HSO ₄
64	146—148	CH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₃ O
65	183—184	CH ₃	CH ₃	ClO ₄
66	108—110	CH ₃	CH ₃	I ₃

Příklad 67

Příprava 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazolium-chloristanu

K roztoku 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazolium-p-toluensulfonátu (10 gramů) v 500 ml vody se přidá za intenzivního míchání 20% vodný roztok kyseliny chloristé. Produkt se

bezprostředně vyloučí jako bílá sraženina, která se izoluje filtrací, promyje vodou, vysuší a získá se 8,3 g požadovaného produktu, majícího teplotu tání 183 až 184 °C.

Elementární analýza: Pro $C_{17}H_{17}ClN_2O_4$

Vypočteno:

58,75 % C, 4,92 % H, 8,05 % N;

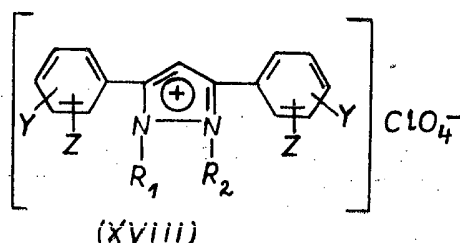
Nalezeno:

58,21 % C, 4,84 % H, 7,95 % N.

Příklady 68 až 71

Opakuje se postup podle příkladu prove-

dení 67 s výjimkou, že se použitý 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazolium-p-toluensulfonát nahradí příslušným pyrazolium-p-toluensulfonátem, přičemž se získají chloristany následujícího obecného vzorce, jejichž substituenty jsou uvedeny v následující tabulce IV.



Tabulka IV

Číslo příkladu	Y	Z	Substituenty		T. t. (°C)
			R ₁	R ₂	
68	Cl (4)	H	CH ₃	CH ₃	192,5—194
69	H	H	CH ₃	-C ₃ H ₇ -n	145—146,5
70	CH ₃ (4)	H	CH ₃	CH ₃	132—134
71	CH ₃ O (4)	H	CH ₃	CH ₃	159,5—161

Příklad 72

Příprava 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazolium-trijodidu

K roztoku 2 g (0,0053 mol) 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazolium-jodidu ve 100 ml vodného ethanolu (1 : 1) se přidá 1,34 g (0,0053 mol) jodu. Reakční směs se potom odstaví, přičemž se vytvoří červená sraženina.

Tato sraženina se izoluje filtrací, promyje vodným ethanolom a vysuší na vzduchu k získání 3 g požadovaného trijodidu, majícího teplotu tání 108 až 110 °C.

Elementární analýza:

Vypočteno:

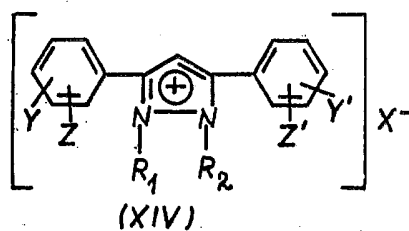
32,41 % C, 2,72 % H, 4,44 % N, 61,45 % J;

Nalezeno:

32,23 % C, 2,78 % H, 4,43 % N, 60,29 % J.

Příklady 73 až 108

Při provedení postupu podle příkladu provedení 1, rezultujícího v uzavření kruhu a alkylačního postupu podle příkladu provedení 31 za použití methylhydrazinu a příslušných diketonů a alkylačních činidel se získají pyrazoliové soli následujícího obecného vzorce, jejichž substituenty jsou uvedeny v dále uvedené tabulce V.



