



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

233739

(11) (B2)

- (22) Přihlášeno 29 10 82
(21) (PV 7700-82)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 31 10 81
(P 31 43 303.0)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 17 07 84
(45) Vydáno 15 08 86

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/58
C 07 D 237/14

(72) Autor vynálezu

RICHARZ WINFRIED dr., REISSENWEBER GERNOT dr., LUDWIGSHAFEN,
POMMER ERNST-HEINRICH dr., LIMBURGERHOF,
AMMERMANN EBERHARD dr., LUDWIGSHAFEN, (NSR)

(73) Majitel patentu

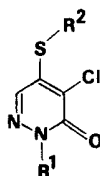
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN (NSR)

(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby účinné složky

1

Vynález se týká fungicidního prostředku, který obsahuje jako účinné látky nové deriváty pyridazinonu, které jsou v poloze 4 substituovány sulfinylovými popřípadě sulfonylovými skupinami. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových sloučenin, jakož i jejich použití k potírání hub.

Z DE-OS 14 45 475 je známo, že deriváty pyridazinonu obecného vzorce

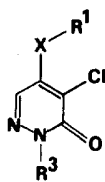


v němž

- R¹ znamená popřípadě substituovanou alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu nebo arylovou skupinu a
R² znamená vodík nebo popřípadě substituovanou alkylovou skupinu, alkenylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu, acylovou skupinu nebo aralkylovou skupinu,
jsou vhodné jako prostředky k ovlivňování růstu rostlin.

Dále je z Yakugaku Zasshi 82, 1516-1527 (1969) známo, že 1-fenyl-4-methylsulfonyl-5-chlorpyridazin-6-on má baktericidní a fungicidní účinek.
233739

Nyní bylo zjištěno, že deriváty pyridazinonu obecného vzorce I



(I)

v němž

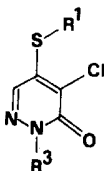
- R^1 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, cyklohexylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, která je popřípadě substituována halogenem,
 R^3 znamená fenylovou skupinu, která je popřípadě jednou nebo dvakrát substituována halogenem nebo trifluormethylovou skupinou,
 X znamená skupinu SO nebo SO_2 s tím, že když X znamená skupinu SO_2 a R^3 znamená fenylovou skupinu, symbol R^1 neznámá methylovou skupinu,
 jsou fungicidně výtečně účinné.

Předmětem vynálezu je tudíž fungicidní prostředek, který se vyznačuje tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden derivát pyridazinonu shora definovaného obecného vzorce I spolu s inertní nosnou látkou.

V obecném vzorci I mají obecné symboly následující významy.

- R^1 znamená například methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, isopropylovou skupinu, terc.butylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu, nebo p-chlorfenylovou skupinu,
 R^3 znamená například fenylovou skupinu, 4-chlorfenylovou skupinu, 3,5-dichlorfenylovou skupinu, 4-bromfenylovou skupinu, 3-trifluormethylfenylovou skupinu.

Deriváty pyridazinonu obecného vzorce I se podle tohoto vynálezu připravují oxidací pyridazinonů obecného vzorce II



(II)

v němž

- R^1 a R^3 mají shora uvedené významy, peroxidem vodíku nebo perkyselinami, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla nebo ředidla, při teplotě v rozsahu od 0 do 100 °C.

Jako rozpouštědla nebo ředidla se používají například ledová kyselina octová nebo aceton.

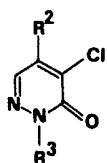
Účelně se používá například k výrobě pyridazinonů obecného vzorce I, v němž X znamená skupinu SO, asi 1,0 až 1,1 mol oxidačního činidla (peroxidu vodíku nebo perkyseliny) na 1 mol pyridazinonu vzorce II a k výrobě pyridazinonů vzorce I, v němž X znamená skupinu SO_2 , 2,0 až 5,0 mol oxidačního činidla na 1 mol pyridazinonu vzorce II. Tato reakce se provádí obecně při teplotě od 0 do 100 °C, například po dobu 1 až 100 hodin,

za atmosférického tlaku nebo za zvýšeného tlaku, kontinuálně nebo diskontinuálně.

Při výhodném provedení postupu podle vynálezu se k roztoku výchozí látky vzorce II v ledové kyselině octové přidá peroxid vodíku a reakční směs se udržuje po dobu 1 až 100 hodin, výhodně 4 až 20 hodin při reakční teplotě, která se může pohybovat mezi 0 a 100 °C, výhodně mezi 60 až 80 °C.

