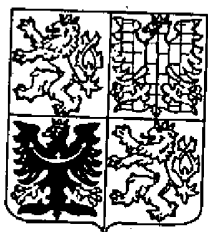


(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 15.02.93

(32) 17.02.92

(31) 92/258

(33) AT

(40) 19.01.94

(21) 196-93

(13) A3

5(51)

C 07 D 237/14

C 07 D 237/22

C 07 D 237/16

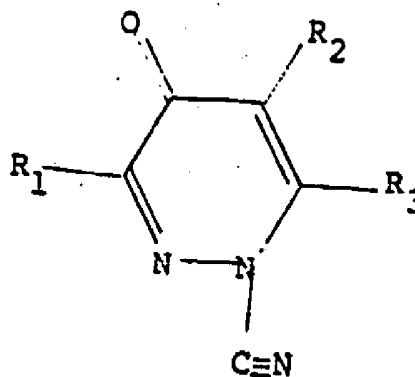
A 01 N 43/58

(71) Agrolinz Agrarchemikalien Gesellschaft m.b.H., Linz, AT;

(72) Leitner Harald dr., Oftring, AT;
Wörther Rudolf Helmut dr., Linz, AT;
Kortner Horst, Linz, AT;
Schneider Rudolf dipl. ing. dr., Linz, AT;
Auer Engelbert ing., Leonding, AT;
Kores Dietmar dr., Leonding, AT;
Tramberg Hermann ing., CS;

(54) N-kyanopyridazinonové deriváty, způsob výroby
a herbicidní prostředky s jejich obsahem

(57) Řešení spočívá v N-kyanopyridazinonových derivátech, obecného vzorce I, v němž R_1 , R_2 a R_3 znamenají nezávisle atom vodíku, atom halogenu, aminoskupinu, nitroskupinu, kyanoskupinu, alkyl, aralkyl, alkoxykupinu nebo aroloxykupinu. Řešení se rovněž týká způsobu výroby těchto sloučenin a herbicidních prostředků, které tyto látky obsahují a jsou vhodné pro použití k hubení jednoděložných i dvouděložných plevelů.



Č. J.	006271
DOKLAD	
15. II. 93	
URAD	
PRŮMYSLOVÉHO	
VLASTNICTVÍ	
PŘÍL.	

N-kyanopyridazinonové deriváty, způsob výroby a herbicidní prostředky s jejich obsahem

Oblast vynálezu

Vynález se týká nových N-kyanopyridazinonových derivátů s herbicidním účinkem, způsobu výroby těchto látek a herbicidních prostředků, které tyto látky obsahují a jsou určeny pro hubení plevelů.

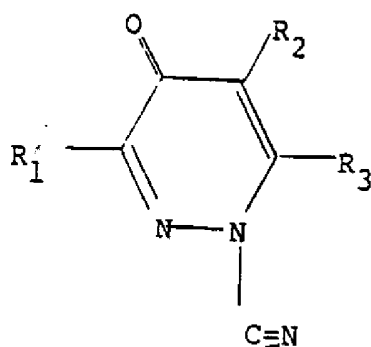
Dosavadní stav techniky

V DOS č. 26 28 990 se popisují 3,5-difenyl-4-(1H)-pyridazinony a -pyridazinthiony, které jsou na dusíkovém atomu v poloze 1 substituovány alkylovými skupinami o 1 až 3 atomech uhlíku a mají herbicidní účinek. Množství, jehož je zapotřebí k dosažení herbicidního účinku je však výjimečně vysoké.

Nyní bylo neočekávaně zjištěno, že některé nové N-kyanopyridazin-4-onové deriváty mají herbicidní účinek již v malém množství.

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvoří nové N-kyanopyridazinonové deriváty obecného vzorce I



(I)

kde

R_1 , R_2 a R_3 znamenají nezávisle atom vodíku, atom halogenu, aminoskupinu, nitroskupinu, kyanoskupinu, alkyl, aryl, aralkyl, alkoxyskupinu nebo aryloxyskupinu.