Tabulka V

Substituenty

Číslo příkladu	X	Y	Y'	Z	Z'	R ₁	R ₂	T. t. (°C)
73	-OSO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	Cl (4)	H	H	CH ₃	CH ₃	177,5—179
74	-OSO ₃ -CH ₃	H	Cl (4)	H	H	CH ₃	CH ₃	nad 340
75	-OSO ₃ -CH ₃	H	Cl (4)	H	H	CH ₃	CH ₃	217—219
76	ClO ₄	H	Cl (4)	H	H	CH ₃	CH ₃	136,5—138
77	ClO ₄	H	H	H	H	CH ₃	C ₃ H ₇ -n	145—146,5
78	C ₂ H ₅ -SO ₃ -O-	H	H	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	109—111
79	CH ₃ SO ₃ O	H	CH ₃ (4)	H	H	CH ₃	CH ₃	107—110
80	ClO ₄	H	Cl (3)	H	H	CH ₃	CH ₃	157—160
81	ClO ₄	H	Cl (2)	H	H	CH ₃	CH ₃	124—128
82	CH ₃ SO ₃ O-	H	CH ₃ (3)	H	H	CH ₃	CH ₃	nachová guma
83	ClO ₄	H	CH ₃ (2)	H	H	CH ₃	CH ₃	166—170
84	ClO ₄	H	CH ₃ O (4)	H	H	CH ₃	CH ₃	152—156
85	CH ₃ SO ₃ O-	H	Cl (3)	H	Cl (5)	CH ₃	CH ₃	162—164
86	CH ₃ SO ₃ O-	H	CH ₃ (3)	H	H	CH ₃	CH ₃	hnědá guma
87	HSO ₄	H	Cl (2)	H	H	CH ₃	CH ₃	nachová guma
88	CH ₃ SO ₃ O-	H	CH ₃ (2)	H	H	CH ₃	CH ₃	hnědá guma
89	ClO ₄	Cl (3)	H	Cl (5)	H	CH ₃	CH ₃	183—185
90	CH ₃ SO ₃ O	Cl (3)	H	Cl (4)	H	CH ₃	CH ₃	152—153
91	HSO ₄	Cl (4)	Cl (4)	H	H	CH ₃	CH ₃	263—264
92	CH ₃ SO ₃ O-	Cl (4)	Cl (4)	H	H	CH ₃	CH ₃	180—182
93	CH ₃ SO ₃ O-	H	H	CH ₃ (4)	CH ₃ (4)	CH ₃	CH ₃	174—176
94	CH ₃ C ₆ H ₄ -SO ₂ -O-	H	H	CH ₃ (4)	CH ₃ (4)	CH ₃	CH ₃	150—151,5
95	HSO ₄	Cl (4)	H	H	H	CH ₃	CH ₃	217—219
96	CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -O-	CH ₃ O (4)	CH ₃ O (4)	H	H	CH ₃	CH ₃	127,5—129
97	CH ₃ SO ₃ O-	CH ₃ O (4)	CH ₃ O (4)	H	H	CH ₃	CH ₃	137—138,5
98	ClO ₄	Cl (3)	H	Cl (4)	H	CH ₃	CH ₃	138—140
99	ClO ₄	CH ₃ (3)	H	H	H	CH ₃	CH ₃	121—124
100	ClO ₄	CH ₃ O (4)	Cl (4)	H	H	CH ₃	CH ₃	170—172
101	HSO ₄	NO ₂ (4)	NO ₂ (4)	H	H	CH ₃	CH ₃	
102	CH ₃ SO ₃ O-	Cl (3)	Cl (3)	H	H	CH ₃	CH ₃	
103	ClO ₄	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	140—143
104	CH ₃ SO ₃ O-	F (3)	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
105	CH ₃ SO ₃ O-	Cl (2)	H	Cl (5)	H	CH ₃	CH ₃	
106	CH ₃ SO ₃ O-	CF ₃ (3)	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
107	HSO ₄ · 1/2 H ₂ O	NO ₂ (4)	NO ₂ (4)	H	H	CH ₃	CH ₃	
108	CH ₃ SO ₃ O-	CH ₃ (3)	H	CH ₃ (5)	H	CH ₃	CH ₃	

Příklady 109 až 110

Příprava 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazolium-sulfátu a hydrogensíranu

K suchému xylenovému (30 ml) roztoku 1-methyl-3,5-difenylypyrazolu (5 g; 0,02 mol) o teplotě 60 °C se přidá dimethylsulfát (2,78 gamu; 0,022 mol) v xylenu (10 ml). Reakční směs se za míchání zahřívá na teplotu 100 stupňů Celsia po dobu 6 hodin, ochladí na teplotu místnosti a odstaví přes noc. Vyloučená krystalická látka se odfiltruje, promyje bezvodým acetonem, odfiltruje a získá se methylsulfát (3,91 g; t. t. 146 až 148 °C).

Acetonový filtrát se odpaří k získání pevného zbytku, který se promyje ledově chladným acetonem, odfiltruje a vysuší k získání 1,23 g (17 %) hydrogensíranu, majícího teplotu tání 188 až 189 °C.

Příklady 111 až 143

Selektivní postemergentní herbicidní účinnost sloučenin podle vynálezu je demonstrována následujícími testy, při kterých se na jednoděložné a dvouděložné rostliny působí testovanými sloučeninami, dispergovanými ve vodných acetonových směsích.