Za účelem izolace pyridazinonů vzorce I se reakční směs ochladí, například na 0 °C, a vyloučené krystalky se odfiltrují. Matečný louh lze opětovně použít pro další reakci. Další možnost izolace nových látek spočívá v tom, že se reakční směs zředí vodou, a sraženina která se přitom vyloučí, se odfiltruje. Produkty zbylé po promytí vodou nevyžadují obecně žádné další čištění, mohou se však, pokud je to zapotřebí, dále čistit například překrystalováním, extrakcí nebo chromatografií.

Pyridazinony vzorce II, které slouží k výrobě pyridazinonů obecného vzorce I jako výchozí látky se mohou získat reakcí pyridazinonu obecného vzorce III



(III)

v němž

R² znamená chlor nebo brom, a
R³ má shora uvedený význam,
s thiolem obecného vzorce IV



(IV)

v němž

R¹ má shora uvedený význam,

popřípadě v přítomnosti rozpouštědla nebo ředidla, v přítomnosti anorganických nebo organických bází a popřípadě v přítomnosti urychlovače reakce, při teplotě mezi -20 a +120 °C.

Tato reakce se může provádět v přítomnosti rozpouštědla nebo ředidla. K výhodným rozpouštědlům popřípadě ředidlům náleží halogenované uhlovodíky, například methylenchlorid, chloroform, 1,2-dichlorethan, chlorbenzen; alifatické nebo aromatické uhlovodíky, jako cyklohexan, petrolether, benzen, toluen nebo xyleny; estery, jako ethylacetát; nitrily, jako acetonitril; sulfoxidy, jako dimethylsulfoxyd; ketony, jako aceton nebo methylethylketon; ethery, jako diethylether, tetrahydrofuran nebo dioxan nebo směsi těchto rozpouštědel.

Účelně se používá rozpouštědlo popřípadě ředidlo v množství od 100 do 2 000 % hmotnostních, výhodně 100 až 1 000 % hmotnostních, vztaženo na výchozí látku vzorce II popřípadě III.

Vhodnými anorganickými nebo organickými bázemi, které se popřípadě mohou přidávat jako činidla, která vážou kyseliny, do reakční směsi, jsou například uhličitany alkalických kovů, jako uhličitany sodný nebo uhličitany draselný; hydridy alkalických kovů, jako hydrid sodný; terciární aminy, jako trymethylamin, triethylamin, N,N-dimethylanilin, N,N-dimethylcyklohexylamin, N-methylpiperidin nebo pyridin; azoly, jako 1,2,4-triazol nebo imidazol.

Používat se však mohou také další obvyklé báze. Jako urychlovače reakce přicházejí v úvahu výhodně halogenidy kovů, jako bromid sodný nebo jodid draselný, azoly, jako imidazol nebo pyridiny, jako 4-methylpyridin nebo kvarterní amoniové soli, jako N,N-dibenzyl-N,N-dimethylamoniumchlorid nebo směsi těchto látek.

Účelně se používá na 1 mol pyridazinonu vzorce III 1,0 až 2,0 mol thiolu vzorce IV jakož i popřípadě 0,5 až 2 mol báze a případě 0,01 až 0,1 mol urychlovače reakce.

Reakce se obecně provádí při teplotě od -20 do $+120$ °C, například po dobu 1 až 80 hodin, za atmosférického tlaku nebo za zvýšeného tlaku, a to kontinuálně nebo diskontinuálně.

Při výhodné formě postupu podle vynálezu se smísí roztok výchozí látky vzorce III v některém z uvedených rozpouštědel nebo ředidel se zředěnou vodnou alkálií a popřípadě s urychlovačem reakce ve formě kvarterní amoniové soli, přidá se derivát thiolu a reakční směs se udržuje po dobu 0,5 až 12 hodin, výhodně po dobu 1 až 6 hodin při reakční teplotě, která se může pohybovat mezi -20 °C až $+120$ °C.

Za účelem izolace thiolpyridazinonů vzorce II se organická fáze oddělí a promyje se vodou. Produkty zbylé po oddestilování rozpouštědla se mohou, pokud je to zapotřebí dále čistit známými metodami překrystalováním, extrakcí nebo chromatografií.

Deriváty pyridazinonu obecného vzorce III, které se používají jako výchozí látky, jsou částečně známé popřípadě se mohou vyrábět známými postupy reakcí mukochlorpopřípadě mukobromkyseliny s hydrazinem obecného vzorce V



(V),

v němž

R^3 má shora uvedený význam.

Následující předpis objasňuje výrobu derivátů pyridazinonu vzorce II, které jsou potřebné k získání nových účinných látek vzorce I. Díly hmotnostní jsou k dílům objemovým jako kg : litru.