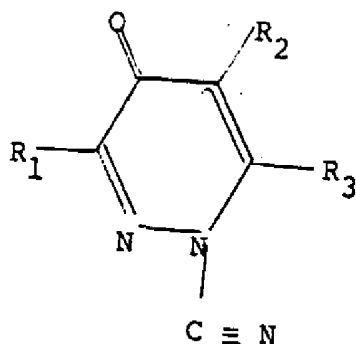
Pod atomy halogenu se rozumí atomy fluoru, chloru, bromu nebo jodu, s výhodou chloru nebo bromu, aminoskupiny mohou být nesubstituované nebo mohou být substituovány alkylovými nebo arylovými skupinami nebo může jít o aminoskupiny, nacházející se v nebo na heterocyklickém kruhu. Alkylové skupiny mohou být nesubstituované nebo mohou být substituovány atomem halogenu, aminoskupinou, nitroskupinou, kyanoskupinou, alkoxyskupinou nebo aryloxyskupinou, s výhodou jsou nesubstituované nebo jde o alkylové zbytky, substituované atomem halogenu, s výhodou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, jde tedy například o methyl, ethyl, isopropyl, butyl, trifluormethyl nebo trifluorethyl. Arylovými skupinami jsou fenylové zbytky, a to nesubstituované nebo jednou nebo vícenásobně substituované substituenty ze skupiny atom halogenu, aminoskupina, nitroskupina, kyanoskupina, alkyl, aryl, aralkyl, alkoxyskupina nebo aryloxyskupina, s výhodou je fenylový zbytek nesubstituovaný nebo je jednou nebo vícekrát substituován atomy halogenu, nitroskupinami, kyanoskupinami nebo alkylovými zbytky.

V alkoxyskupinách nebo aryloxyskupinách mají alkylové nebo arylové části svrchu uvedený význam. S výhodou jde o alkoxyskupiny obsahující 1 až 8 a zvláště 1 až 6 atomů uhlíku. Výhodné jsou sloučeniny obecného vzorce I, v němž zbytky R_1 , R_2 a R_3 nezávisle znamenají atom vodíku, atom halogenu, alkoxyskupinu nebo arylovou skupinu.

Zvláště výhodným významem pro R_1 je atom halogenu nebo arylová skupina, zejména fenylyl, a to nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo větším počtem substituentů

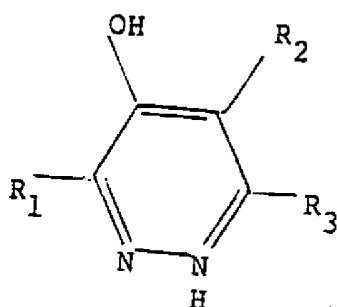
ze skupiny atom halogenu, nitroskupina, kyanoskupina, alkyl nebo alkoxykupina, zvláště výhodným významem pro R_2 je atom vodíku nebo atom halogenu, výhodným významem pro R_3 je alkoxykupina, atom halogenu nebo aryl, s výhodou jde o fenylyl, nesubstituovaný nebo substituovaný atomem halogenu.

Podstatu vynálezu tvoří také způsob výroby N-kyano-pyridazinonových derivátů obecného vzorce I



(I)

kde jednotlivé symboly mají svrchu uvedený význam, postup spočívá v tom, že se hydroxypyridazin obecného vzorce II



(II)

kde jednotlivé symboly mají svrchu uvedený význam, rozpustí nebo uvede do suspenze v rozpouštědle, inertním za reakčních podmínek, pak se uvede do reakce s halogenkyanem a bazí a vzniklý kyanopyridazinonový derivát obecného vzorce I se z reakční směsi izoluje.

Při výrobě sloučenin obecného vzorce I se hydroxypyridazinový derivát obecného vzorce II rozpustí nebo uvede do suspenze v rozpouštědle, inertním za reakčních podmínek, například v chlorovaném uhlovodíku, jako je methylenchlorid, ethylenchlorid, trichlorethylen, v ketonu, jako je aceton nebo dibutylketon, v etheru, jako je diisopropylether nebo dioxan, v amidu kyseliny, například dimethylformamidu, v dialkylsulfoxidu, například dimethylsulfoxidu, v alkoholu, jako methanolu, ethanolu nebo diisopropylalkoholu, ve vodě, nebo ve směsi uvedených rozpouštědel a nechá se reagovat s anorganickou nebo organickou bazí, například hydroxidem, hydridem nebo uhličitěm sodným nebo draselným, amoniakem, aminem, například triethylaminem nebo pyridinem, s výhodou s aminem a zvláště triethylaminem a s halogenkyanem, například chlorkyanem, bromkyanem nebo jodkyanem, s výhodou s chlorkyanem nebo bromkyanem. Přitom je neočekávané, že reakce dobře probíhá i ve vodě nebo v různých směsích vody a organických rozpouštědel.

Halogenkyan a baze se přidávají alespoň v ekvimolárním množství nebo přebytku, vztaženo na hydroxypyridazinový derivát obecného vzorce II, avšak v mnoha případech může být výhodné užít v přebytku hydroxypyridazinový derivát obecného vzorce II.