Sazenice testovaných rostlin se pěstují v mísách asi dva týdny. Testované sloučeniny se dispergují ve směsích aceton/voda (50/50), obsahujících 0,5 % Tween^R-u 20 (polyoxyethylensorbitanmonolaurátové povrchově aktivní činidlo, dodávané firmou Atlas Chemical Industries), a to v množství, poskytujícím ekvivalent asi 5,6 až 101 g účinné sloučeniny na ar, je-li tato aplikována skrze rozprašovací trysku pod tlakem 0,282 MPa po předem stanovený časový úsek. Po postřiku se rostliny umístí na skleníkové stoly, kde se ošetřují obvyklým způsobem. Dva týdny po aplikaci se rostliny prohlédnou a klasifikují v souladu s níže uvedeným klasifikačním systémem.

Získané údaje jsou shrnuty v tabulce VI, ze které je patrné, že sloučeniny podle vynálezu jsou jedinečným způsobem účinné při kontrole hluchých ovsů. Selektivita sloučenin podle vynálezu je demonstrována zjištěním, že pšenice není sloučeninami podle

vynálezu v množstvích, které poskytují účinnou kontrolu hluchých ovsů, vůbec poškozena, anebo je poškozena jen nepatrně.

Klasifikační systém	% Diference v růstu od kontrolních rostlin +
0 — žádný účinek	0
1 — možný účinek	1—10
2 — nepatrný účinek	11—25
3 — mírný účinek	26—40
5 — nesporný účinek	41—60
6 — herbicidní účinek	61—75
7 — dobrý herbicidní účinek	76—90
8 — téměř úplné zahubení	91—99
9 — úplné zahubení	100

4 — abnormální růst, tj. nesporné fyziologické deformace, přičemž je však celkový účinek slabší než účinek 5 klasifikační škály.

+ na základě vizuálního stanovení stavu, velikosti, vitality, chlorózy, růstových deformací a celkového vzhledu rostliny.

Zkratky rostlin:

- LA — merlík bílý (*Chenopodium album*)
- MU — hořčice (*Brassica kaber*)
- PI — laskavec ohnutý (*Amaranthus retroflexus*)
- BA — ježatka kuří noha (*Echinochloa crusgalli*)
- CR — rosička krvavá (*Digitaria sanguinalis*)
- GRF — bér zelený (*Setaria viridis*)
- WO — oves hluchý (*Avena fatua*)
- COR — kukuřice (*Zea mays*)
- COT — bavlna (*Gossypium hirsutum*)
- SOY — sója (*Glycine max*)
- RAG — Ambrosia artemisiifolia
- WH — pšenice (*Triticum vulgare*)
- MG — Ipomoea purpurea
- Ječmen — *Hordeum vulgare*

Tabulka VI

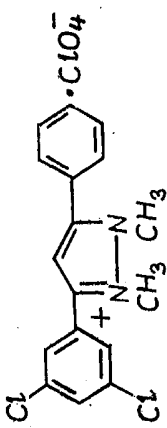
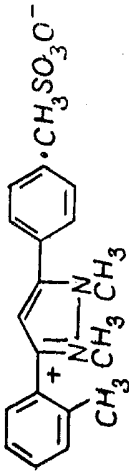
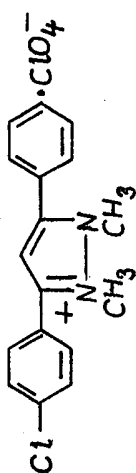
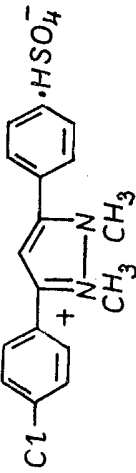
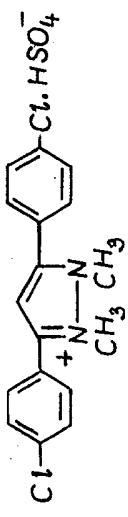
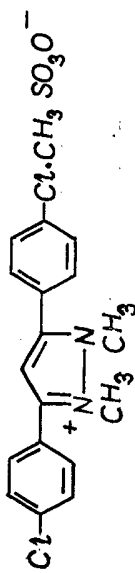
Postemergentní herbicidní účinnost

