



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 07.10.75 (P. 183833)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.77

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1980

Int. Cl.² C07D 231/10
A01N 9/22

Twórca wynalazku: _____

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

**Sposób wytwarzania nowych
1,2-dwualkilo-3,4,5-trójpodstawionych soli pirazoliowych
o właściwościach chwastobójczych**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych 1,2-dwualkilo-3,4,5-trójpodstawionych soli pirazoliowych.

Nowe 1,2-dwualkilo-3,4,5-trójpodstawione sole pirazoliowe wytwarzane sposobem według wynalazku przedstawia ogólny wzór 1, w którym R₁ oznacza rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, rodnik alilowy lub benzyłowy, R₂ oznacza rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, R₃ oznacza rodnik o wzorze 3 lub rodnik naftyłowy, R₅ oznacza rodnik o wzorze 4, R₄ oznacza rodnik alkoksylowy o 1—22 atomach węgla, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, rodnik alkenyloksylowy o 3—4 atomach węgla, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, ewentualnie podstawiony atomem chlorowca, rodnik alkinyloksylowy o 3—4 atomach węgla, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, rodnik o wzorze —O—(CH₂)_n—W—, rodnik alkilotio o 1—22 atomach węgla, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, rodnik alkilosulfonyłowy o 1—22 atomach węgla, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, rodnik o wzorze 5, rodnik o wzorze 6, rodnik o wzorze 7, rodnik o wzorze 8, rodnik o wzorze 9, rodnik o wzorze 10, rodnik o wzorze 11, R₆ oznacza atom wodoru, rodnik metylowy lub fenyłowy, U i V, które mogą być takie same lub różne, oznaczają atom wodoru, chlorowca, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, rodnik alkoksylowy

2

o 1—4 atomach węgla, rodnik NO₂ lub CF₃, W oznacza atom chlorowca, rodnik cyjanowy, karboalkoksylowy o 1—7 atomach węgla, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, rodnik o wzorze 12, rodnik alkoksylowy o 1—7 atomach węgla, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, rodnik alkilotio o 1—7 atomach węgla, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, rodnik alkilosulfonyłowy o 1—7 atomach węgla, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, rodnik benzyliotiołowy lub benzylosulfonyłowy, Z i Z' każdy oznacza atom wodoru, chlorowca, rodnik alkilowy o 1—12 atomach węgla, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, rodnik alkoksylowy o 1—4 atomach węgla, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, lub rodnik fenyłowy, X oznacza anion o ładunku 1—3, korzystnie 1 lub 2, m oznacza całkowitą wartość liczbową 1, 2 lub 3, korzystnie 1 lub 2, n oznacza całkowitą wartość liczbową 1, 2, 3 lub 4.

Do odpowiednich anionów należą takie aniony, jak halogenki, np. chlorek, bromek i jodek, trój-jodek, trójbromek, czterofluoroboran, wodorotlenek, octan, siarczan, wodorosiarczan, metylosiarczan, benzosulfonian, nadchloran, C₁₋₄-alkilobenzenosulfonian, korzystnie p-toluenosulfonian, jednowodorofosforan, C₁₋₄ alkilosulfonian, anion o wzorze 13 oraz anion o wzorze 14, w których to wzorach R₇ i R₈ oznaczają atom chlorowca, R₉ oznacza atom chlorowca, rodnik metylowy, chlorowcometyl lub dwuchlorowcometyl, R₁₀ oznacza

atom chloru lub rodnik metylowy, R_{11} oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy.

Do korzystnych związków wytwarzanych w sposób według wynalazku należą związki o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 każdy oznacza rodnik metylowy lub etylowy, R_3 i R_5 każdy oznacza rodnik fenyłowy, R_4 oznacza rodnik OCH_3 , etoksylowy, rodnik o wzorze OC_3H_7 -n, rodnik 2-propynyloksylowy, rodnik o wzorze OC_4H_9 -n, rodnik o wzorze $OC_{13}H_{27}$ -n, rodnik o wzorze $OC_{16}H_{33}$ -n, rodnik o wzorze $O(CH_2)_2Br$, rodnik o wzorze $CH_2CH=CHCl$, rodnik o wzorze 15, rodnik o wzorze $OCH_2OC_7H_{15}$ -n, rodnik o wzorze SC_4H_9 -n lub rodnik o wzorze 16, w którym Y oznacza atom wodoru, rodnik 4-metyłowy, grupę 3-chloro-4-chloro- lub 4- CF_3 , m oznacza całkowitą wartość liczbową 1, X oznacza metylosiarczan, bromek, chlorek, jodek, nadchloran, fosforan, jednowodorofosforan, wodorosiarczan lub p-toluenosulfonian.

Szczególnie korzystnym związkami są związki o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 i R_2 każdy oznacza rodnik metylowy, R_3 i R_5 każdy oznacza rodnik fenyłowy, R_4 oznacza rodnik metoksylowy, etoksylowy lub 2-propynyloksylowy, m oznacza całkowitą wartość liczbową 1, X oznacza metylosiarczan, chlorek, nadchloran, bromek, jodek, atom wodoru, siarczan lub p-toluenosulfonian. Sole 1,2-dwualkilo-3,5-dwufenylopirazoliowe i ich użycie jako herbicydów, zwłaszcza jako herbicydów dla selektywnego zwalczania owsa gluchego tj. *avena* spp. przedstawiono w polskim opisie patentowym nr 104 157.

Jakkolwiek sole 1,2-dwualkilo-3,5-dwufenylopirazoliowe omówione w cytowanym opisie patentowym są efektywne przy selektywnym zwalczaniu owsa gluchego, to jednak wykazują one jedynie minimum aktywności przeciwko innym chwastom takim jak chwastnica jednostronna, naparstnica czy pausznik krwawy. Zastrzeżenie więc potrzeba opracowania takiego związku, który zwalczałby selektywnie wyżej wymienione chwasty.

Stwierdzono, że podstawienie pierścienia pirazoliowego w pozycji 4, zajmowanej przez atom wodoru, zwłaszcza rodnikiem alkoksylowym wyraźnie zmienia widmo powzrostowej aktywności chwastobójczej, wykazywanej następnie przez żądane związki pirazoliowe. Modyfikacja ta powoduje zmianę aktywności biologicznej tych związków, w wyniku czego ograniczają one wzrost znacznie większej ilości chwastów szerokolistnych i traw. Do najważniejszych przekształceń należą te, które prowadzą do wzmocnienia aktywności chwastobójczej wobec *Sesbania* (*Sesbania exata*), kapusty kaber, szariatu szorstkiego, wilca purpurowego i chwastnicy jednostronnej, oraz do wybiórczości działania tych związków użytych do zwalczania traw w obecności ryżu.

Według wynalazku sposób wytwarzania związków o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , X i m mają wyżej podane znaczenie, polega na tym, że pirazol o wzorze 2 w którym R_1 , R_3 , R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie poddaje się alkilowaniu jak to przedstawiono na schemacie 1.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku pirazol o wzorze 2 poddaje się alkilowaniu korzystnie w środowisku toluenu, ksylenu lub podobnego rozpuszczalnika w temperaturze 70—150°C, korzystnie w temperaturze 70—130°C.

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku są silnymi środkami chwastobójczymi. Są one aktywne wobec licznych chwastów szerokolistnych i chwastów trawiastych, różniąc się swoją aktywnością biologiczną od soli 1,2-dwualkilo-3,5-dwufenylopirazoliowych nie podstawionych w pozycji 4 pierścienia pirazoliowego. Różnica ta polega na większej skuteczności zwalczania chwastów szerokolistnych, takich jak *Sesbania* (*Sesbania exaltata*), kapusta kaber, szariat szorstki, wilc purpurowy oraz chwastów trawiastych, takich jak chwastnica jednostronna, pausznik krwawy, włósnica zielona, oraz na wyższej wybiórczości ograniczania wzrostu chwastów trawiastych w obecności ryżu. Jednakże związki te przejawiają mniejszą aktywność chwastobójczą wobec owsa gluchego od aktywności związków pirazoliowych opisanych w wyżej wspomnianym holenderskim opisie patentowym Klingsberga i współpracowników.

Stwierdzono, że związki wytwarzane sposobem według wynalazku na ogół wykazują najwyższą aktywność chwastobójczą w tym przypadku, kiedy zostają nanoszone na listowie niepożądanych roślin w ilości około 0,1125—4,5 kg kationu/0,4046 hektara.

Korzystną cechą wielu soli pirazoliowych o ogólnym wzorze 1 jest ich dobra rozpuszczalność w wodzie, dzięki czemu można z nich otrzymywać wodne koncentraty. Do korzystnych pod tym względem związków należą metylosiarczany, wodorosiarczany, siarczany, chlorki i bromki. Koncentraty wodne można stosować w formie oprysku listowia niepożądanych roślin, bezpośrednio lub po rozcieńczeniu wodą.

Koncentraty mieszające się z wodą wytwarza się przez rozpuszczenie związku użytego w ilości 15—95% w rozpuszczalniku mieszającym się z wodą użytym w ilości 85—5%. Jako rozpuszczalnik mieszający się z wodą można użyć wodę lub inny polarny rozpuszczalnik mieszający się z wodą, taki jak 2-metoksyetanol-metanol, glikol propylenowy, glikol dwuetylenowy, eter jednoetyłowy glikolu dwuetylenowego, formamid i dwumetyloformamid.

Sposób użycia koncentratu polega na tym, że wprowadza się uprzednio ustaloną ilość mieszającego się z wodą koncentratu do zbiornika opryskiwacza i opryskuje się rośliny mieszaniną użytą bezpośrednio lub łącznie z odpowiednim rozcieńczalnikiem, takim jak woda lub jeden z wyżej wymienionych rozpuszczalników polarnych. Na ogół korzystne jest dodanie do mieszaniny substancji powierzchniowo czynnej.

Jako substancję powierzchniowo czynną korzystnie stosuje się niejonową substancję powierzchniowo czynną, taką jak produkt kondensacji tlenku alkilofenolu z tlenkiem etylenu użytą w ilości około 0,17%—5% objętościowych.