Baze a halogenkyan se přidávají v závislosti na chemické povaze těchto látek při teplotě v rozmezí -70°C až teplotě varu použitého rozpouštědla. Výhodné teplotní rozmezí

pro přidávání baze a halogenkyanu je -10 až $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ nejvýhodnější teplota je $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ až teplota místnosti. Při přidávání halogenkyanu teplota reakční směsi stoupá. Po skončeném přidávání, které je možno uskutečnit také za chlazení, je směs možno nechat reagovat při dané teplotě, nebo je možno ji zahřát k dovršení reakce, popřípadě až k teplotě varu použitého rozpouštědla, obvykle však zahřívání není nutné. Baze a halogenkyan se s výhodou přidávají při teplotě místnosti a pak se nechají reagovat při teplotě, dosažené přidáním bez zevního chlazení nebo zahřívání.

Za těchto podmínek reaguje halogenkyan na rozdíl od acylhalogenidů nikoliv na kyslíkovém atomu v poloze 4, nýbrž neočekávaně na atomu dusíku v poloze 1 pyridazínového kruhu.

Průběh reakce je možno sledovat obvyklým způsobem, například chromatograficky. Po ukončené reakci se sůl, vytvořená z halogenu halogenkyanu působením baze z reakční směsi odstraní běžným způsobem, například odfiltrováním nebo extrakcí a pak se organické rozpouštědlo odpaří. Tím se získá požadovaný N-kyanopyridazínový derivát obecného vzorce I ve formě olejového nebo krystalického zbytku. V případě potřeby je tento produkt možno dále čistit, například chromatografií nebo překrystalováním.

Ukázalo se, že sloučenina obecného vzorce I, v níž R_1 znamená arylovou skupinu a R_3 atom halogenu, je zvláště reaktivní v poloze 6, v níž je vázán substituent R_3 , takže tento substituent je možno nahradit jinými funkčními skupinami. Například je možno atom chloru v 1-kyano-3-fenyl-6-chlorpyridazín-4-onu převést působením jodidu sodného v organickém rozpouštědle na 1-kyano-3-fenyl-6-jodpyridazín-4-on. Je také možno získat sloučeniny obecného vzorce I ze sloučenin obecného vzorce I s jinou funkční skupinou

v poloze 6 pyridazinonového kruhu výměnou této skupiny za požadovanou funkční skupinu.

Příprava výchozích látek obecného vzorce II je známa například z DE 40 13 734 a probíhá například reakcí odpovídajícího pyridazinu s hydroxidem alkalického kovu nebo dealkylací 4-alkoxypyridazinu, například působením hydridu alkalického kovu a alkylthiolu v rozpouštědle, inertním za reakčních podmínek.

Je například možno získat 3-aryl-4-hydroxy-6-beom-pyridazin reakcí 3-aryl-4,6-dibrompyridazinu s hydroxidem sodným ve směsi dioxanu a vody, 3-fenyl-4-hydroxy-6-methoxypyridazin je možno získat ze 4,6-dimethoxy-3-fenylpyridazinu reakcí s hydridem sodíku a butanthiolem v dimethylformamidu.

3-arylaloxypyridazinu je možno získat například z odpovídajících 3-arylhalogenpyridazinů reakcí s alkoxidem alkalického kovu. 3-arylhalogenpyridaziny, například 3-(3'-trifluormethylfenyl)-4,6-dichlorpyridazin je možno získat z 3-arylpyridazin-6-onu halogenací v oxychloridu fosforečném působením červeného fosforu a elementárního halogenu. Při prodloužené halogenaci je možno postupně halogenovat všechny polohy 4, 5 a 6 pyridazinonového kruhu.

N-kyanopyridazinonové deriváty podle vynálezu mají velmi dobrý herbicidní účinek. Jsou vhodné k hubení dvouděložných, avšak také jednoděložných semenných rostlin například kulturách obilovin, kukuřice, podzemnice olejné, kapusty, cizrny, rajčat a cibule.

Zvláště vhodné jsou sloučeniny podle vynálezu například k hubení následujících plevelů, u nichž jsou uvedeny také příslušné zkratky, které budou použity v tabulkách.

Amaranthus retroflexus (AMARE)
Anthemis arvensis (ANTAR)
Centaurea cyanus (CENCY)
Chenopodium album (CHEAL)
Echinochloa crus-galli (ECHCG)
Galium aparine (GALAP)
Lapsana communis (LAPCO)
Stellaria media (STEME).

Podstatu vynálezu tvoří také herbicidní prostředek, který jako svou účinnou složku obsahuje alespoň jeden N-kyanopyridazinonový derivát obecného vzorce I a mimoto pomocné látky a/nebo nosiče.