Číslo příkladu	Struktura	Aplikace g/a	Jednoleté plevy										Kulturní plodiny				
			LA	MU	PI	RAG	MG	BA	CR	GRF	WO	COR	COT	SOY	WH	Ječmen	
111		100,8 33,6 11,2 5,6	1 1 0 0	3 1 0 0	5 1 0 0	9 5 0 0	9 5 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0	1 0 0 0	8 8 7 4	7 5 5 3	9 9 8 5	7 3 1 1	2 1 1 0		
112		100,8 33,6 11,2 5,6	1 0 0 0	9 1 0 0	5 1 0 0	9 1 0 0	9 1 0 0	1 0 0 0	2 0 0 0	8 7 7 4	8 7 3 3	7 3 3 3	8 7 3 3	7 3 3 0	1 1 0 0		
113		100,8 33,6 11,2 5,6	9 1 0 0	9 5 0 0	5 1 0 0	9 7 1 0	9 7 1 0	0 1 0 0	9 1 0 0	3 1 0 0	9 8 7 4	7 5 3 3	9 9 9 7	9 6 3 3	1 1 0 0		
114		100,8 33,6 11,2 5,6	3 1 0 0	8 1 0 0	9 1 0 0	8 6 2 0	8 6 2 0	1 1 0 0	2 1 0 0	7 0 0 0	9 7 4 4	7 5 7 3	9 9 7 1	5 2 2 1	1 0 0 0		
115		112 44,8 22,4	9 — —	9 — —	9 — —	7 — —	7 — —	7 — —	8 — —	5 — —	8 7 5	— — —	— — —	— — —	— — —		
116		112 44,8 22,4 11,2 5,6	9 0 — — —	9 — — — —	9 — — — —	7 — — — —	7 — — — —	8 — — — —	7 — — — —	2 0 — — —	6 9 7 8 8	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —		
117		112 44,8 22,4 11,2	9 0 0 0	9 — — —	9 — — —	8 — — —	8 — — —	6 — — —	8 — — —	7 0 0 0	8 9 0 0	7 0 0 0	8 9 9 8	— — — —	— 0 0 0		

Tabulka VI (pokračování)

Číslo příkladu	Struktura	Postemergentní herbicidní účinnost										Kulturní plodiny		
		Aplikace g/a	LA	MU	PI	RAG	MG	BA	CR	GRF	WO	COR	COT	SOY WH
125		112	9	9	9	7	8	3	1	1	8			
126		112 44,8	9	7	9	7	6	3	7	3	9			
127		112	9	9	9	5	3	7	7	2	8			
128		112	8	8	6	5	2	2	2	1	3			
129		112 33,6	9	9	9	3	5	6	2	6	9			
130		112	9	9	9	7	1	3	2	3	8			
131		112	9	9	9	6	8	1	1	1	7			

Tabulka VI (pokračování)

Číslo příkladu	Struktura	Aplikace g/a	Postemergentní herbicidní účinnost										Kulturní plodiny		
			LA	MU	PI	RAG	MG	BA	CR	GRF	WO	COT			
132		112	9	9	9	3	2	1	1	2	2				
133		112	8	5	9	2	2	2	1	1	6				
134		112	9	8	9	3	3	7	7	5	6				
135		112	9	8	9	0	2	5	5	3	3				
136		112	9	8	9	0	2	5	5	3	3				
137		112	9	8	9	0	3	5	3	2	5				

Tabulka VI (pokračování)

Číslo příkladu	Struktura	Aplikace g/a	Postemergentní herbicidní účinnost										Kulturní plodiny			
			LA	MU	PI	RAG	MG	BA	CR	GRF	WO	COR	COT	SOY	WH	
138		112	9	9	9	7	7	8	9	6	7					
139		112	9	9	9	9	8	7	9	7	8					
140		112	9	9	9	8	8	8	9	7	9					
141		112	9	9	9	7	7	6	8	2	7					
142		112	9	9	9	3	3	7	9	2	5					
143		112	9	8	9	5	3	8	9	3	7					

Příklad 144

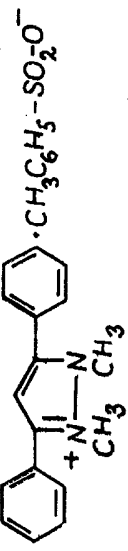
Selektivní postemergentní kontrola hluchého ovsa v přítomnosti pšenice a ječmene je demonstrována v následujících testech.