Koncentratem chwastobójczym zawierającym

substancje powierzchniowo czynne można nadać postać wodnych roztworów do opryskiwania, zawierających w przybliżeniu 30% wagowych odpowiedniej soli, około 25–50% wagowych wody oraz 20–45% wagowych wybranej substancji powierzchniowo czynnej.

Do innych postaci należą preparaty pyliste, koncentraty pyłowe i zwilżalne proszki.

Preparaty pyliste wytwarza się na ogół za pomocą zmielenia substancji czynnej, użytej w ilości około 1–25% wagowych, ze stałym rozcieńczalnikiem, takim jak kaolin, attapulgit, ziemia okrzemkowa i temu podobne, użytym w ilości około 99–75%.

Koncentraty pyłowe wytwarza się w sposób podobny do sposobu wytwarzania preparatów pyłowych, z tą różnicą, że mieleniu poddaje się substancję czynną użytą w ilości około 25–95% wagowych z rozcieńczalnikiem użytym w ilości około 75–5% wagowych.

Zwilżalne proszki wytwarza się w taki sam sposób, w jaki wytwarza się koncentraty pyłowe, z tą różnicą, że do mieszaniny dodaje się około 1–5% wagowych czynnika rozpraszającego, takiego jak ligninosulfonian sodowy lub sól sodowa skondensowanego kwasu naftalenosulfonowego i z postacią preparatywną miesza się substancję powierzchniowo czynną użytą w ilości około 1–5%.

W zastosowaniu praktycznym, zwilżalny proszek poddaje się zdyspergowaniu w wodzie, po czym listowie niepożądanych roślin poddaje się działaniu wodnego oprysku. Zazwyczaj wystarczające jest użycie około 0,1125–4,5 kg kationu pirazoliowego/0,4046 hektara, jednakże zazwyczaj do skutecznego ograniczenia wzrostu niepożądanych chwastów szerokolistnych i niepożądanych traw wystarcza użycie 0,225–2,25 kationu/0,4046 hektara.

Niektóre związki wytwarzane sposobem według wynalazku są stosowane jako środki grzybobójcze. Stosowane mogą być również do ochrony roślin przed niższymi organizmami zarodnikowymi. Budowę tych związków przedstawia wzór 17, w którym R_1 i R_2 oznaczają rodniki alkilowe o 1–3 atomach węgla lub rodniki benzylowe, R_3 i R_5 oznaczają rodniki fenyłowe, chlorowcofenylowe lub toluilowe, R_4 oznacza rodnik alkoksylowy o 1–16 atomach węgla, alkoksylowy o 3–4 atomach węgla, alkinyloksylowy o 3–4 atomach węgla, chlorowcoalkenyloksylowy o 3–4 atomach węgla, rodnik o wzorze 18, w którym R_6 oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy a U oznacza atom wodoru, rodnik metylowy, metoksylowy, atom bromu, chloru, grupę cyjanową, trójfluorometylo-
wą, nitrową lub 2,4-dwunitrową, rodnik o wzorze 19, w którym U oznacza atom wodoru, rodnik metylowy, metoksylowy, atom bromu, chloru, grupę cyjanową, trójfluorometylo-
wą, nitrową lub 2,4-dwunitrową lub rodnik o wzorze 5, X oznacza anion o ładunku 1–3, korzystnie 1 lub 2, m oznacza liczbę całkowitą od 1 do 3.

Odpowiednimi anionami są halogenki, np. chlorek, bromek, jodek, trójjodek, trójbromek, wodorotlenek, octan, węglan, kwaśny siarczan, metylosiarczan, benzenosulfonian, nadchloran, alkoksy-

benzenosulfonian o 1–4 atomach węgla, alkilobenzenosulfonian, o 1–4 atomach węgla korzystnie p-toluenosulfonian, jednowodorofosforan i alkanosulfonian o 1–4 atomach węgla.

Do korzystnych związków grzybobójczych należą związki o ogólnym wzorze 17, w którym R_1 oznacza rodnik metylowy, etylowy lub benzylowy, R_2 oznacza rodnik metylowy lub propylowy, R_3 oznacza rodnik fenyłowy, m-chlorofenyłowy i p-tolilowy, R_5 oznacza rodnik fenyłowy, m-chlorofenyłowy, p-chlorofenyłowy, m-tolilowy i p-tolilowy, R_4 oznacza rodnik metoksylowy, etoksylowy, n-propoksylowy i izopropoksylowy, n-, izo- oraz sec-butoksylowy, n-pentyloksylowy, n-heksyloksylowy, n-heptyloksylowy, n-oktyloksylowy, n-decyloksylowy, n-tridecyloksylowy, n-heksadecyloksylowy, aliloksylowy, 2-propynyloksylowy, 2-chloroaliloksylowy, 3-chloroaliloksylowy, benzyl-
loksylowy, α -metylo-benzylloksylowy, o-(m- oraz p-)-chlorobenzylloksylowy, p-bromobenzylloksylowy, m-trójfluorometylobenzylloksylowy, m-cyjanobenzylloksylowy, p-metylobenzylloksylowy, p-metylobenzylloksylowy, p-nitrobenzylloksylowy, rodnik o wzorze 5 i rodnik 2,4-dwunitrofenoksylowy, X oznacza anion taki jak bromek, chlorek, jodek, metylosiarczan, jon czterofluoroboranowy lub nadchloranowy.

Szczególnie korzystnymi związkami są związki o wzorze 17, w którym R_1 oznacza rodnik metylowy lub etylowy, R_2 oznacza rodnik metylowy, R_3 oznacza rodnik fenyłowy i m-chlorofenyłowy, R_5 oznacza rodnik fenyłowy, m-chlorofenyłowy i m-tolilowy, R_4 oznacza rodnik metoksylowy, etoksylowy, n- oraz izo-propoksylowy, n-, izo- oraz secbutolksylowy, n-pentyloksylowy, n-heksyloksylowy, n-heptyloksylowy, n-oktyloksylowy, n-decyloksylowy, n-trójdecyloksylowy, n-heksadecyloksylowy, aliloksylowy, 3-chloroaliloksylowy, 2-propynyloksylowy, benzylloksylowy, α -metylobenzylloksylowy, o-, m- i p-chlorobenzylloksylowy, p-bromobenzylloksylowy, m-nitrofluorometylobenzylloksylowy, p-metylobenzylloksylowy, i p-metoksybenzylloksylowy, X oznacza anion taki jak bromek, chlorek, jodek, metylosiarczan lub nadchloran.

Wszystkie związki wytwarzane sposobem według wynalazku, które występują w formie olejów lub wosków zostały przebadane w podczerwieni. Widma te jednak nie są stosowane do identyfikacji strukturalnej. Związki, które występują w postaci gumy, wszystkie zawierają anion RSO_4^- . Przeprowadza się je w sole ClO_4^- aby potwierdzić strukturę kationową. Charakterystyka n.m.r. dla CH_3SO_4 protonów zawiera się w granicach 5; 6,4–6,8 ppm. Absorpcja w podczerwieni potwierdza CH_3SO_4 — w paśmie 1200–1250 cm^{-1} .

Wynalazek objaśniają następujące przykłady.

Przykład I. Otrzymywanie nadchloranu 4-metoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowego (schemat 2).

2,5 g, 0,0095 mola, 4-metoksy-1-metylo-3,5-dwufenylopirazolu w 80 ml toluenu osuszonego za pomocą sita molekularnego, ogrzano do temperatury 50°C, po czym dodano 2,5 g, 0,02 mola, siarczanu metylu. Otrzymaną mieszaninę mieszano i

ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin, po czym oziębiono i pozostawiono na 16 godzin.

Następnie do mieszaniny dodano 100 ml wody, warstwę wodną oddzielono i zadano 10% wodnym kwasem nadchlorowym. Po upływie 30 minut odsączono 0,6 g produktu w postaci białego proszku. Wydajność: 16%.

Temperatura topnienia: 135—136°C.

Analiza elementarna ($C_{18}H_{19}N_2ClO_5$):

wyliczono C 57,05, H 5,06, N 7,40.

znaleziono C 56,96, H 5,17, N 7,40.

Przykład II. Otrzymywanie metylosiarczanu 4-metoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowego (schemat 3).

W 23 g siarczanu metylu zawieszono 20 g, 0,076 mola, 4-metoksy-1-metylo-3,5-dwufenylopirazolu, w temperaturze 20°C. Otrzymaną mieszaninę zamieszano, przy czym temperatura reakcji podniosła się do 130°C. W temperaturze 70°C mieszanina przybrała postać jednorodnego roztworu, a w temperaturze 130°C nieco ściemniała. Proces prowadzono w ciągu 1 godziny w temperaturze 130°C, a następnie mieszaninę oziębiono i wiano do 250

ml toluenu. Warstwę toluenową zdekantowano, po czym powtórnie dodano toluen i ponownie zdekantowano warstwę toluenową. Czynności te wykonano jeszcze trzeci raz, po czym pozostałość w postaci oleju zadano 10 ml acetonu osuszonego bezwodnym węglanem potasowym.

Otrzymano krystaliczny produkt, który odsączono i przemyto eterem. Przesącz acetonowy odparowano otrzymując 27,5 g oleistej pozostałości, którą rozpuszczono w wodzie i poddano ekstrakcji chloroformem. Warstwę chloroformową odparowano do niewielkiej objętości i dodano do niej eter, otrzymując biały osad. Łącznie otrzymano 22 g produktu o temperaturze topnienia 104,5—105°C. Wydajność 74%.

Przykład III. Opisane w tym przykładzie związki wytwarzano w sposób według wynalazku metodą podaną wyżej w przykładzie I z tym, że użyto inne odczynniki. Otrzymane związki wyszczególniono w poniższej tablicy I. W tablicy I podano także sposób wytwarzania danego związku, użyty odczynnik, wydajność otrzymywania w przypadku jej ustalenia oraz dane charakteryzujące je.