Tyto herbicidní prostředky je možno získat běžným způsobem, například tak, že se účinná látka smísí s pomocnými látkami, například kapalnými rozpouštědly, plyny pod tlakem a/nebo pevným nosičem, popřípadě také se smáčedly, emulgátory a/nebo dispergačními činidly a/nebo zesíťujícími činidly a/nebo pěnivými látkami. V případě použití vody je možno současně použít jako pomocné rozpouštědlo některé z organických rozpouštědel. Jde například o aromatické látky, například xylen, toluen nebo alkylnaftaleny, chlorované aromatické látky nebo chlorované alifatické uhlovodíky, například dichlormethan, trichlorbenzen a jeho deriváty, alifatické sloučeniny, jako cyklohexan nebo parafiny, například ropné frakce, alkoholy, například butanol nebo glykol nebo také ethery a estery, ketony, například aceton, methylethylketon, methylisobutylketon nebo cyklohexanon, použít je možno i silně polární rozpouštědla, například dimethylformamid a dimethylsulfoxid a také vodu. Pod pojmem zkapalněné plyny se rozumí takové kapaliny, které jsou za atmosférického tlaku při běžných teplotách plynné, například hnací plyny, jako halogenované uhlovodíky a také butan, propan, dusík a oxid uhličitý. Z pevných nosičů padají v úvahu například přírodní hlinky jako kaolin, jíl,

mastek, křída, křemen, atapulgít, montmorillonit nebo infusoriová hlinka a syntetické produkty, jako vysoce dispergovaná kyselina křemičitá, oxid hlinitý a silikáty, z pevných nosičů, vhodných pro výrobu granulátu padají v úvahu například drcené a frakcionované přírodní materiály, jako kalcit, mramor, pemza, sepiolit, dolomit a také syntetické granuláty z anorganických a organických částicových materiálů i granuláty z organických granulátů, jako mouka ze ságy, kokosových slupek, kukuřičných a tabákových stonků. Jako emulgátory a/nebo pěnlvé látky padají v úvahu neionogenní a ionogenní smáčedla, například estery polyoxyethylensorbitanu s tukem z loje, oleylmethyltaurid sodný, estery polyoxyethylenu a alifatických kyselin, polyoxyethylenu a alifatických alkoholů, ethery polyoxyethylanu a alifatických alkoholů, jako alkylarylpolyglykoether, dále alkylsulfonáty, alkylsulfáty, arylsulfáty a arylalkylsulfonáty, jakož i hydrolyzáty bílkovin. Ze zesíťujících látek je možno použít polyoxyethylované alkylfenoly nebo oleylaminy nebo stearylaminy, alkyl- nebo arylfenylsulfonáty. Z dispergačních činidel je možno užít například ligninsulfonáty nebo kondenzační produkty arylsulfonátů s formaldehydem.

Do herbicidních prostředků je možno přidat také látky zajišťující přilnavost a zahušťovadla, například karboxymethylcelulosu, methylcelulosu, přírodní a syntetické práškové nebo latexové polymery, jako jsou arabská guma, polyvinylalkohol nebo polyvinylacetát.

Do prostředků je možno přidávat také barviva, například organické pigmenty, jako oxid železitý nebo titaničitý, ferrokyanovou modř a organická barviva, jako alizalin, azobarviva a kovové deriváty ftalcyaninu a také stopové prvky, jako soli železa, manganu, boru, mědi, kobaltu, molybdenu a zinku.

Herbicidní prostředky obvykle obsahují 0,1 až 95, s výhodou 0,5 až 90 % hmotnostních účinné látky.

Účinné látky je možno použít jako takové nebo ve formě předběžně zpracovaných roztoků, emulzí, suspenzí, prášků, past nebo granulátů. Smáčivé prášky jsou ve vodě snadno dispergovatelné prostředky, které mohou kromě účinné látky obsahovat ředidla, inertní látky a také zesíťující látky. Emulgovatelné koncentráty je možno získat například rozpuštěním účinné látky v organickém rozpouštědle za současného přidání jednoho nebo většího počtu emulgátorů. Poprašky je možno získat mletím účinné látky s jemně práškovým pevným nosičem.

Herbicidní prostředky podle vynálezu se aplikují běžným způsobem, například litím, ponořováním, postřikem, rozprašováním, vytvořením mlhovinových postřiků, odpařením, vstřikováním, poprašováním suchým práškem, rozhozením, mořením za sucha nebo za vlhka, mořením v suspenzi nebo inkrustací.

Použité množství prostředku se mění v závislosti na zevních podmínkách, například na teplotě, vlhkosti a podobně. Použité množství se tedy může pohybovat v širokém rozmezí, obecně 0,1 až 5 kg /ha, s výhodou 0,1 až 1,7 kg/ha.