Předpis

Do směsi 72,3 dílu hmotnostního 1-fenyl-4,5-dichlorpyridazin-6-onu ve 300 dílech objemových methylenchloridu, 3 dílů hmotnostních triethylbenzylamoniumchloridu a 13,2 dílu hmotnostního hydroxidu sodného ve 150 dílech objemových vody se přikape při teplotě místnosti (20 °C) 38,3 dílu hmotnostního cyklohexylthiolu a reakční směs se udržuje 12 hodin za energického míchání při teplotě místnosti. Organická fáze se oddělí a dvakrát se promyje vždy 100 díly objemovými vody, načež se vysuší a zahustí se. Zbytek se překrystaluje z ethylacetátu.

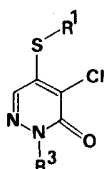
Získá se 61 dílů hmotnostních 1-fenyl-4-(cyklohexylthio)-5-chlorpyridazin-6-onu o teplotě tání 125 až 127 °C (sloučenina A 1).

Pro $C_{16}H_{17}ClN_2SO$ (molekulová hmotnost 320,5)

vypočteno: 59,9 % C, 5,34 % H, 8,73 % N, 9,99 % S;

nalezeno: 60,0 % C, 5,5 % H, 8,7 % N, 10,1 % S.

Odpovídajícím způsobem se dají vyrobit následující sloučeniny vzorce II:



(II)

číslo	R ¹	R ³	teplota tání (°C)
A 2	CH ₃	C ₆ H ₅	116 až 117
A 3	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	92 až 93
A 4	C ₂ H ₅	4-chlorfenyl	140 až 142
A 5	C ₂ H ₅	4-bromfenyl	135 až 136
A 6	C ₂ H ₅	3,5-dichlorfenyl	157 až 158
A 7	C ₂ H ₅	4-acetoxifenyl	164 až 165
A 8	C ₂ H ₅	3-acetarylfenyl	89 až 90
A 9	C ₂ H ₅	3-trifluormethylfenyl	137 až 138
A 10	C ₂ H ₅	4-(3'-trifluormethyl-fenoxy)-fenyl	93 až 95
A 11	isopropyl	fenyl	115 až 117
A 12	terc.butyl	fenyl	78 až 79
A 13	fenyl	fenyl	110 až 112
A 14	fenyl	3,5-dichlorfenyl	87 až 88
A 15	fenyl	3-trifluormethylfenyl	96 až 97
A 16	fenyl	methyl	105 až 106
A 17	4-chlorfenyl	fenyl	193 až 195
A 18	cyklohexyl	3-trifluormethylfenyl	112 až 114

Následující příklady objasňují výrobu nových derivátů pyridazinonu obecného vzorce I. Díly hmotnostní ku dílům objemovým se mají jako kg : litru.

P ř í k l a d 1

K roztoku 16 dílů hmotnostních 1-fenyl-4-(cyklohexylthio)-5-chlorpyridazin-6-onu ve 100 dílech objemových ledové kyseliny octové se přikape 5,1 dílu objemového 30% (% hmotnostní) peroxidu vodíku a směs se dále míchá 12 hodin při teplotě 60 °C. Potom se reakční směs vmíchá do 1 000 dílů objemových vody, sraženina se odfiltruje a promyje se vodou. Po vysušení ve vakuu se získá 16,3 dílu hmotnostního 1-fenyl-4-(cyklohexylsulfinyl)-5-chlorpyridazin-6-onu o teplotě tání 128 až 130 °C (sloučenina č. 1).

Pro $C_{16}H_{17}ClN_2O_2S$ (molekulová hmotnost 336,5)

vypočteno: 57,1 % C, 5,1 % H, 8,3 % N, 10,5 % Cl, 9,5 % S;

nalezeno: 57,2 % C, 5,1 % H, 8,2 % N, 10,2 % Cl, 9,6 % S.

P ř í k l a d 2

K roztoku 16 dílů hmotnostních 1-fenyl-4-(cyklohexylthio)-5-chlorpyridazin-6-onu ve 100 dílech objemových ledové kyseliny octové se přikape při teplotě místnosti 25 ml 30% peroxidu vodíku a reakční směs se dále míchá 5 hodin při teplotě 50 °C. Po ochlazení se reakční směs zfiltruje a zbytek se promyje vodou. Po vysušení ve vakuu se získá 13,8 dílu hmotnostního 1-fenyl-4-(cyklohexylsulfonyl)-5-chlorpyridazin-6-onu o teplotě tání 195 až 196 °C (sloučenina č. 2).