Tablica I

Otrzymywanie i właściwości soli pirazoliowych o ogólnym wzorze I

Związek	Odczynnik	Wydajność w %	Temperatura topnienia w °C	Analiza elementarna	
				wyliczo- no	znaleziono
1	2	3	4	5	6
Bromek 4-metoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$, aq. HBr	57	163—164	C 60,18 H 5,33 N 7,80	59,83 5,41 7,71
Jodek 4-metoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$, aq. HBr	78	167—168	C 53,22 H 4,71 N 6,90	53,27 4,85 6,93
Metylosiarczan 4-metoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	74	104—105	C 58,45 H 5,68 N 7,17	58,62 5,77 7,22
Nadchloran 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-n-propoksy-pirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$, aq. $HClO_4$	70	104—105	C 59,03 H 5,07 N 6,89	58,96 5,76 6,79
Nadchloran 4-allyloksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$, aq. $HClO_4$	70	105—107	C 59,30 H 5,22 N 6,92	59,24 5,24 6,82
Nadchloran 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-/2-propynyloksy-pirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$, aq. $HClO_4$	—	136—137	C 59,63 H 4,75 N 6,95	59,61 4,84 6,75
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-/2-propynyloksy-pirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$, Toluen	26	154—155	C 60,86 H 5,35 N 6,76 S 7,74	61,62 5,35 6,75 7,57

1	2	3	4	5	6
Nadchloran 1-etylo-4-metoksy-2-metylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(C_2H_5)_2SO_4$, aq. $HClO_4$	—	148—149	C 58,09 H 5,38 N 7,13	58,03 5,40 7,17
Nadchloran 4-metoksy-1-metylo-3,5-dwufenylo-2-n-propylopirazoliowy, 1/2 H_2O	$(n-C_3H_7)_2SO_4$ aq. $HClO_4$	53	108,5—108,7	C 57,76 H 5,82 N 6,74	57,96 5,74 6,30
Etylosiarczan 1-etylo-4-metoksy-2-metylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(C_2H_5)_2SO_4$	66	olej	C 60,27 H 6,26 N 6,69 S 7,66	58,65 6,35 6,48 7,40
Metylosiarczan 4-izobutyloksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	93	89—90	C 61,10 H 6,53 N 6,48 S 7,40	61,55 6,68 6,57 7,00
Metylosiarczan 4-heksyloksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	53	64—65	C 62,59 H 7,00 N 6,08 S 6,95	62,11 6,77 5,70 6,41
Metylosiarczan 4-heptyloksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	83	olej	C 63,27 H 7,22 N 5,90 S 6,72	63,21 7,42 5,42 6,43
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-oktyloksypirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	39	olej	C 63,91 H 7,43 N 5,73 S 6,55	64,73 7,30 5,70 6,53
Metylosiarczan 4-decyloksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4 \cdot H_2O$	58	olej	C 62,90 H 7,92 N 5,24 S 5,98	61,28 7,65 5,12 5,78
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-tridecyloksypirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	80	olej	C 66,64 H 8,30 N 5,01 S 5,73	66,22 8,41 5,09 5,76
Metylosiarczan 4-heksadecyloksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	71	wosk	C 67,97 H 8,72 N 4,66 S 5,37	67,21 8,76 4,19 5,06
Metylosiarczan 4-/cykloheksylometylo/oksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	43	olej	C 63,54 H 6,83 N 5,93 S 6,77	65,31 6,56 4,97 5,36
Metylosiarczan 4-/2-chloroalliloksy/-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	36	olej	C 55,93 H 5,14 N 6,21 S 7,11 Cl 7,86	52,67 5,13 6,02 7,34 8,06

1	2	3	4	5	6
Metylosiarczan 4-/5- -chloroalliloksy/-1,2- -dwumetylo-3,5-dwu- fenylopirazoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	86	olej	C 55,93 H 5,14 N 6,21 S 7,11 Cl 7,86	55,95 5,55 6,08 6,83 8,06
Metylosiarczan 1,2- -dwumetylo-4/oktade- cyloksy/-3,5-dwufeny- lopirazoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	27	postać	C 68,76 H 8,98 N 4,46 S 5,09	6,46 8,61 4,56 5,20
Metylosiarczan 4-1,2- -/heptyloksy/etoksy-1,2- -dwumetylo-3,5-dwu- fenylopirazoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	55	olej	C 60,43 H 7,51 N 5,22 S 5,96	60,07 6,97 5,10 5,72
Metylosiarczan 4-/2- -bromoetoksy/-1,2- -dwumetylo-3,5-dwu- fenylopirazoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	78	97—98	C 49,69 H 4,79 N 5,74 S 6,63 Br 16,53	50,43 4,95 5,74 6,46 15,98
Metylosiarczan 4-/2-jo- doetoksy/-1,2-dwume- tylo-3,5-dwufenylo-pi- razoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	79	94—95	C 45,29 H 4,37 N 5,28 S 6,05 J 23,93	45,60 4,27 5,66 6,12 25,09
Metylosiarczan 4-2- -/benzylosulfonylo/eto- ksy-1,2-dwumetylo-3,5- -dwufenylopirazoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	50	123	C 58,04 H 5,41 N 5,01 S 11,47	58,21 5,67 5,93 10,28
Metylosiarczan 1,2- -dwumetylo-4-2/mety- lotio/etoksy-3,5-dwu- fenylopirazoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ Toluen	20	159,5—161	C 51,51 H 4,97 N 6,01 S 6,88 J 27,21	50,07 4,90 5,94 5,84 28,76
Metylosiarczan 4-/bu- tylotio/-1,2-dwumety- lo-3,5-dwufenylopira- zoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ Benzen	49	postać syropu	C 58,92 H 6,29 N 6,25 S 14,27	58,62 6,51 6,28 14,04
Jodek 4-/butylo-1,2- -dwumetylo-3,5-dwu- fenylopirazoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ aq. KJ	—	137—138	C 54,30 H 5,43 N 6,03 S 6,90 J 27,32	54,35 5,09 5,98 6,78 27,70
Metylosiarczan 4-/bu- tylosulfonylo/-1,2-dwu- metylo-3,5-dwufenylo- pirazoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	76	164—168	C 54,99 H 5,87 N 5,83 S 13,32	55,08 6,22 5,93 13,23
Metylosiarczan 4-/fe- nylotio/-1,2-dwumety- lo-3,5-dwufenylopira- zoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	32	171—171,5	C 61,53 H 5,16 N 5,98 S 13,66	61,76 4,90 5,91 13,90
Metylosiarczan 4-/fe- nylosulfonylo/-1,2-dwu- metylo-3,5-dwufenylo- pirazoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	30	185—186	C 57,60 H 4,83 N 5,60 S 12,79	57,91 4,60 5,69 12,99

1	2	3	4	5	6
Metylosiarczan 4-propoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	90	olej	C 58,16 H 6,47 N 6,42 S 7,35 (1 H ₂ O)	58,16 6,20 6,29 7,62
Chlorek 4-propoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$ Dowex 1 — X 8 (forma jonowa Cl ⁻)	—	postać higroskopijnego ciała stałego	C 70,07 H 6,76 N 8,17 Cl 10,34	55,19 5,09 6,10 23,08
Bromek 4-propoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$ HBr	—	olej	C 62,02 H 5,99 N 7,24 Br 20,64	61,45 6,28 7,14 20,31
Jodek 4-propoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$ KJ	—	140—141	C 55,31 H 5,34 N 6,45 J 29,33	54,96 5,26 6,45 29,49
Metylosiarczan 4-izopropoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	95	95—98	C 57,78 H 6,47 N 6,42 S 7,35 (1 H ₂ O)	58,09 6,15 6,30 7,80
Nadchloran 4-izopropoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$ HClO ₄	—	145—147	C 59,03 H 5,70 N 6,89 Cl 8,72	59,01 5,69 6,82 8,74
Metylosiarczan 4-butoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	73	olej	C 61,10 H 6,53 N 6,48 S 7,45	60,96 6,48 6,38 7,21
Nadchloran 4-butoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$ HClO ₄	—	124—125	C 59,94 H 5,99 N 6,82 Cl 8,42	60,28 5,93 6,73 8,38
Metylosiarczan 4-II-rzęd. butoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$ HClO ₄	81	149—150	C 59,94 H 5,99 N 6,66 Cl 8,43	59,95 5,93 6,65 8,51
Nadchloran 4-II-rzęd. butoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$ HClO ₄	—	149—150	C 59,94 H 5,99 N 6,66 Cl 8,43	59,95 5,93 6,65 8,51
Metylosiarczan 4-pentoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	66	olej	C 60,63 H 6,86 N 6,15 S 7,04 (1/2 H ₂ O)	60,76 6,89 5,99 6,97
Nadchloran 4-pentoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$ HClO ₄	—	96—97	C 60,75 H 6,26 N 6,44 Cl 8,15	60,46 6,18 6,25 8,12