Hluchý oves, pšenice a ječmen se pěstují v kovových miskách o rozměrech 30,4 X 20,3 X 8,9 cm ve skleníku. Testované sloučeniny se rozpustí ve směsích voda/acetón (50/50) v dostatečném množství k poskytnutí ekvivalentu 5,6 až 11,2 g/a testované sloučeniny při aplikaci na rostliny skrze roz-

prašovací trysku pod tlakem 0,282 MPa. Postřik se aplikuje na rostliny ve stadiu jednoho, dvou, tří a čtyř listů. Tři týdny po aplikaci se listové rostlin, na které se působilo testovanými sloučeninami, a listové kontrolních rostlin rozřeže, sebere a zváží. Získané výsledky, které jsou shrnuty v následující tabulce VII, jsou vyjádřeny jako procentický úbytek hmotnosti listové, na které se působilo uvedeným herbicidem, ve srovnání s hmotností kontrolního listové.

Tabulka VII

Čerstvá hmotnost listové vyjádřená jako procentická inhibice

Sloučenina	Aplikace g/a	Oves hluchý				Stadium n-tého listu pšenice				Ječmen			
		I.		II.		I.		II.		I.		II.	
		I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.
	5,6	45	78	71	81	0	0	0	6	16	0	2	0
	11,2	83	100	83	82	0	12	13	0	0	0	0	10

Příklad 145

Selektivita a specifická sloučenin podle vý-
nálezu při kontrole hluchého ovsa v přítom-
nosti pšenice a ječmene je demonstrována
v následujících testech.

Při těchto testech se na polním pozemku
v Severní Dakotě (USA), který byl dříve těž-
ce zamořen hluchým ovsem (*Avena fatua*)
vyseje jarní pšenice a jarní ječmen. Uvede-
ný pozemek se potom ve stadiu druhého ne-
bo čtvrtého listu hluchého ovsa postříká v
dostatečné míře k dosažení 11,2 nebo 22,4 g
1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazolium-p-toluen-
sulfonátu na ar ošetřovaného pozemku. Sedm
týdnů po zasetí (nebo tři a pět týdnů po apli-
kaci herbicidu) se pozemek prohlédne a kla-

sifikuje podle klasifikačního systému, uve-
deného výše. Použije se s vodou mísitelného
koncentrátu (100 g/l), který má následující
složení.

Přísada	Hmot. %
1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazo- lium-p-toluensulfonát	23,6
Ethylenglykolmonomethyl- ether	76,4
Celkem	100,0

Získané výsledky jsou shrnuty pro pozem-
ky I až IV v následující tabulce VIII.

Tabulka VIII

Sloučenina

Aplikace
g/a

Herbicidní účinnost (škála 0-9)

Hluchý oves

Pšenice

Ječmen

I II III IV I II III IV I II III IV

Ve stadiu
druhého
listu

7 8

11,2
22,4

5 8

8 8

7 5

0 0

0 0

0 0

0 0

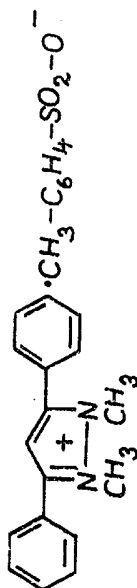
0 0

0 0

Ve stadiu
čtvrtého
listu11,2
22,4

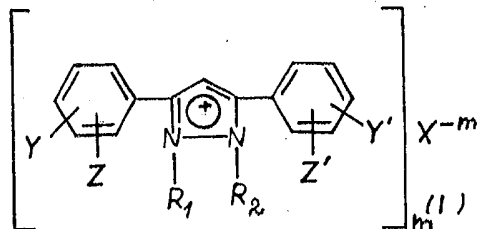
6 8

0 0



PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce



ve kterém

R₁ a R₂ každý znamená alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 4,

X znamená anion s nábojem od 1 do 3,

Y, Y', Z a Z' každý nezávisle znamená člen, zvolený ze skupiny, zahrnující vodík, halogen, nitroskupinu, alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 4, halogenalkylovou skupinu s celkovým počtem atomů uhlíku 1 až 4 a alkoxylovou skupinu s celkovým počtem atomů uhlíku 1 až 4, a m znamená celé číslo 1, 2 nebo 3, přičemž je tento prostředek aplikovatelný v množství s výhodou 5,6 až 33,6 g/a.