Praktické provedení vynálezu bude osvětleno následujícími příklady.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

10,35 g, 0,05 molu 3-fenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazinu se uvede do suspenze ve 100 ml acetonu a při teplotě místnosti se za míchání přidá 6,07 g, 0,06 molu triethylaminu. Směs se míchá přibližně půl hodiny, pak se přidá ještě 6,36 g, 0,06 molu bromkyanu po kapkách v acetonovém roztoku, čímž dojde k mírnému zvýšení teploty reakční směsi. Směs se míchá přes noc, pak se vyloučený triethylamoniumbromid odfiltruje a organické rozpouštědlo se odpaří. Krystalický odparek se digeruje se 100 ml vody, zfiltruje, promyje vodou a usuší.

Tímto způsobem se ve výtěžku 97 % teoretického množství získá 11,3 g 1-kyano-3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-onu.

Po překrystalování ze směsi diisopropyletheru a acetonu v poměru 7 : 3 se získají bílé krystalky s teplotou tání 120 až 121 °C.

Podobných výsledků je možno dosáhnout při použití 5,3 g, 0,05 molu bromkyanu za jinak stejných podmínek.

Příklad 2

12,55 g, 0,05 molu 3-fenyl-4-hydroxy-6-brompyridazinu se uvede do suspenze ve 100 ml acetonu a při teplotě místnosti se za míchání přidá 7,6 g, 0,075 molu triethylaminu. Směs se půl hodiny míchá a pak se po kapkách přidá 10,6 g, 0,1 mol bromkyanu ve 100 ml acetonu, čímž dojde k mírnému zvýšení teploty. Směs se míchá přes noc, vysrážený triethylamoniumbromid se odfiltruje a organické rozpouštědlo se odpaří. Získaný odparek se digeruje ve 100 ml vody, takto

vzniklá pevná látka se oddělí filtrací, promyje se vodou a pak se usuší.

Tímto způsobem se ve výtěžku 91 % teoretického množství získá 12,6 g, 1-kyano-3-fenyl-6-brompyridazin-4-onu.

Materiál se dále čistí chromatografií na oxidu křemičitém při použití chloroformu jako elučního činidla, a na konec se produkt nechá překrystalovat ze směsi acetonu a diisopropyletheru, čímž se získají bílé krystalky s teplotou tání 152 až 155 °C.

Příklad 3

V roztoku 80 g hydroxidu sodného v 1,6 litru vody se rozpustí 413,3 g, 2,0 molu 3-fenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazinu a přidá se 1,6 litrů acetonu. K tomuto roztoku se za míchání při teplotě 25 °C přidá 211,9 g, 2,0 molu bromkyanu, čímž dojde ke zvýšení teploty na 31 °C a k poklesu pH z 9 na 6. Po 2 hodinách míchání při teplotě místnosti se vzniklá sraženina odfiltruje za odsávání, promyje se vodným acetonem a usuší.

Tímto způsobem se ve výtěžku 92 % teoretického množství získá 425 g, 1-kyano-3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-onu. Produkt se míchá v 5% vodném roztoku hydrogenuhličitanu sodného, promyje se vodou a usuší, teplota tání produktu je 117 až 1120 °C.

Příklad 4

Roztok 10,8 g chloridu sodného a 1,7 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové v 577 ml vody se zchladí na -3 až 0 °C, pak se roztoku přivádí 56,7 g plynného chloru a přidá

se 217,7 ml 30% roztoku kyanidu sodného ve vodě, čímž se získá vodný roztok chlorkyanu. K tomuto roztoku se při teplotě -5°C přidá roztok 82,6 g, 0,4 molu 3-fenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazinu a 16 g hydroxidu sodného ve směsi 417 ml vody a 667 ml acetonu. Směs se 4 hodiny míchá při teplotě místnosti, vzniklá sraženina se odfiltruje za odsávání, promyje se vodou a usuší.

Tímto způsobem se ve výtěžku 97 % teoretického množství získá 90 g 1-kyano-3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-onu s teplotou tání 117 až 119°C .

Příklad 5

Postupuje se stejným způsobem jako v příkladu 4, avšak místo acetonu a vody se užije směs dioxanu a vody. Tímto způsobem se ve výtěžku 96 % teoretického množství získá 1-kyano-3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-on s teplotou tání 120 až 121°C .

Příklad 6

Postupuje se obdobným způsobem jako v příkladu 4, avšak jako rozpouštědlo se užije voda bez acetonu. Ve výtěžku 97 % teoretického množství se tímto způsobem získá 1-kyano-3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-on s teplotou tání 117 až 119°C .