1	2	3	4	5	6
Metylosiarczan 4-/o- -chlorobenzylloksy/-1,2- -dwumetylo-3,5-dwufe- nylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	62,6	95—98	C 59,94 H 5,03 N 5,59 S 6,40 Cl 7,08	59,84 4,96 5,71 6,32 8,68
Metylosiarczan 4-/m- -chlorobenzylloksy/-1,2- -dwumetylo-3,5-dwufe- nylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	90,7	77—79	C 59,94 H 5,03 N 5,59 S 6,40 Cl 7,08	59,62 4,94 5,69 6,18 7,05
Metylosiarczan 4-/p- -chlorobenzylloksy/-1,2- -dwumetylo-3,5-dwu- fenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	78,3	wosk	C 57,85 H 5,25 N 5,28 S 6,18 Cl 6,83 (1 H ₂ O)	56,93 4,98 5,21 6,02 13,37 ślady CHCl ₃
Nadchloran 4-/p-chlo- robenzylloksy/-1,2-dwu- metylo-3,5-dwufenylo- pirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$ HClO ₄	—	128—130	C 58,90 H 4,53 N 5,73 Cl 14,19	59,53 4,65 5,73 14,78
Metylosiarczan 4-/2,6- -dwuchlorobenzyllo- ksy/-1,2-dwumetylo- -3,5-dwufenylopirazo- liowy	$(CH_3)_2SO_4$	74,2	189—190	C 56,08 H 4,52 N 5,23 S 5,99 Cl 13,24	55,40 4,62 5,19 6,20 13,84
Metylosiarczan 4-/3,4- -dwuchlorobenzyllo- ksy/-1,2-dwumetylo- -3,5-dwufenylopirazo- liowy	$(CH_3)_2SO_4$	63	77—85	C 53,87 H 4,34 N 5,03 S 5,75 Cl 13,72 (H ₂ O)	54,22 4,45 4,97 5,96 15,77
Metylosiarczan 4-/p- -metylobenzylloksy/-1,2- -dwumetylo-3,5-dwu- fenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	70,7	105—108	C 64,99 H 5,87 N 5,83 S 6,67	63,92 6,06 5,83 6,77
Metylosiarczan 4-/p- -bromobenzylloksy/-1,2- -dwumetylo-3,5-dwu- fenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	89,9	73—79	C 54,64 H 4,59 N 5,10 S 5,83 Br 14,54	52,72 4,73 4,95 6,27 13,20
Nadchloran 4-/p-bro- mobenzylloksy/-1,2- -dwumetylo-3,5-dwu- fenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$ HClO ₄	—	156—158	C 54,01 H 4,16 N 5,25 Br 14,97 Cl 6,64	53,79 4,08 5,13 15,11 6,43
Metylosiarczan 4-/p- -metoksybenzylloksy/- -1,2-dwumetylo-3,5- -dwufenylopirazoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	78,4	105—107	C 62,87 H 5,68 N 5,64 S 6,46	61,90 5,68 5,57 6,56
Metylosiarczan 4-/p- -III-rzęd.-butyloben- zylloksy/-1,2-dwumety- lo-3,5-dwufenylopira- zoliowy	$(CH_3)_2SO_4$	77,6	111—115	C 65,51 H 6,64 N 5,27 S 6,03 (1/2 H ₂ O)	65,60 7,14 5,43 6,31

1	2	3	4	5	6
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4- <i>am</i> -/trójfluorometylo/-benzylooksy-pirazoliowy	(CH ₃) ₂ SO ₄	80	wosk	C 58,43 H 4,72 N 5,24 S 6,00 F 10,66	57,57 4,59 4,94 5,83 10,83
Nadchloran 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4- <i>m</i> -/trójfluorometylo/benzylooksy pirazoliowy	(CH ₃) ₂ SO ₄ HClO ₄	—	157—158	C 57,42 H 4,24 N 5,36 Cl 6,78 F 10,90	56,99 4,31 5,16 7,08 10,52
Metylosiarczan 4- <i>m</i> -cyjanobenzylloksy/1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	(CH ₃) ₂ SO ₄	85,9	—	C 61,27 H 5,34 N 8,25 S 6,29 (1 H ₂ O)	61,60 4,95 8,05 6,10
Nadchloran 4- <i>m</i> -cyjanobenzylloksy/-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	(CH ₃) ₂ SO ₄ HClO ₄	—	114—115	C 62,57 H 4,62 N 8,76 Cl 7,39	62,57 4,68 8,60 7,39
Metylosiarczan 4- <i>p</i> -nitrobenzylloksy/-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	(CH ₃) ₂ SO ₄	81	128—129	C 58,71 H 4,93 N 8,22 S 6,27	58,62 5,05 8,17 6,40
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-4- <i>a</i> -metylobenzylloksy/-3,5-dwufenylopirazoliowy	(CH ₃) ₂ SO ₄	—	postać higroskopijnego ciała stałego	C 60,40 H 6,24 N 5,42 S 6,21 (2 H ₂ O)	60,04 6,19 5,30 5,93
Nadchloran 1,2-dwumetylo-4- <i>p</i> -metylobenzylloksy/-3,5-dwufenylopirazoliowy	(CH ₃) ₂ SO ₄ HClO ₄	—	166—167	C 64,05 H 5,38 N 5,98 Cl 7,56	63,87 5,17 5,69 6,87
Metylosiarczan 4-dwufenylometoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	(CH ₃) ₂ SO ₄	—	95—98	C 66,30 H 5,74 N 4,99 S 5,71 (H ₂ O)	65,21 5,75 5,24 6,17
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-4- <i>p</i> -nitrofenoksy/-3,5-dwufenylopirazoliowy	(CH ₃) ₂ SO ₄	71	178—179	C 55,89 H 4,89 N 8,15 S 6,22 (1 H ₂ O)	55,62 4,07 7,86 6,15
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-4- <i>p</i> -chlorofenoksy/-3,5-dwufenylopirazoliowy	(CH ₃) ₂ SO ₄	96,5	133—138	N 5,75 S 6,59	5,05 5,89
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-4-fenoksy-3,5-dwufenylopirazoliowy	(CH ₃) ₂ SO ₄	27,3	postać higroskopijnego ciała stałego		
Metylosiarczan 1- <i>allilo</i> -2-metylo-3,5-dwufenylo-4-propoksy-pirazoliowy	(DMS) Benzen	89	postać oleju	C 59,72 H 6,54 N 6,06 S 6,93 (H ₂ O)	58,64 6,50 6,34 7,19

1	2	3	4	5	6
Metylosiarczan 4-benzyloksy-1-metylo-2-pentylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	DMS Ksylen	50	postać oleju	C 64,42 H 6,34 N 5,18 S 5,93	64,17 6,54 5,51 6,49
Metylosiarczan 4-benzyloksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	DMS Ksylen	78	131—132	C 63,42 H 5,77 N 6,16	64,32 5,68 5,93
Nadchloran 4-benzyloksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	DMS aq. HClO ₄	—	198—199	C 63,37 H 5,10 N 6,16	63,52 5,26 6,07
Czterofluoroboran 4-benzyloksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	DMS aq. NaBF ₄	—	178—179,5	C 65,18 H 5,24 N 6,33	65,28 5,30 6,37
Etylosiarczan 4-benzyloksy-3,5-dwufenylo-1,2-dwuetylopirazoliowy	Siarczan metylu (DES) Benzen	31	postać oleju	C 63,86 H 6,50 N 5,32 S 6,09 (H ₂ O)	62,60 6,18 5,50 6,36
Jodek 4-benzyloksy-3,5-dwufenylo-1-etylo-2-metylopirazoliowy	DMS Benzen NaJ	45	148,5—150,0	C 60,49 H 5,08 N 5,64 J 25,57	60,45 4,90 5,58 25,55
Jodek 4-benzyloksy-3,5-dwufenylo-2-metylo-1-n-propylopirazoliowy	DMS aq. NaJ	—	106—138		
Metylosiarczan 4-benzyloksy-3,5-dwufenylo-1,2-metylo-1-n-	DMS Benzen	65	postać oleju	C 65,57 H 6,11 N 5,67 S 6,48	65,40 6,05 5,72 6,44
Metylosiarczan 4-benzyloksy-3,5-dwufenylo-4-metoksypirazoliowy · H ₂ O	(CH ₃) ₂ SO ₄	—	postać oleju	C 61,98 H 5,83 N 5,78	61,92 5,99 5,48
Nadchloran 1-benzylo-3,5-dwufenylo-4-metoksypirazoliowy	(CH ₃) ₂ SO ₄ HClO ₄	28	165—166,5	C 63,36 H 5,10 N 6,16	61,87 5,15 6,03
Nadchloran 3,5-dwufenylo-1-metylo-4-metoksy-2-propylopirazoliowy	Siarczan propylu HClO ₄	49	108,5—108,7	C 59,04 H 5,70 N 6,89	57,96 5,74 6,30
Metylosiarczan 5-/p-chlorofenylo/-1,2-dwumetylo-3-fenylo-4-propoksypirazoliowy	(CH ₃) ₂ SO ₄	86	64—65	C 55,68 H 5,56 N 6,19 S 7,08 Cl 7,83	55,39 5,89 6,05 7,08 7,76
Nadchloran 5-/p-chlorofenylo/-1,2-dwumetylo-3-fenylo-4-propoksypirazoliowy	(CH ₃) ₂ SO ₄ HClO ₄	—	147—148	C 54,44 H 5,03 N 6,35 Cl 16,08	54,87 5,10 6,28 16,03

1	2	3	4	5	6
Czterofluoroboran 1,2-dwumetylo-4-propoksy-3,5-dwu-p-tolilopirazoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ aq. NaBF_4	—	124,5—126,5	C 62,58 H 6,45 N 6,63 F 17,99	62,49 6,67 6,59 17,82
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3-fenyl-4-propoksy-5-m-tolilopirazoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	67	73—79	C 61,09 H 6,52 N 6,48 S 7,41	61,34 6,48 6,44 7,60
Metylosiarczan 3,5-dwu/m-chlorofenyl-1,2-dwumetylo-4-propoksypirazoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	69	151,5—153,7	C 51,75 H 4,96 N 5,75 S 6,56 Cl 14,55	51,65 4,64 5,64 6,69 14,83
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3-fenyl-4-propoksy-5-p-tolilopirazoliowy · 1/2 H_2O	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	96	postać żółtej gumy	C 59,85 H 6,62 N 6,34 S 7,26	60,15 6,42 6,17 7,13
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-4-propoksy-3,5-dwu-m-tolilopirazoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	79	91—93	C 61,86 H 6,77 N 6,27 S 7,18	62,01 6,78 6,26 7,24
Metylosiarczan 3-p-butoksy-fenyl-1,2-dwumetylo-5-fenyl-4-propoksypirazoliowy · 1/4 H_2O	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	83	postać żółtej gumy	C 60,65 H 7,02 N 5,66 S 6,48	60,36 6,71 5,83 6,79
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3-/2-naf-tylo/-5-fenyl-4-propoksypirazoliowy, u-wodniony	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	98	postać szklista	C 62,88 H 6,12 N 5,86 S 6,71 (1/2 H_2O)	62,84 6,15 5,90 6,89
Metylosiarczan 3-/4-bifenyl-1,2-dwumetylo-5-fenyl-4-propoksypirazoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	97	postać szklista	C 65,56 H 6,11 N 5,66 S 6,48	65,40 6,13 5,41 6,28
Metylosiarczan 3-0-chlorofenyl-1,2-dwumetylo-5-fenyl-4-propoksypirazoliowy, u-wodniony	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	85	postać szklista	C 55,68 H 5,56 N 6,18 S 7,08	55,33 5,55 5,91 6,72
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3-p-dodecylofenyl-5-fenyl-4-propoksypirazoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	—	postać oleju		
Metylosiarczan 3-/p-chlorofenyl-4-metoksy-1,2-dwumetylo-5-fenylpirazoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	66,4	110—111	C 53,70 H 4,98 N 6,60 S 7,55 Cl 8,34	55,89 5,43 6,93 7,16 7,86
Nadchloran 3-/p-chlorofenyl-4-metoksy-1,2-dwumetylo-5-fenylpirazoliowy	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ HClO_4	—	76—78	C 52,30 H 4,39 N 6,78 Cl 17,16	52,53 4,47 6,67 17,15

Przykład IV. Powschodową aktywność chwastobójczą związków wytwarzanych w sposób według wynalazku wykazano za pomocą następujących testów, w których na różne rośliny jednoliścienne i dwuliścienne działano badanymi związkami zdyspergowanymi w mieszaninie wody i acetonu.