Pro $C_{16}H_{17}ClN_2SO_3$ (molekulová hmotnost 352,5)

vypočteno: 54,5 % C, 4,9 % H, 7,9 % N, 10,0 % Cl, 9,1 % S;

nalezeno: 54,6 % C, 4,8 % H, 7,9 % N, 9,9 % Cl, 9,0 % S.

Odpovídajícím způsobem se vyrobí ty sloučeniny vzorce I uvedené v tabulce, u nichž jsou uvedeny teploty tání. Struktura těchto sloučenin byla zajištěna elementární analýzou. Sloučeniny, u kterých nejsou uvedena žádná fyzikálně-chemická data, se mohou vyrobit stejným způsobem jako skutečně vyrobené sloučeniny; je možno očekávat, že tyto sloučeniny budou mít s ohledem na svou podobnou strukturu podobné účinky jako blíže zkoumané sloučeniny.

číslo	R ¹	R ³	X	teplota tání (°C)
3	ethyl	fenyl	SO	142 až 143
4	ethyl	fenyl	SO ₂	178 až 180
5	ethyl	4-chlorfenyl	SO	127 až 129
6	ethyl	4-chlorfenyl	SO ₂	181 až 183
7	ethyl	4-acetoxymethylfenyl	SO	149 až 151
8	ethyl	4-acetoxymethylfenyl	SO ₂	197 až 199
9	cyklohexyl	3-trifluormethylfenyl	SO	169 až 170
10	cyklohexyl	3-trifluormethylfenyl	SO ₂	158 až 160
11	ethyl	3-methylfenyl	SO	olej
12	ethyl	4-bromfenyl	SO ₂	149 až 151
13	ethyl	4-bromfenyl	SO	157 až 158
14	ethyl	4-bromfenyl	SO ₂	165 až 166
15	fenyl	3,5-dichlorfenyl	SO	157 až 158
16	fenyl	3,5-dichlorfenyl	SO ₂	194 až 196
17	ethyl	3,5-dichlorfenyl	SO	99 až 101
18	ethyl	3,5-dichlorfenyl	SO ₂	142 až 143
19	fenyl	3-trifluormethylfenyl	SO	140 až 141
20	fenyl	3-trifluormethylfenyl	SO ₂	136 až 138
21	ethyl	3-trifluormethylfenyl	SO	120 až 121
22	ethyl	3-trifluormethylfenyl	SO ₂	139 až 140
23	fenyl	fenyl	SO	122 až 123
24	p-chlorfenyl	fenyl	SO	164 až 165
25	terc.butyl	fenyl	SO ₂	192 až 193
26	isopropyl	fenyl	SO ₂	150 až 151
27	ethyl	4-(3'-trifluormethyl-fenoxy)fenyl	SO	74 až 75
28	ethyl	4-(3'-trifluormethyl-fenoxy)fenyl	SO ₂	138 až 139
29	ethyl	isopropyl	SO	olej
30	ethyl	isopropyl	SO ₂	135 až 136
31	cyklohexyl	isopropyl	SO	
32	cyklohexyl	isopropyl	SO ₂	
33	ethyl	methyl	SO	83
34	ethyl	methyl	SO ₂	138 až 139
35	ethyl	cyklohexyl	SO	
36	ethyl	cyklohexyl	SO ₂	
37	cyklohexyl	cyklohexyl	SO	
38	cyklohexyl	cyklohexyl	SO ₂	
39	allyl	fenyl	SO	

číslo	R ¹	R ³	X	teplota tání (°C)
40	allyl	fenyl	SO ₂	
41	methyl	3,5-dichlorfenyl	SO	
42	methyl	3,5-dichlorfenyl	SO ₂	

Nové účinné látky vykazují značnou účinnost proti fytopathogenním houbám a jsou vhodné zejména k zabránění houbových chorob rostlin nebo léčení již postižených rostlin, jako je zejména plíseň šedá (*Botrytis cinerea*) na vinné révě, jahodnicích a paprice, *Monilia fructigena* na jabloních a hrušních, peronospóra révy vinné (*Plasmopara viticola*) na vinné révě, *Pseudoperonospora* na chmelu, *Peronospora helstedii* na slunečnici, *Peronospora tabacina* na tabáku, *Septoria nodorum* na obilovinách, *Septoria glycinea* na sóji, plíseň bramborová (*Phytophthora infestans*) na bramborách a rajčatech, *Alternaria solani* na rajčatech a bramborách, skvrnatiška řepná (*Cercospora beticola*) na řepě, *Pseudocercospora herpotrichoides* na pšenici a ječmeni, *Pyricularia oryzae* na rýži, *Pseudoperonospora cubensis* na okurkách.