Způsobem, popsaným v příkladech 1 až 6 se při použití příslušných výchozích látek získají další sloučeniny, uvedené v následující tabulce 1.

T a b u l k a 1

	R ₁	R ₂	R ₃	teplota tání (°C)
7	Cl	H	Cl	167 - 169
8	fenyl	H	OCH ₃	185 - 190
9	fenyl	H	OC ₄ H ₉	162 - 164
10	fenyl	H	Cl	145 - 146
11	4-Br-fenyl	H	Cl	122 - 123
12	2-F-fenyl	H	Cl	157 - 159
13	3Cl,4Cl-fenyl	H	Cl	153 - 157
14	2Cl,3Cl,4Cl-fenyl	H	Cl	180 - 184
15	4-CN-fenyl	H	Cl	204 - 208
16	4-NO ₂ -fenyl	H	Cl	205 - 209
17	4-C ₂ H ₅ -fenyl	H	Cl	97 - 98
18	3-CF ₃ -fenyl	H	Cl	74 - 77
19	4-OCH ₃ -fenyl	H	Cl	153 - 155
20	4-F-fenyl	Cl	Cl	138 - 140
21	3Cl,4Cl-fenyl	Cl	Cl	162 - 165
22	Cl	Cl	fenyl	170 - 173
23	Cl	Cl	3-Br- -fenyl	196 - 200

Příklad 24

87,5 g, 0,378 molu 1-kyano-3-fenyl-6-chlorpyridazinon-4-onu se rozpustí spolu se 136 g jodidu sodného v 700 ml acetonu a směs se 88 hodin zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem. Pak se rozpouštědlo odpaří a odparek

se rozetře s vodou. Vytvořená pevná látka se odfiltruje a usuší.

Tímto způsobem se ve výtěžku 95 % teoretického množství získá 116 g 1-kyano-3-fenyl-6-jodpyridazin-4-onu.

Po čištění chromatografií na sloupci oxidu křemičitého při použití chloroformu a po následném překrystalování ze směsi diisopropyletheru a acetonu v poměru 7 : 3 měl produkt teplotu tání 135 až 137 °C.

Příklad 25

20,6 g, 0,1 molu 3-fenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazinu se uvede do reakce s roztokem 85,8 g, 0,3 molu oxybromidu fosforečného ve 150 ml toluenu za míchání při teplotě místnosti a pak se směs zahřívá 3 hodiny na teplotu varu pod zpětným chladičem. Při reakci se uvolní plynný bromovodík, který se odvede. Po ukončení reakce se reakční směs vlije do ledové drti, čímž se získá těstovitý výsledný produkt, který rozetřením s petroletherem tuhne. Pevný podíl se odfiltruje, promyje se vodou a usuší.

Tímto způsobem se ve výtěžku 88 % teoretického množství získá 27,1 g 3-fenyl-4,6-dibrompyridazinu s teplotou tání 145 až 146 °C.

Příklad 26

47,0 g, 0,15 molu 3-fenyl-4,6-dibrompyridazinu se ve 300 ml dioxanu zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem a v průběhu 10 minut se přidá roztok 17 g, 0,43 molu hydroxidu sodného v 50 ml vody. Směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem celkem 4,5 hodin, pak se dioxan odpaří a pevný odparek se rozpustí v horké vodě. Po odfiltrování dehtovitého pevného zbytku s příměsí aktivního uhlí

se přidá kyselina chlorovodíková až do výrazně kyselé reakce, čímž dojde k vysrážení pevného podílu. Tento pevný podíl se odfiltruje, uvede se do suspenze ve vodě a přidáním vodného amoniaku se za zahřívání rozpustí. Novým okyselením kyselinou chlorovodíkovou se opět vysráží pevný podíl, který se odfiltruje, promyje vodou a suší.

Tímto způsobem se ve výtěžku 64 % teoretického množství získá 24,2 g 3-fenyl-4-hydroxy-6-brompyridazinu s teplotou tání 210 až 215 °C.

Příklad 27

96,1 g 3-(3'-trifluormethylfenyl)pyridazin-6-onu se uvede do suspenze ve 400 ml oxychloridu fosforečného a přidá se 12,4 g červeného fosforu. Do suspenze se pomalu přivádí plynný chlor, čímž dojde ke stoupnutí teploty, která se pak zevním zahříváním reakční směsi udržuje na přibližně 95 °C. Po 1,75 hodinách je reakce ukončena. Reakční směs se zchladí na teplotu místnosti a vlije do ledové drti, vzniklá kyselina se neutralizuje současným přidáváním vodného roztoku amoniaku. Vysrážená pevná látka se odfiltruje, usuší a nechá se překrystalovat z hexanu.