Siewki roślin wzrastały w komorze zabiegowej w ciągu 2 tygodni. Badane związki były zdyspergowane w mieszaninie 50:50 acetonu i wody, zawierającej 0,5% Tween^R 20, jednolaurymianu polioksyetylenosorbitanu, substancji powierzchniowo czynnej, produkcji Atlas Chemical Industries w ilościach wystarczających do nasienienia około 0,225—4,5 kg aktywnego związku (0,4046 hektara, w przewidzianym czasokresie przy użyciu do oprysku roślin dyszy rozpryskowej pracującej pod ciśnieniem 2,8 atm.

Po oprysku rośliny przeniesiono do szklarni, po czym prowadzono ich hodowlę w zwykły sposób, przyjęty dla upraw szklarniowych. Po upływie dwóch tygodni oglądano siewki i szacowano ich stan według opisanej poniżej skali ocen. Uzyskane wyniki zamieszczono w poniższej tablicy 2. Z danych uwidocznionych w tablicy 2 wynika, że związki wytwarzane w sposób według wynalazku skutecznie ograniczają wzrost różnych chwastów szerokolistnych i chwastów trawiastych, a niektóre związki wykazują aktywność wobec chwastnicy jednostronnej. Wybiórczość działania, jaką przejawiają niektóre z badanych związków, wykazano przez stwierdzenie faktu nieuszkodzenia pszenicy, jęczmienia i ryżu przez te związki, użyte w ilościach skutecznie ograniczających wzrost chwastów szerokolistnych i chwastów trawiastych, a zwłaszcza chwastnicy jednostronnej, względnie tylko nieznacznego oddziaływania.

Skala ocen

Punktacja	Różnica we wzroście w porównaniu z kontrolą w %*	
	1	2
0 Brak wpływu		0
1 Wpływ przypuszczalny		1—10
2 Słaby wpływ		11—25
3 Umiarkowany wpływ		26—40
4 Określone uszkodzenie		41—60
6 Wpływ chwastobójczy		61—75
7 Silny wpływ chwastobójczy		76—90
8 Niemal całkowite zniszczenia		91—99
9 Zniszczenie całkowite		100
4 Wzrost nienormalny, to znaczy wystąpienie określonej fizjologicznej nieprawidłowości wzrostu, ale ogólny wpływ badanego związku mniejszy od odpowiadającego 5 na skali ocen		

W powyższej skali ocen użyto następujące skróty:

* Oparta na wzrokowej ocenie ilości, wysokości, siły, chlorozy, nieprawidłowości wzrostu i ogólnego wyglądu roślin.

Tablica 2

Powzrostowa aktywność chwastobójcza

Związek	Dawka kg/0,4046 ha	SE	KB	KK	SS	CJ	PK	WZ	OG	ZA	SK	BP	PZ	WP	JZ	RU
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Nadchloran	4,5	—	9	9	9	0	5	2	2	0	2	7	—	—	—	—
4-alliloksy-	1,8	—	—	9	9	—	1	3	2	1	0	—	—	0	5	0
1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-pirazoliowy	0,45	—	—	9	9	—	0	2	1	1	0	—	—	0	3	0
Nadchloran	4,05	—	9	9	9	9	9	3	5	5	3	9	—	—	—	—
1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-n-propoksy-pirazoliowy	1,80	—	9	9	9	8	9	3	3	3	3	6	—	0	2	0
	0,45	—	9	9	9	3	8	2	2	1	2	6	—	0	0	0

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Nadchloran 1,2-dwumetylo-3,5- dwufenylo-4-(2-propy- nyloksy)-pirazoliowy	1,80 0,45 0,225	— — —	— — —	7 5 3	9 8 2	— — —	6 1 0	3 2 1	2 0 0	1 1 0	8 3 0	5 3 3	— — —	1 0 0	— — —	2 0 0
Nadchloran 4-metoksy-1,2-dwumetylo-3,5- dwufenylo-pirazoliowy	1,80 0,45 0,225	— — —	— — —	9 9 9	9 8 3	— — —	9 0 0	9 8 9	9 6 5	3 0 0	8 6 0	8 9 5	— — —	0 0 0	7 0 0	0 0 0
Metylosiar- czan 1,2- dwumetylo-3,5-dwufe- nylo-4- (2-propy- nyloksy) pirazoliowy	1,80 0,45 0,225	8* 6* 2*	— — —	9 8 8	9 9 9	— — —	9 7 7	5 5 2	7 5 1	2 1 0	6 5 0	8* 5* 2*	5* 5* 1*	1 0 0	8* 2* 1*	0 0 0
Metylosiar- czan 4-me- toksy-1,2- dwumetylo-3,5-dwufe- nylo-pira- zoliowy	1,80 0,45 0,225	8 3 2	— — —	— — —	9 9 3	— — —	9 8 3	8 8 3	5 2 2	2 1 3	8 7 2	9 8 9	8 3 2	— — —	9 7 9	— — —
Nadchloran 4-etoksy-1,2-dwumetylo-3,5- dwufenylo-pirazoliowy	1,80 0,45 0,225	9 5 3	— — —	9 9 9	9 9 9	2 2 0	8 3 1	8 7 7	8 6 5	5 3 1	— — —	8 3 2	8 3 7	— — —	3 1 0	— — —
Bromek 4- metoksy-1,2-dwumetylo-3,5- dwufenylo-pirazo- liowy	1,80 0,45 0,225	9 7 3	— — —	9 9 8	9 9 9	— — —	6 6 2	8 9 9	7 3 1	3 1 1	2+ 1+ 0+	9 9 9	9 9 7	— — —	9 8 3	— — —
Jodek 4- metoksy-1,2-dwumetylo-3,5- dwufenylo-pirazoliowy	1,80 0,45 0,225	9 3 3	— — —	9 9 8	9 9 8	— — —	6 3 2	9 8 7	8 8 1	6 6 1	7+ 1+ 0+	9 9 8	9 9 8	— — —	7 6 3	— — —
Nadchloran 4-benzyllok- sy-1,2-dwu- metylo-3,5- dwufenylo- pirazoliowy	4,50 1,80 0,45 0,225	— — — —	7 — — —	8 8 8 7	9 9 9 8	0 — — —	1 7 6 3	0 1 1 0	0 6 6 2	0 1 1 1	0 0 0 0	6 6 5 0	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Metylosiar- czan 4- benzyloksi- 1,2-dwume- tylo-3,5- dwufenvlo- pirazoliowy	4,50 1,35 0,45	8 8 0	— — —	9 9 9	9 9 8	0 5 0	6 2 3	3 2 1	2 2 1	3 2 1	2 1 0	9 6 —	— — —	— — —	— — —	— — —
Nadchloran 3,5-dwufe- nylo-1-ety- lo-4-metok- sy-2-mety- lopirazo- liowy	4,50 1,80	5 7	— —	9 —	9 8	7 —	9 6	8 —	1 1	2 1	5 0	9 2	9 8	— —	— 1	— —
Nadchloran 3,5-dwufe- nylo-4-me- toksy-2-me- tylo-1-n-pro- pylopirazo- liowy	4,50 1,80	7 5	— —	7 —	9 9	2 —	5 1	5 —	1 0	2 0	5 1	2 1	9 6	— —	— 5	— —
Metylosiar- czan 1-ben- zyl-3,5- dwufenvlo- 4-metoksy- 2-metylo- pirazoliowy	4,50 1,80	8 9	— —	9 9	9 9	9 8	5 9	3 2	3 2	5 2	6 2	9 7	9 8	— —	— —	— —
Nadchloran 1-benzyl- 3,5-dwufe- nylo-4-me- toksy-2-me- tylopirazo- liowy	4,50 1,80 0,45	8 3 1	— — —	9 9 9	9 8 7	9 8 9	2 1 0	6 2 0	3 1 0	6 1 0	3 2 0	5 2 1	9 9 7	— — —	— — —	— — —
Metylosiar- czan 1,2- dwumetylo- 3,5-dwufe- nylo-4-n- propoksy- pirazolio- wy · H ₂ O	4,50 1,80 0,45	7 9 2	— — —	9 9 9	9 9 7	9 9 0	5 6 3	2 1 1	1 1 1	2 2 1	7 6 2	9 7 3	9 7 6	— — —	— 2 2	— — —
Bromek 1,2- dwumetylo- 3,5-dwufe- nylo-4-n- propoksy- pirazoliowy	4,50 1,80	6 8	— —	9 9	9 9	— 9	3 7	3 5	2 2	1 5	6 6	3 7	9 8	— —	— 2	— —