Nové sloučeniny se aplikují tím, že se rostliny účinnými látkami postříkají nebo popráší nebo se účinnými látkami ošetří semena rostlin. Aplikace se provádí před nebo po infekci rostlin nebo semen houbou.

Nové sloučeniny se mohou převádět na obvyklé přípravky, jako jsou roztoky, emulze, suspenze, popraše, prášky, pasty a granuláty. Aplikční formy se zcela řídí účely použití; mají v každém případě zajistit jemné a rovnoměrné rozptýlení účinné látky. Uvedené přípravky se vyrábějí známým způsobem, například smísením účinné látky s rozpouštědly nebo/a nosnými látkami, popřípadě za použití emulgátorů a dispergátorů, přičemž v případě použití vody jako ředidla se mohou používat také další organická rozpouštědla jako pomocná rozpouštědla. Jako pomocné látky přicházejí v podstatě v úvahu: rozpouštědla, jako aromáty (například xylen, benzen), chlorované aromáty (například chlorbenzeny), parafinické uhlovodíky (například ropné frakce), alkoholy (například methanol, butanol), aminy (například ethanolamin, dimethylformamid) a voda; nosné látky, jako přírodní kamenné moučky (například kaoliny, aluminy, mastek, křída) a syntetické kamenné moučky (například vysoce disperzní kyselina křemičitá, křemičitany); emulgátory jako neionogenní a anionické emulgátory (například polyoxyethylenethery mastných alkoholů, alkylsulfonáty a arylsulfonáty) a dispergátory, jako lignin, sulfitové odpadní louhy a methylcelulóza.

Fungicidní prostředky obsahují obecně mezi 0,1 a 95, výhodně mezi 0,5 a 90 % hmotnostními účinné látky.

Aplikovaná množství se pohybují podle druhu požadovaného efektu mezi 0,1 a 3 kg účinné látky nebo více na 1 ha. Nové sloučeniny se mohou používat také při ochraně materiálů. Při použití účinných látek při ochraně materiálů, například jako fungicidů pro nátěrové barvy a měkčený polyvinylchlorid, činí aplikovaná množství 0,05 až 5 % (% hmotnostní), vztaženo na celkovou hmotnost konzervované barvy popřípadě mikrobicidně upraveného polyvinylchloridu.

Prostředky popřípadě z nich vyrobené přímo upotřebitelné přípravky jako roztoky, emulze, suspenze, prášky, popraše, pasty nebo granuláty se aplikují známým způsobem, například postřikem, zamlžováním, posypáváním, mořením nebo zaléváním.

Jako příklady takovýchto přípravků lze uvést;

P ř í k l a d I

90 dílů hmotnostních sloučeniny z příkladu 5 se smísí s 10 díly hmotnostními N-methyl- α -pyrrolidonu a získá se roztok, který je vhodný k aplikaci ve formě minimálních kapek.

P ř í k l a d II

10 dílů hmotnostních sloučeniny z příkladu 6 se rozpustí ve směsi, která sestává z 90 dílů hmotnostních xylenu, 6 dílů hmotnostních adičního produktu 8 až 10 mol ethylenoxidu s 1 mol N-monoethanolamidu olejové kyseliny, 2 díly hmotnostních vápenaté soli dodecylbenzensulfonové kyseliny a 2 díly hmotnostních adičního produktu 40 mol ethylenoxidu s 1 mol ricinového oleje.

P ř í k l a d III

20 dílů sloučeniny č. 12 se rozpustí ve směsi, která sestává z 60 dílů hmotnostních cyklohexanonu, 30 dílů hmotnostních isobutanolu, 10 dílů hmotnostních adičního produktu 40 mol ethylenoxidu s 1 mol ricinového oleje. Vylitím tohoto roztoku a jemným rozptýlením ve vodě se získá vodná disperze.

P ř í k l a d IV

20 dílů sloučeniny č. 5 se rozpustí ve směsi, která sestává z 25 dílů hmotnostních cyklohexanonu, 65 dílů hmotnostních frakce minerálního oleje o teplotě varu 210 až 280 °C a 10 dílů hmotnostních adičního produktu 40 mol ethylenoxidu s 1 mol ricinového oleje. Vylitím a jemným rozptýlením ve vodě se získá vodná disperze.

P ř í k l a d V

80 dílů hmotnostních sloučeniny č. 17 se dobře smísí se 3 díly hmotnostními sodné soli diisobutylnaftalen- α -sulfonové kyseliny, 10 díly hmotnostními sodné soli ligninsulfonové kyseliny ze sulfitových odpadních výluhů a 7 díly hmotnostními práškového silikagelu a směs se rozemele v kladivovém mlýnu. Jemným rozptýlením směsi ve vodě se získá postřiková suspenze.