Tímto způsobem se ve výtěžku 72 % teoretického množství získá 84,4 g 3-(3'-trifluormethylfenyl)-4,6-dichlorpyridazinu s teplotou tání 80 až 81,5 °C.

Příklady 28 až 32

Způsobem podle příkladu 16 je možno získat při použití příslušných výchozích látek také sloučeniny z příkladů 28 až 32:

28. 3-(4'-bromfenyl)-4,6-dichlorpyridazin s teplotou tání 170 až 171 °C,
29. 3-(3',4'-dichlorfenyl)-4,6-dichlorpyridazin s teplotou tání 153 až 154,5 °C,
30. 3-(2'-fluorfenyl)-4,6-dichlorpyridazin s teplotou tání 96 až 98 °C,
31. 3-(4'-kyanofenyl)-4,6-dichlorpyridazin s teplotou tání 210 až 222 °C,
32. 3-(4'-ethylfenyl)-4,6-dichlorpyridazin s teplotou tání 35 až 39 °C.

Příklad 33

70 g, 0,41 molu 3-fenylpyridazin-6-onu se uvede spolu s 10 g červeného fosforu do suspenze ve 300 ml oxychloridu fosforečného. Do této suspenze se za míchání přivádí plynný chlor a reakční teplota, která nejprve stoupne se na začátku udržuje v rozmezí 70 až 75 °C chlazením, pak zahříváním reakční směsi. Po 3 hodinách se reakční směs nechá zchladnout na teplotu místnosti, pak se vlije do ledové drti a vzniklá kyselina se neutralizuje přidáním vodného amoniaku. Získaná pevná látka se odfiltruje, promyje se vodou a nechá se dvakrát překrystalovat z ethanolu.

Tímto způsobem se ve výtěžku 84 % teoretického množství získá 88,9 g 3,4,5-trichlor-6-fenylpyridazinu s teplotou tání 120 až 121,5 °C.

Příklady 34 až 36

Postupuje se způsobem podle příkladu 22 při použití příslušných výchozích látek, čímž se získají sloučeniny z následujících příkladů:

34. 3,4,5-trichlor-6-(4'-bromfenyl)pyridazin s teplotou tání 164 až 167 °C,
35. 3,4,5-trichlor-6-(4'-chlorfenyl)pyridazin s teplotou tání 155 až 159 °C,
36. 3,4,5-trichlor-6-(4'-fluorfenyl)pyridazin s teplotou tání 153 až 155 °C.

Příklad 37

75 g, 0,255 molu 3,4,5-trichlor-6-(4'-chlorfenyl)pyridazinu se za varu rozpustí ve 300 ml dioxanu a přidá se 100 ml vody. Pak se k tomuto roztoku v průběhu 30 minut po kapkách přidá roztok 20,4 g hydroxidu sodného ve 150 ml vody. Rozpouštědlo se odpaří a odparek se rozpustí v horké vodě. Přidáním vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové se vysráží pevná látka, která se odfiltruje a čistí rozpouštěním ve zředěném vodném roztoku amoniaku a novým vysrážením kyselinou chlorovodíkovou. Pevný podíl se odfiltruje a nechá překrystalovat ze směsi ethanolu a dimethylsulfoxidu, čímž se ve výtěžku 52 % teoretického množství získá 36,6 g 3,5-dichlor-4-hydroxy-6-(4'-chlorfenyl)pyridazinu s teplotou tání 272 až 278 °C za rozkladu.

Příklady 38 až 40

Postupuje se způsobem podle příkladu 26 při použití příslušných výchozích látek, čímž se získají sloučeniny z následujících příkladů:

38. 3,5-dichlor-4-hydroxy-6-fenylpyridazin s teplotou tání 190 až 193 °C,
39. 3,5-dichlor-4-hydroxy-6-(4'-fluorfenyl)pyridazin s teplotou tání 266 až 270 °C, a

40. 3,5-dichlor-4-hydroxy-6-(4'-bromfenyl)pyridazin
s teplotou tání 276 až 281 °C.

Příklad 41

45 g, 0,2 molu 3-fenyl-4,6-dichlorpyridazinu se rozpustí v 600 ml methanolu a přidá se 108 g 30% roztoku methoxidu sodíku v methanolu, tj. 0,6 molu methoxidu sodíku, načež se reakční směs zahřívá 7 hodin na teplotu varu pod zpětným chladičem. Po zchlazení reakční směsi se vysrážený chlorid sodný odfiltruje a organická fáze se odpaří. Odparek se rozpustí ve směsi methylenchloridu a vody, organická fáze se protřepe s vodou, vysuší síranem sodným a odpaří. Odparek se nechá překrystalovat z cyklohexanu. Tímto způsobem se ve výtěžku 92 % teoretického množství získá 39,9 g 3-fenyl-4,6-dimethoxypyridazinu s teplotou tání 53 až 54 °C.