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Metylosiar- czan 1,2- dwumetylo- 3,5-dwufe- nylo-4-1- propoksy- pirazoliowy. H ₂ O	4,50 1,80 0,45	8 9 3	— — —	9 9 9	9 9 9	6 9 0	5 9 3	3 7 5	5 6 5	1 5 2	3 — —	8 8 2	7 6 2	— — —	— 5 5	— — —
Nadchloran 1,2-dwume- tylo-3,5- dwufenylo- 4-1-propo- ksypirazo- liowy	4,50 1,80 0,45	8 7 7	— — —	9 9 9	9 9 9	2 5 3	9 3 5	6 3 5	5 5 2	3 7 3	5 — —	5 7 5	9 1 5	— — —	— 7 5	— — —
Jodek 1,2- dwumetylo- 3,5-dwufe- nylo-4-n- propoksy- pirazoliowy.	4,50 1,80 0,45 0,225	9 9 5 1	— — — —	9 9 9 9	9 9 9 9	1 9 9 6	2 7 1 1	2 5 2 1	2 6 1 1	2 7 2 5	5 	8 8 5 3	8 7 2 0	— — — —	— 6 5 3	— — — —
Nadchloran 4-n-butok- sy-1,2-dwu- metylo-3,5- dwufenylo- pirazoliowy	4,50 1,80 0,45 0,225	8 9 7 7	— — — —	9 9 9 8	9 9 9 9	9 9 8 8	5 5 3 5	3 5 5 2	3 6 6 2	7 6 3 1	7 — — —	6 3 2 2	9 7 3 2	— — — —	— 6 6 3	— — — —
Metylosiar- czan 4-n- butoksy- 1,2-dwume- tylo-3,5- dwufenylo- pirazoliowy. H ₂ O	4,50 1,80 0,45	7 9 2	— — —	9 9 9	9 9 9	9 9 9	3 9 2	3 3 5	3 3 3	6 5 1	1 — —	3 8 8	5 8 3	— — —	— 5 5	— — —
Nadchloran 1,2-dwume- tylo-3,5- dwufenylo- 4-n-penty- loksypira- zoliowy	4,50 1,80 0,45	9 9 9	— — —	9 9 8	9 8 5	9 9 5	3 5 3	6 5 2	8 3 1	8 5 2	3 — —	8 6 3	7 5 2	— — —	— 3 3	— — —
Metylosiar- czan 1,2- dwumetylo- 3,5-dwufe- nylo-4-n- pentylok- sypirazo- liowy · 1/2 H ₂ O	4,50 1,80 0,45	9 9 6	— — —	9 9 9	9 9 8	— 9 5	3 7 3	3 5 6	7 2 1	3 5 2	3 — —	9 7 3	6 6 3	— — —	— 5 5	— — —

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Metylosiar- czan 4-II- rząd.butok- sy-1,2-dwu- metylo-3,5- dwufenylo- pirazoliowy	4,50 1,80 0,45	9 9 7	— — —	9 9 9	9 8 7	9 9 0	9 9 3	5 6 3	2 1 1	3 2 1	2 — —	9 9 5	9 6 3	— — —	— 6 3	— — —
Nadchloran 4-II-rząd.- butoksy-1,2- dwumetylo- 3,5-dwufe- nylopira- zoliowy	4,50 1,80	9 9	— —	9 9	9 8	9 9	7 6	6 3	9 1	6 1	3 —	9 1	9 1	— —	— 3	— —
Metylosiar- czan 5-p- chlorofeny- lo-1,2-dwu- metylo-3- fenylo-4- n-propoksy- pirazoliowy	4,50	7	—	9	9	6	5	7	7	5	2	—	—	—	—	—
Metylosiar- czan 4-izo- butoksy- 1,2-dwume- tylo-3,5- dwufenylo- pirazoliowy	4,50	8	—	8	9	0	7	8	7	6	3	7	8	—	—	—
Metylosiar- czan 1,2- dwumetylo- 3,5-dwufe- nylo-4-n- heksyloksy- pirazoliowy	4,50	9	—	9	9	5	5	6	7	8	2	9	8	—	—	—
Metylosiar- czan 1,2- dwumetylo- 3,5-dwufe- nylo-4-n- heptyloksy- pirazoliowy	4,50	9	—	9	9	5	6	6	6	6	2	6	8	—	—	—
Metylosiar- czan 1,2- dwumetylo- 3,5-dwufe- nylo-4-n- oktyloksy- pirazoliowy	4,50	9	—	8	9	5	7	6	6	6	2	6	9	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Metylosiar- czan 4-n- decyloksy- 1,2-dwume- tylo-3,5- dwufenylo- pirazolio- wy · H ₂ O	4,50 1,80	8 3	— —	9 7	9 7	2 2	3 3	6 6	6 3	6 3	1	6 3	8 2	— —	— 5	— —
Metylosiar- czan 1,2- dwumetylo- 3,5-dwufe- nylo-4-n- tridecyl- oksypira- zoliowy	4,50 1,80	6 3	— —	9 9	9 7	3 9	5 6	5 3	6 2	5 5	1	5 6	5 9	— —	— —	— —
Metylosiar- czan 1,2- dwumetylo- 3,5-dwufe- nylo-4-n- heksadecy- loksypira- zoliowy	4,50	3	—	6	9	1	7	5	5	5	0	4	0	—	—	—
Metylosiar- czan 4-cyk- loheksylo- metoksy- 1,2-dwume- tylo-3,5- dwufenylo- pirazoliowy	4,50 1,80	9 5	— —	9 6	9 7	7 2	3 1	6 1	8 1	7 2	2 1	6 3	8 6	— —	— —	— —
Metylosiar- czan 5-p- chlorofeny- lo-1,2-dwu- metylo-4- metoksy-3- fenylopira- zoliowy	4,50	7	—	8	9	5	5	7	1	2	6	6	6	—	—	—
Metylosiar- czan 1,2- dwumetylo- 3,5-dwufe- nylo-4/4- metoksy- benzylopi- razoliowy	4,50	7	—	9	9	0	3	1	1	2	1	5	6	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Czterofluoroboran 1,2-dwumetylo-4-n-propoksy-3,5-dwup-tolilopirazoliowy	4,50	9	—	9	9	5	2	3	7	6	1	5	3	┌	—	—
Metylosiarczan 4/4-bromobenzylo/oksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	4,50	6	—	5	3	2	1	0	1	1	1	2	5	┌	—	—
Metylosiarczan 4-/4-chlorobenzylo/oksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	4,50	7	—	6	5	2	0	3	6	5	2	0	0	┌	—	—
Metylosiarczan 4-/3-chlorobenzylo/oksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	4,50	5	—	8	5	1	1	2	2	3	2	5	5	┌	—	—
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4/3-trójfluorometylobenzyloksypirazoliowy	4,50	3	—	9	8	2	1	1	1	1	1	6	3	┌	—	—
Metylosiarczan 4-/3-cyjanobenzylo/oksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy · H ₂ O	4,50	2	—	6	7	0	0	0	0	0	1	3	1	┌	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Metylosiar- czan 1,2- dwumetylo- 3,5-dwufe- nylo-4-/4- metyloben- zylo/oksy- pirazoliowy	4,50	7	—	9	8	2	0	2	2	2	2	6	1	—	—	—
Metylosiar- czan 4-/2- chlorobenzy- lo/oksy-1,2- dwumetylo- 3,5-dwufe- nylopira- zoliowy	4,50	6	—	7	7	0	3	1	1	1	1	0	0	—	—	—

W powyższej tablicy 2 użyto następujące skróty:

- * Dane uzyskane w oddzielnych doświadczeniach
+ Dane uzyskane po upływie 6 tygodni
SE Sesbania (*Sesbania exaltata*)
KB Komosa biała (*Chenopodium album*)
KK Kapusta kaber (*Brassica kaber*)
SS Szarłat szorstki (*Amaranthus retroflexus*)
CJ Chwastnica jednostronna (*Echinochloe crus-galli*)

- PK Palusznik krwawy
WZ Włośnica zielona (*Setaria viridis*)
OG Owies głuchy (*Avena fatua*)
ZA Zaślaz Awicenny (*Abutilon theophrasti*)
SK Ślaziwiec kolczasty (*Sida spinosa*)
BP Bożybył posypek (*Ambrosia vulgare*)
WP Wilec purpurowy (*Ipomoea purpurea*)
JZ Jęczmień zwyczajny (*Hordeum vulgare*)
RU Ryż uprawny (*Oryza sativa*)

Przykład VI. W celu określenia skuteczności soli pirazoliowych stosowanych jako środki grzybobójcze przebadano w następujących doświadczeniach różne odmiany grzybów chorobotwórczych, roślin uprawnych i rozmaite sole pirazoliowe. Choroby roślin uprawnych, metody badawcze i stosowane dawki podane są niżej razem z otrzymanymi danymi.

Czynniki chorobotwórcze:

Piricularia oryzae Carvara, powodująca warzenie ryżu.

Venturia inaequalis (Cke) Wint. wywołująca narośla na jabłkach.

Erysipke sitchoracearum DC, przyczyna powstawania pylistego nalotu na dyniach.

Podosphaera leucotricha (E. E.) Salm., przyczyna pylistego nalotu na jabłkach i gruszkach.

Erysiphe graminis f. sp. tritici powodująca powstawanie pylistego nalotu na zbożu.

Erysiphe graminis f. sp. hordei powodująca powstawanie pylistego nalotu na jęczmieniu.

Rośliny uprawne:

Ryż uprawny (*Oryza sativa*) (Cv. Nato),

Ogórek (*Cucumis sativus*) (Cv. Marketer).

Jabłoń (*Malus sylvestris*) (Secdliny).

Pszemica (*Triticum aestivum* Cv Bonanza).

Jęczmień zwyczajny (*Hordeum vulgare* Cv. Larker).

Rośliny uprawia się osobno w kwadratowych cegiełkach torfu o boku 5,08 cm i umieszcza na tydzień przed spryskaniem w sprasowanych pla-

skich koszach z włókna o wymiarach 7,62×25,4 cm. Z wyjątkiem ryżu i pszenicy używa się pojedyncze próbki każdego gatunku. Do oceny wielkości nalotu na roślinach bierze się osobne kosze. Cały system badań przedstawiono poniżej:

Seria nr 1

Ryż: zaraza ryżowa

Jabłko: panch jabłoniowy

Seria nr 2

Jabłko: pylisty nalot

Ogórek: pylisty nalot

Pszemica: pylisty nalot

Jęczmień: pylisty nalot

Końcowe stężenie rozтворów do spryskiwania wynosi 50, 100 lub 500 ppm. Przygotowuje się je w porcjach po 50 ml w 50% wodnym acetonie. Za każdym razem w celu rozpuszczenia związku zalewa się go najpierw acetonem a następnie dopełnia do końcowej objętości wodą demineralizowaną.