P ř í k l a d VI

3 díly hmotnostní sloučeniny č. 22 se důkladně smísí s 97 díly hmotnostními jemně dispergovaného kaolinu. Tímto způsobem se získá popraš, která obsahuje 3 % hmotnostní účinné látky.

P ř í k l a d VII

30 dílů hmotnostních sloučeniny č. 18 se důkladně smísí se směsí 92 dílů hmotnostních práškového silikagelu a 8 dílů hmotnostních parafinového oleje, který byl nastříkán na povrch tohoto silikagelu. Tímto způsobem se získá účinný přípravek s dobrou adhezí.

P ř í k l a d VIII

40 dílů hmotnostních sloučeniny č. 25 se důkladně smísí s 10 díly sodné soli kondenzačního produktu fenolsulfonové kyseliny, močoviny a formaldehydu, 2 díly silikagelu a 48 díly vody. Získá se stabilní vodná disperze. Zředěním vodou se získá vodná disperze.

P ř í k l a d IX

20 dílů sloučeniny č. 26 se důkladně smísí se 2 díly vápenaté soli dodecylbenzen-sulfonové kyseliny, 8 díly polyglykoetheru mastného alkoholu, 2 díly sodné soli kondenzátu fenolsulfonové kyseliny, močoviny a formaldehydu a 68 díly parafinického minerálního oleje. Získá se stabilní olejová disperze.

Nové fungicidy mohou být v těchto aplikačních formách přítomny také společně s dalšími účinnými látkami, jako například s herbicidy, insekticidy, regulátory růstu a fungicidy, nebo se mísí a společně aplikují také s hnojivý. Při mísení s fungicidy se přitom v četných případech dosáhne zvětšení fungicidního spektra účinku.

Následující výčet fungicidů, s kterými se mohou kombinovat sloučeniny podle vynálezu, má za účel objasnit kombinační možnosti, tyto možnosti však nikterak neomezuje.

Fungicidy, s kterými se mohou kombinovat sloučeniny podle vynálezu, jsou například:

síra,

dithiokarbamáty a jejich deriváty, jako

dimethyldithiokarbamat železitý,

dimethyldithiokarbamat zinečnatý,

ethylendiamin-bis-dithiokarbamat manganato-zinečnatý a

ethylen-bis-dithiokarbamat zinečnatý;

tetramethylthiuramdisulfid,

amoniakální komplex N,N-ethylen-bis-dithiokarbamátu zinečnatého a N,N'-polyethylen-bis-(thiokarbamoyl)disulfidu,

N,N'-propylen-bis-dithiokarbamat zinečnatý,

amoniakální komplex N,N'-propylen-bis-dithiokarbamátu zinečnatého a N,N'-polypropylen-bis-(thiokarbamoyl)disulfidu;

nitroderiváty, jako

dinitro-(1-methylheptyl)fenylkrotonát,

2-sek.butyl-4,6-dinitrofenyl-3,3-dimethylakrylát,

2-sek.butyl-4,6-dinitrofenylisopropylkarbonát;

heterocyklické sloučeniny, jako

N-(1,1,2,2-tetrachlorethylthio)tetrahydroftalimid,

N-trichlormethylthiotetrahydroftalimid,

2-heptadecyl-2-imidazolinacetát,

2,4-dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,

0,0-diethylftalimidofosfonothioát,

5-amino-1-[bis-(dimethylaminofosfynyl)-3-fenyl-1,2,4-triazol],

2,3-dikyan-1,4-dithioanthrachinon,

2-thio-1,3-dithio-[4,5-b]chinoxalin,

methylester 1-(butylkarbamoyl)-2-benzimidazolkarbamové kyseliny,

4-(2-chlorfenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolón,

pyridin-2-thio-1-oxid,

8-hydroxychinólin popřípadě jeho sůl s mědí,

2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,

2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,

2-(fur-2-yl)benzimidazol,

piperazin-1,4-diyl-bis-[1-(2,2,2-trichlorethyl)formamid],

2-(thiazol-4-yl)benzimidazol,

5-butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin,

bis-(p-chlorfenyl)-3-pyridinmethanol,

1,2-bis-(3-ethoxykarbonyl-2-thioureido)benzen,
1,2-bis-(3-methoxykarbonyl-2-thioureido)benzen;

a různé fungicidy, jako

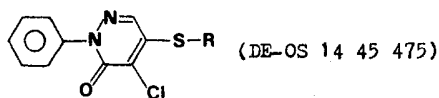
dodecylguanidinacetát,
3-[3-(3,5-dimethyl-2-oxycyklohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid,
hexachlorbenzen,
N-dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-fenyldiamid sírové kyseliny,
2,5-dimethylfuran-3-karboxanilid,
cyklohexylamid 2,5-dimethylfuran-3-karboxylové kyseliny,
anilid 2-methylbenzoové kyseliny,
anilid 2-jodbenzoové kyseliny,
1-(3,4-dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan,
2,6-dimethyl-N-tridecylmorfolin popřípadě jeho soli
2,6-dimethyl-N-cyklo-dodecylmorfolin popřípadě jeho soli;