2. Herbicidní prostředek podle bodu 1 vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém Y, Y', Z a Z' znamenají vodík,

R₁ a R₂ znamenají metylovou skupinu, m je rovno 1 a

X znamená člen, zvolený ze skupiny, zahrnující chloridový, bromidový, jodidový, acetátový, hydroxidový, hydrogensíranový, methylsulfátový, p-toluensulfonátový, chloristanový a alkylsulfonátový anion s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylovém zbytku.

3. Herbicidní prostředek podle bodu 1 vyznačený tím, že jako účinnou látku obecného vzorce I obsahuje 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazolium-p-toluensulfonát.

4. Herbicidní prostředek podle bodu 1 vyznačený tím, že jako účinnou látku obecného vzorce I obsahuje 1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazoliummethylsulfát.

5. Herbicidní prostředek podle bodu 1 vyznačený tím, že jako účinnou látku obecného vzorce I obsahuje 1,2-dimethyl-3-(m-chlorfenyl)-5-fenylypyrazoliummethylsulfát.

6. Herbicidní prostředek podle bodu 1 vyznačený tím, že jako účinnou látku obecného vzorce I obsahuje 1,2-dimethyl-3-(m-methylfenyl)-5-fenylypyrazoliummethylsulfát.

7. Herbicidní prostředek podle bodu 1 vyznačený tím, že jako účinnou látku obecného vzorce I obsahuje 1,2-dimethyl-3-(o-methylfenyl)-5-fenylypyrazoliummethylsulfát.

8. Herbicidní prostředek podle bodu 1 vy-

značený tím, že jako účinnou látku obecného vzorce I obsahuje 1,2-dimethyl-3-(p-chlorfenyl)-5-fenylypyrazoliummethylsulfát.

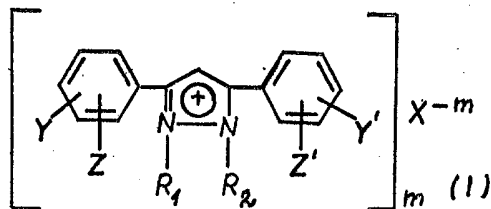
9. Herbicidní prostředek podle bodu 1 pro hubení hluchého ovsa, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém

R₁ znamená metylovou skupinu,

R₂ znamená alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 4,

Y, Y', Z a Z' každý nezávisle znamená člen, zvolený ze skupiny, zahrnující vodík, halogen, metylovou skupinu a methoxylovou skupinu, za předpokladu, že pouze jeden z fenylových kruhů je substituován v poloze para vzhledem k pyrazoliovému kruhu jiným substituentem než vodík.

10. Způsob výroby účinné látky podle bodu 1 obecného vzorce I



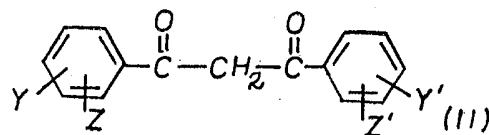
ve kterém

R₁ a R₂ nezávisle znamenají alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy,

X znamená anion s nábojem od 1 do 3,

Y, Y', Z a Z' znamenají nezávisle člen, zvolený ze skupiny, zahrnující vodík, halogen, nitroskupinu, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, halogenalkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 4 a alkoxylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy a

m znamená celé číslo od 1 do 3, za předpokladu, že X^{-m} neznamená J⁻, ClO₄⁻ nebo Cl⁻, když Y, Z, Y' a Z' znamenají vodík a R₁ a R₂ znamenají metylovou skupinu, vyznačený tím, že se keton obecného vzorce II



ve kterém

Y, Y', Z a Z' mají výše uvedený význam, uvede v reakci se sloučeninou obecného vzorce III



(III),

ve kterém

R znamená vodík nebo alkylovou skupinu

s 1 až 4 uhlíkovými atomy, k vytvoření odpovídajícího 3,5-difenylypyrazolu, načež se v případě, že R je alkylová skupina s 1 až 4 uhlíkovými atomy, působí na uvedený pyrazol ekvimolárním množstvím alkylačního činidla k vytvoření odpovídající pyrazoliové soli nebo se v případě, že R znamená vodík, působí na uvedený pyrazol současně nebo

následně dvěmi molárními ekvivalenty jednoho nebo dvou alkylačních činidel k vytvoření odpovídající pyrazoliové soli.

11. Způsob podle bodu 10 vyznačený tím, že se jako alkylačního činidla použije dimethylsulfátu a sloučeniny obecného vzorce II, ve kterém Y, Y', Z a Z' znamenají vodík a R znamená methylovou skupinu.