Dwa kosze z roślinami, po jednym z serii 1 i 2 spryskuje się równocześnie 50 ml badanego rozтворu po umieszczeniu ich na talerzu obrotowym. Spryskiwania dokonuje się za pomocą dwóch nieruchomych dysz rozpryskowych firmy Spraying System Company umocowanych tak, by dawały jednakowy w płaszczyźnie pionowej i poziomej strumień cieczy rozpylanej w kształcie stożka. Zaraz po zroszeniu, rośliny przenosi się z powrotem do cieplarni, gdzie obsychają.

Po obeschnięciu roślin z serii 1 i 2 poddaje się je oddzielnie zaszczepieniu. Rośliny z serii 1 za-

.15

5	Ocena	Odpowiada opisowi
	—	brak badań
	1	brak zmian
	2	Ślady choroby
	3	Lekkie zmiany chorobowe
10	4	Umiarkowane zmiany choro- bowe
	5	Poważne zmiany chorobowe
	6	Ciężkie zmiany chorobowe
	7	Obumarcie.
15		

Tablica 3

[illegible]

1	2			3			4			5		
Metylosiarczan 4-n-decyloksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy, H ₂ O	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Metylosiarczan 5-p-chlorofenilo-1,2-dwumetylo-3-fenilo-4-n-propoksy-pirazoliowy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—
Metylosiarczan 3,5-m-chlorofenilo-1,2-dwumetylo-4-n-propoksy-pirazoliowy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—
Czterofluoroboran 1,2-dwumetylo-3,5-dwu-p-tolilo-4-n-propoksy-pirazoliowy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—
Metylosiarczan 4-/2-chloroalkiloksy/1,2-dwumetylo-/3,5-dwufenylo-pirazoliowy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	3	—
Metylosiarczan 4-/3-chloroalkiloksy/-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	—	4,0	—	—	—	—	—	5	—	—	4	—
Metylosiarczan 4-sec-butoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	4	—
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-n-pentyloksy-pirazoliowy, 1/2 H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-n-oktyloksy-pirazoliowy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-n-tridecyloksy-pirazoliowy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-n-heksadecyloksy-pirazoliowy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—
Metylosiarczan 4-benzylloksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,0	4,3	—

Tablica 3 (c.d.)

1	2			3			4			5		
Metylosiarczan 4-/2-chlorobenzylloksy/-1,2-dwumetylo-3,5-dwu-fenylopirazoliowy	—	—	—	—	—	—	4	4	—	4	4	—
Metylosiarczan 4-/3-chlorobenzylloksy/-1,2-dwumetylo-3,5-dwu-fenylopirazoliowy	—	—	—	—	—	—	—	4	—	4,5	—	—
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3,5-dwu-fenylo-4-/3-trójkfluorometylo/-benzylloksy]pi-razoliowy	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—
Metylosiarczan 4-/3-cy-jano/benzylloksy]-1,2-dwumetylo-3,5-dwu-fenylopirazoliowy	4	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—
Metylosiarczan 4-/4-bro-mobenzylloksy/-1,2-dwu-metylo-3,5-dwufenylo-pirazoliowy	—	—	—	—	—	—	—	5	5	4,0	—	—
Metylosiarczan 4-/4-chlo-robenzylloksy/-1,2-dwu-metylo-3,5-dwufenylo-pirazoliowy	—	—	—	—	—	—	5	—	—	4	—	—
Metylosiarczan 1,2-dwu-metylo-3,5-dwufenylo-4-/4-metylobenzylloksy/ /pirazoliowy	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—
Metylosiarczan 1,2-dwu-metylo-3,5-dwufenylo-4-/4-metoksybenzyllok-sy/pirazoliowy	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—
Metylosiarczan 1,2-dwu-metylo-3,5-dwufenylo-4-/4-nitrobenzylloksy/ /pirazoliowy	—	—	—	—	—	—	5	5	4	—	—	—
Metylosiarczan 1,2-dwu-metylo-3,5-dwufenylo-4-/4-metylobenzylloksy/ /pirazoliowy	4	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—
Metylosiarczan 4-cyklo-heksylometoksy-1,2-dwu-metylo-3,5-dwufenylo-pirazoliowy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—
Metylosiarczan 1,2-dwu-metylo-4-/2,4-dwunitro-fenoksy/-3,5-dwufenylo-pirazoliowy	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—

Przykład VII. Środki grzybobójcze. W celu określenia skuteczności związków stanowiących substancję czynną środków grzybobójczych, zwiastcza przeciwko rdzy zbożowej, zaszczenia się co-

nidia rdzy zbożowej na pszenicy rosnącej w opisanych w poprzednim przykładzie pojemnikach z włókna. Następnie poddaje się ją działaniu rozwoju lub zawiesiny badanego związku przygo-

Tablica 4

Stopień rozwoju chorób roślin spryskanych określonymi ilościami środków (ppm)

Związek	Nalot na ogórkach			Nalot na pszenicy			Nalot na jabłku			Nalot na jęczmieniu		
1	2			3			4			5		
	500	100	50	500	100	50	500	100	50	500	100	50
Wartość dopuszczalna	—	1—4	—	—	1—3	—	—	1—3	—	—	1—4	—
Wzorzec niespryskiwany	—	6,0	—	—	6,0	—	—	5,1	—	—	6,0	—
Nadchloran 4-metoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	—	4,0	—	1,0	1,0	1,0	—	—	—	—	—	—
Jodek 4-metoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	3,0	—	—	1,3	3,0	—	—	—	—	1,0	3,0	2,0
Bromek 4-metoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	—	—	—	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—
Nadchloran 4-etoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	3,0	—	—	2,0	—	—	—	—	—	—	—	—
Nadchloran 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-propoksypirazoliowy	3,7	—	—	1,1	1,6	1,6	—	—	—	1,0	1,5	2,0
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-propoksypirazoliowy	—	—	—	1,0	1,0	1,0	2,0	3,0	3,0	1,0	2,0	3,0
Chlorek 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-propoksypirazoliowy	1,0	—	—	1,0	1,0	1,0	—	—	—	—	—	—
Bromek 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-propoksypirazoliowy	1,0	3,0	—	1,0	1,0	1,0	2,0	3,0	—	—	—	—
Jodek 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-propoksypirazoliowy	—	—	—	2,0	—	—	—	—	—	2,0	—	—
Metylosiarczan 4-izopropoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	1,0	—	—	2,0	—	—	—	—	—	2,0	—	—
Nadchloran 4-izopropoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	—	—	—	2,0	—	—	—	—	—	2,0	—	—

1	2			3			4			5		
Nadchloran 4-alkiloksy- -1,2-dwumetylo-3,5-dwu- fenylopirazoliowy	—	—	—	1,0	2,0	1,0	—	—	—	—	—	—
Nadchloran 1,2-dwumety- lo-3,5-dwufenylo-4-/2-pro- pynyloksy/pirazoliowy	4,0	—	—	2,0	2,0	—	—	—	—	—	—	—
Metylosiarczan 1,2-dwu- metylo-3,5-dwufenylo-4- -/2-propynyloksy/pirazo- liowy	3,0	—	—	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—
Nadchloran 1-etylo-4-me- toksy-2-metylo-3,5-dwu- fenylopirazoliowy	—	—	—	2,0	—	—	—	—	—	—	—	—
Nadchloran 4-metoksy-1- -metylo-3,5-dwufenylo-2- -propylopirazoliowy	—	—	—	3,0	—	—	—	—	—	—	—	—
Metylosiarczan 1-benzylo- -4-metoksy-2-metylo-3,5- -dwufenylopirazoliowy	—	—	—	—	—	—	3,0	—	—	4,0	—	—
Nadchloran 1-benzylo-4- -metoksy-2-metylo-3,5- -dwufenylopirazoliowy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,0	—	—
Metylosiarczan 1,2-dwu- metylo-3,5-dwufenylo-4- -metoksy-pirazoliowy	obu- mar- ły	—	—	1,5	4	—	—	—	—	—	—	—
Metylosiarczan 5-/4-chlo- rofenylo-1,2-dwumetylo- -4-metoksy-3-fenylo-pira- zoliowy	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Metylosiarczan 1,2-dwu- metylo-3-fenylo-4-n-pro- poksy-5-m-tolilopirazo- liowy	1	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—
Metylosiarczan 5-/4-chlo- rofenylo-1,2-dwumetylo- -3-fenylo-4-n-propoksy- pirazoliowy	—	—	—	4	—	4	—	—	—	4	—	—
Metylosiarczan 3,5-dwu/3- -chlorofenylo/-1,2-dwume- tylo-4-n-propoksy-pirazo- liowy	3	4	1	3	—	—	—	—	—	1	4	—
Metylosiarczan 1,2-dwu- metylo-3,5-dwufenylo-4-n- -propoksy-pirazoliowy	—	—	—	2	—	—	—	—	—	4	—	—
Metylosiarczan 4-/2-chlo- roalkiloksy/-1,2-dwumety- lo-3,5-dwufenylo-pirazo- liowy	4	—	—	3	3	—	—	—	—	4	—	—

1	2			3			4			5		
Metylosiarczan 4-/3-chloroalkiloksy/-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	—	—	—	2	3	—	4	3	—	1	3	—
Nadchloran 4-n-butoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	4	—	—	1	2	2	—	—	—	2	3	4
Metylosiarczan 4-n-butoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	1	1	—	1	2	2	—	—	—	2	3	4
Metylosiarczan 4-izo-butoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	3	—	—	2	2	—	—	—	—	2	1	—
Metylosiarczan 4-sec-butoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	1,5	4,0	3,5	1,5	2,5	4,5	4,5	—	—	2,0	4,5	—
Nadchloran 4-sec-butoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	—	—	—	2	3	4	—	—	—	3	—	—
Metylosiarczan 4-/3-cyanobenzylloksy/-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	—	4	—	3	4	4	—	—	—	4	—	—
Metylosiarczan 4-/4-bromobenzylloksy/-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	—	—	—	2,0	4	—	—	—	—	3,0	4	—
Metylosiarczan 4-/4-chlorobenzylloksy/-1,2-dwumetylo-3,5-dwupirazoliowy	3	—	—	2	—	—	—	—	—	3	—	—
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-/4-metylobenzylloksy/pirazoliowy	3	3	—	1	3	—	—	—	—	3	3	—
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-/4-metoksylbenzylloksy/pirazoliowy	—	—	—	2,0	—	4,0	—	—	—	3,0	4,5	4,0
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-/4-nitrobenzylloksy/pirazoliowy	4,5	4,5	4	2,5	3,0	3,5	—	—	—	3,5	4,0	4,5
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-/4-metylobenzylloksy/pirazoliowy	4	—	—	1	—	—	—	—	—	3	—	—

Tablica 4 (c.d.)