DL-methyl-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-fur-2-oylalaninát,
methylester DL-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)alaninu,
diisopropylester 5-nitroisofthalové kyseliny,
1-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-[4'-chlorfenoxy]-3,3-dimethylbutan-2-on,
1-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-[1-(4'-chlorfenoxy)]-3,3-dimethylbutan-2-ol,

N-(2,6-dimethylfenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolakton,
N-(n-propyl)-N-(2,4,6-trichlorfenoxyethyl)-N'-imidazolylmočovina,
N-cyklohexyl-N-methoxy-2,5-dimethylfuran-3-karboxamid,
anilid 2,4,5-trimethylfuran-3-karboxylové kyseliny,
5-methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorfenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
5-methoxymethyl-5-methyl-3-(3,5-dichlorfenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
N-[3-(p-terc.butylfenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorfolin,
1-(2,4-dichlorfenyl)-4,4-dimethyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)pentan-3-ol,
α-(2-chlorfenyl)-α-(4-fluorfenyl)-5-pyrimidin-methanol,
α-(2-chlorfenyl)-α-(4-chlorfenyl)-5-pyrimidin-methanol,
β-[(1,1'-bifenyl)-4-yloxy]-α-(1,1'-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
1-[2-(2,4-dichlorfenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol,
1-[2-(2,4-dichlorfenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
1-(N-propyl)-N-[2-(2-(2,4,6-trichlorfenoxy)ethyl)karbamoyl]imidazol,
2-kyan-N-(ethylaminokarbonyl)-2-(methoxyimino)acetamid,
N-(1-formylamido-2,2,2-trichlorethyl)morfolin.

Pro následující pokusy bylo jako známých srovnávacích látek použito následujících sloučenin:

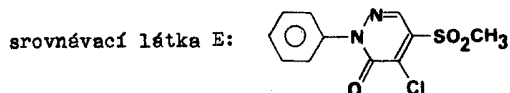
A = N-trichlormethylthiotetrahydroftalimid (srov. Chemical Week, June 21, 1972, str. 46)



srovnávací látka B: R =

srovnávací látka C: R = $-C_2H_5$

srovnávací látka D: R = $-CH_3$



Pokus 1

Účinnost na plíseň šedou (*Botrytis cinerea*) na paprice

Klíční rostliny papriky druhu "Neusiedler Ideal Elite" se poté, když dosáhly stádia 4 až 5 listů, až do stádia zvlhčení postřikají vodnou suspenzí, která obsahuje 80 % účinné látky a 20 % emulgátoru v sušině. Po oschnutí postřikové vrstvy se rostliny postřikají suspenzí konidií plísně šedé (*Botrytis cinerea*) a umístí se do místnosti s teplotou 22 až 24 °C a s vysokou vlhkostí vzduchu. Po 5 dnech se na neošetřených kontrolních rostlinách choroba rozšíří tak značně, že vzniklé nekrózy listů pokrývají převážnou část listů.

Výsledky tohoto pokusu jsou shrnuty v následující tabulce. Hodnocení se provádí podle následující stupnice:

0 = žádné napadení houbou, odstupňováno až do

5 = úplné napadení houbou

účinná látka číslo	napadení listů po postřiku suspenzí účinné látky o koncentraci		
	0,05	0,025	0,012 5
4	1	2	3
5	1	-	-
6	0	-	-
12	1	3	3
13	1	0	2
14	1	2	3

účinná látka číslo	napadení listů po postřiku 0,05	suspenzí účinné látky o 0,025	koncentraci (%) 0,012 5
17	1	-	-
18	1	-	-
22	0	-	-
25	0	-	-
26	0	-	-
srovnávací prostředky			
A	3	-	-
B	3	-	-
C	3-4	-	-
D	5	5	5
E	2	3	4
kontrola (neošetřeno)	5		

Pokus 2

Účinnost na plíseň bramborovou (*Phytophthora infestans*) na rajčatech

Listy rostlin rajčete pěstovaného v květináči druhu "Grosse Fleischtomate" se postřikají vodnou suspenzí, která v sušině obsahuje 80 % účinné látky a 20 % emulgátoru. Po oschnutí postřikové vrstvy se listy infikují suspenzí zoospór plísně bramborové (*Phytophthora infestans*). Rostliny se potom umístí do komory, která je nasycena vodní parou při teplotě mezi 16 a 18 °C. Po 5 dnech se choroba na neošetřených, avšak infikovaných kontrolních rostlinách vyvine tak silně, že je možno posoudit fungicidní účinnost testovaných látek.

Výsledky tohoto pokusu jsou shrnuty v následující tabulce. Hodnocení se provádí podle následující stupnice:

0 = žádné napadení houbou, odstupňováno až do

5 = úplné napadení houbou

účinná látka číslo	napadení listů po postřiku suspenzí účinné látky o koncentraci (%)		
	0,05	0,025	0,012 5
2	0	1	1
4	0	1	2
5	-	1	-
13	0	0	1
14	0	0	1
17	-	0	-
18	-	1	-
19	-	1	-
22	-	1	-
25	-	1	-
26	-	1	-
srovnávací prostředek			
A	-	3 až 4	-
B	-	5	-
C	-	5	-
D	3	3 až 4	4
E	0	1	3
kontrola (neošetřeno)		5	

Pokus 3

Účinnost na peronosporu révy vinné (*Plasmopara viticola*)

Listy vinné révy druhu "Müller-Thurgau" se postřikují vodnou postřikovou suspenzí, která v sušině obsahuje 80 % účinné látky a 20 % emulgátoru. Aby bylo možno posoudit trvání účinných látek, umístí se rostliny po oschnutí postřikové vrstvy na 10 dnů do skleníku. Teprve potom se listy infikují suspenzí zoospór peronospory révy vinné (*Plasmopara viticola*). Potom se vinná réva umístí nejprve na 16 hodin do komory, která je nasycena vodní parou, při teplotě 24 °C a potom do skleníku při teplotě 20 a 30 °C. Po této době se rostliny za účelem urychlení průniku sporangii znovu umístí na 16 hodin do vlhké komory. Potom se posoudí stupeň výskytu houby na spodních stranách listu.

Výsledky tohoto pokusu jsou shrnuty v následující tabulce. Hodnocení se provádí podle následující stupnice:

0 = žádné napadení houbou, odstupňováno až do
5 = úplné napadení houbou

účinná látka číslo	napadení listů po postřiku suspenzí účinné látky o koncentraci 0,025 %
2	1
3	0
4	1
6	2
24	1
25	1
26	1
kontrola (neošetřeno)	4 až 5

Pokus 4

Účinnost proti *Septoria nodorum*

Listy klíčnicích rostlin pšenice druhu "Jubilar" rostoucích v květináčích se postříkají vodnou postřikovou suspenzí, která v sušině obsahuje 80 % účinné látky a 20 % emulgátoru. Po oschnutí postřikové vrstvy se listy odříznou a položí se do misek s vodným roztokem benzimidazolu (25 ppm). Potom se listy infikují vodnou suspenzí spór *Septoria nodorum* a přikryjí se. Po 7denním stání při teplotě 20 až 22 °C se posoudí stupeň vývoje houby.

Výsledek pokusu je uveden v následující tabulce. Hodnocení se provádí podle následující stupnice.

0 = žádné napadení houbou

odstupňováno až do

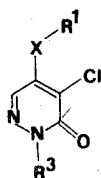
5 = celkové napadení houbou

účinná látka číslo	napadení listů po postřiku 0,1 % suspenzí účinné látky
1	1
2	1
3	0
23	0
24	0

účinná látka číslo	napadení listů po postřiku 0,1 % suspenzí účinné látky
srovnávací prostředek	
B	5
C	5
kontrola (neošetřeno)	4 až 5

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden derivát pyridazinonu obecného vzorce I

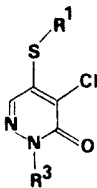


(I)

v němž

- R^1 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, cyklohexylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, která je popřípadě substituována halogenem,
 R^3 znamená fenylovou skupinu, která je popřípadě jednou nebo dvakrát substituována halogenem nebo trifluormethylovou skupinou, a
 X znamená skupinu SO nebo SO_2 s tím omezením, že R^1 neznámá methylovou skupinu, jestliže X znamená skupinu SO_2 a R^3 znamená fenylovou skupinu, spolu s inertní nosnou látkou.

2. Způsob výroby účinné složky podle bodu 1, obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se deriváty pyridazinonu obecného vzorce II



(II)

v němž

- R^1 a R^3 mají významy uvedené v bodě 1,
oxiduje peroxidem vodíku nebo organickými perokyselinami, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla nebo ředidla, při teplotě v rozmezí od 0 do 100 °C.