1	2			3			4			5		
Metylosiarczan 4-cykloheksylometoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowy	2	3,5	3,0	2,5	3	4,5	—	—	—	2,0	4,5	—
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-4-/2,4-dwunitrofenoksy/-3,5-dwufenylopirazoliowy	—	—	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—

towanych w sposób opisany w poprzednim przykładzie lub też umieszcza się pojemniki w pomieszczeniu o stałej temperaturze, wilgotności i naświetleniu, gdzie poddane są inkubacji przez okres 24, 72 lub 168 godzin. Po tym czasie zabiera się je i spryskuje roztworem lub zawiesiną zawierającą 25, 50 lub 100 ppm badanego związku,

po czym powtórnie umieszcza w pomieszczeniu. Trzy dni po spryskaniu bada się rośliny i ocenia według opisanej w poprzednim przykładzie skali.

Otrzymane dane zamieszczone w poniższej tabelicy 5 świadczą, że badane związki są bardzo skuteczne jako substancja czynna środków zwalczających rdzę zbożową.

Tablica 5.

Sole 4-alkoksy-1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazoliowe jako związki zwalczające rdzę zbożową na pszenicy. Średni stopień rozwoju choroby z dwukrotnie przeprowadzonej każdej próby (ppm).

Związek	0 godzin po zaszczepieniu			24 godziny po zaszczepieniu			72 godziny po zaszczepieniu			168 godzin po zaszczepieniu		
	100	50	25	100	50	25	100	50	25	100	50	25
Nadchloran 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-propoksypirazoliowy	2,0	1,5	2,0	3,0	3,0	4,0	1,5	1,0	2,5	4,0	3,5	4,5
Metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylo-4-propoksypirazoliowy	1,0	1,5	2,0	2,0	2,5	2,5	2,0	1,0	2,0	4,5	3,0	3,5
Wzorzec niespryskiwany	4,3			—	6,0	—	6,0			6,0		

Zastrzeżenia patentowe

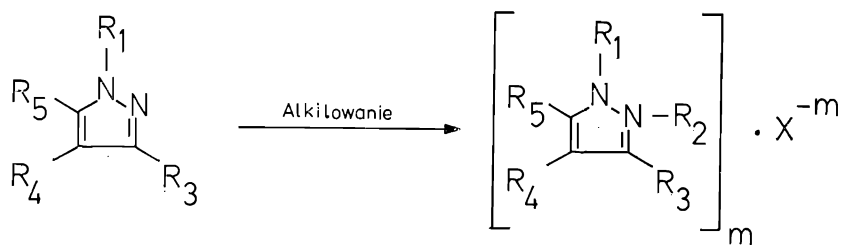
1. Sposób wytwarzania nowych soli pirazoliowych w ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, rodnik alilowy lub benzylowy, R_2 oznacza rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, R_3 oznacza rodnik o wzorze 4, lub rodnik naftylowy, R_5 oznacza rodnik o wzorze 5, R_4 oznacza rodnik alkoksylowy o 1—22 atomach węgla, rodnik alkenyloksylowy o 3—4 atomach węgla rodnik alkenyloksylowy o 3—4 atomach węgla podstawiony atomem chlorowca, rodnik alkenyloksylowy o 3—4 atomach węgla, rodnik o wzorze $-O-(CH_2)_n-W$, rodnik alkilotio o 1—22 atomach węgla, rodnik alkilosulfonylowy o 1—22 atomach węgla, rodniki o wzorach 5, 6, 7, 8, 9, 10 i 11, R_6 oznacza atom wodoru, rodnik metylowy lub fenylowy, U i V każdy oznacza atom wodoru, chlorowca, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, rodnik alkoksylowy o 1—4 atomach węgla, rodnik NO_2 lub CF_3 , W oznacza atom chlorowca, rodnik cyjanowy, karboalkoksylowy

o 1—7 atomach węgla, rodnik o wzorze 12, rodnik alkoksylowy o 1—7 atomach węgla, rodnik alkilotio o 1—7 atomach węgla, rodnik alkilosulfonylowy o 1—7 atomach węgla, rodnik benzylotiolowy lub benzylosulfonylowy, Z i Z' każdy oznacza atom wodoru, chlorowca, rodnik alkilowy o 1—12 atomach węgla, rodnik alkoksylowy o 1—4 atomach węgla lub fenylowy, X oznacza anion w ładunku 1—3, m oznacza całkowitą wartość liczbowa 1,2 lub 3, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 , R_3 , R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie poddaje się alkilowaniu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze 70—150°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik alkilujący stosuje się halogenek alkilu, wodorosiarczan alkilu, siarczan alkilu lub fosforan alkilu.

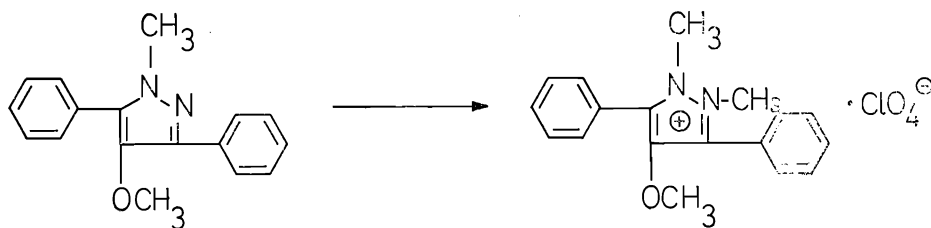
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika organicznego.



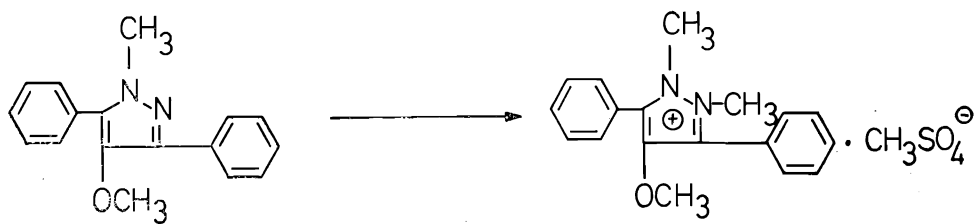
WZÓR 2

WZÓR 1

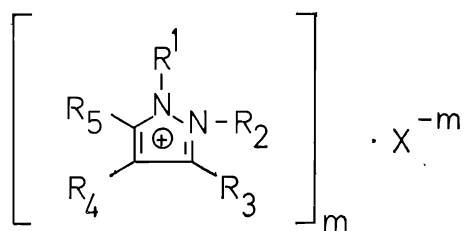
SCHEMAT 1



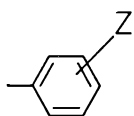
SCHEMAT 2



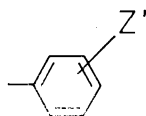
SCHEMAT 3



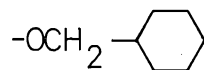
WZÓR 1



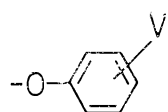
WZÓR 3



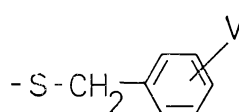
WZÓR 4



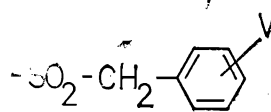
WZÓR 5



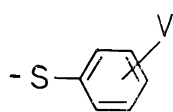
WZOR 6



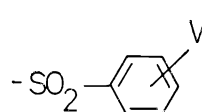
WZOR 7



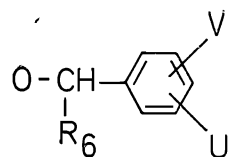
WZOR 8



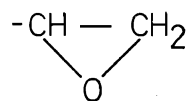
WZOR 9



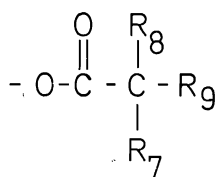
WZOR 10



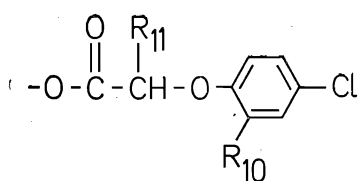
WZOR 11



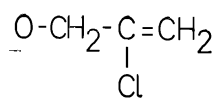
WZOR 12



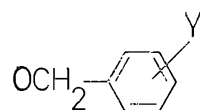
WZOR 13



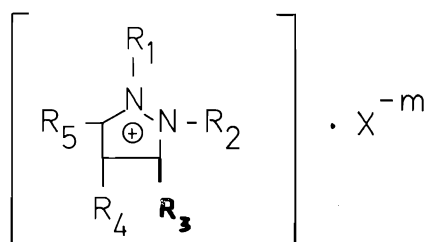
WZOR 14



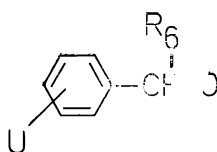
WZOR 15



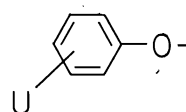
WZÓR 16



WZÓR 17



WZÓR 18



WZÓR 19