Příklad 42

Postupuje se způsobem podle příkladu 41, avšak místo methoxidu sodíku se užije butoxid sodíku, čímž se získá 4,6-dibutoxy-3-fenylpyridazin ve formě světlého oleje, prostého chloru.

Příklad 43

39,9 g, 0,18 molu 3-fenyl-4,6-dimethoxypyridazinu se rozpustí v 500 ml dimethylformamidu a při teplotě místnosti se přidá 4,9 g 80% suspenze hydridu sodíku v minerálním oleji. Pak se k reakční směsi po kapkách přidá 18,4 g, 0,2 moly butanthiolu, čímž dojde k mírnému vzestupu teploty. Směs se několik hodin míchá při teplotě místnosti, pak se 5 hodin zahřívá na 100 °C, načež se rozpouštědlo odpaří.

Odparek se rozpustí ve směsi vody a cyklohexanu, vodná fáze se protřepe s cyklohexanem a okyselí kyselinou octovou, čímž dojde k vysrážení pevného podílu, který se odfiltruje, promyje se vodou a usuší. Ve výtěžku 87 % teoretického množství se získá 32,5 g 3-fenyl-4-hydroxy-6-methoxypyridazinu, který má po překrystalování ze směsi methanolu a dimethylformamidu v poměru 1 : 1 teplotu tání 204 až 209 °C.

Příklad 44

Postupuje se způsobem podle příkladu 41, avšak vychází se z 3-fenyl-4,6-dibutoxypyridazinu, čímž se získá 3-fenyl-4-hydroxy-6-butoxypyridazin s teplotou tání 217 až 220 °C.

Příklad 45

0,5 dílů sloučeniny z příkladu 1 se smísí s 5 díly sodné soli N-oleoyl-N-methyltauridu, 3 díly diisobutyl-naftalensulfonátu sodného, 10 díly ligninsulfonátu vápenatého a 81,5 díly kaolinu a pak se směs mele na kuličkovém planetovém mlýnu 1 hodinu. Tímto způsobem se získá smáčivý prášek, vhodný pro výrobu herbicidního postřiku.

Příklad 46

10 dílů sloučeniny z příkladu 1 se rozpustí ve směsi 30 dílů xylenu a 40 dílů N-methylpyrrolidonu a přidá se 10 dílů emulgátorové směsi, tvořené dodecylbenzensulfonátem vápenatým a ethoxylovanou kyselinou z loje.

Vznikne emulgovatelný koncentrát, vhodný pro výrobu herbicidního postřiku.

Příklad 47

25 dílů sloučeniny z příkladu 1 se smísí s 5 díly sodné soli N-oleoyl-N-methyltauridu, 3 díly diisobutyl-naftalensulfonátu sodného, 10 díly ligninsulfonátu vápenatého, 25 díly Attaclay^R a 32 díly kaolinu a směs se mele 1 hodinu v planetovém kuličkovém mlýnu.

Tímto způsobem se získá smáčivý prášek, vhodný pro výrobu herbicidního postřiku.

Příklad 48

60 dílů sloučeniny z příkladu 1 se smísí s 5 díly sodné soli N-oleoyl-N-methyltauridu, 3 díly laurylsíranu sodného, 10 díly ligninsulfonátu vápenatého a 22 díly Attaclay^R a směs se 1 hodinu mele v planetovém kuličkovém mlýnu.

Tímto způsobem se získá smáčivý prášek, vhodný pro výrobu herbicidního postřiku.

Příklad 49

90 dílů sloučeniny z příkladu 1 se smísí se 4 díly sodné soli N-oleoyl-N-methyltauridu, 2 díly diisobutyl-naftalensulfonátu sodného a 4 díly srážené kyseliny křemičité a směs se 1 hodinu mele v planetovém kuličkovém mlýnu.

Tímto způsobem se získá smáčivý prášek, který je vhodný pro výrobu herbicidního postřiku.

Zkoušky na herbicidní účinek

K přezkoušení účinnosti nových N-kyanopyridazinonových derivátů bylo aplikováno určité množství zkoumané látky na rostliny ve stadiu 3 až 6 pravých listů. Výsledek byl odečítán dvakrát nebo třikrát, uvedené hodnoty jsou průměrem ze všech hodnocení. Vyhodnocení bylo prováděno podle EWRC-stupnice 1 - 9 podle tabulky 2.

T a b u l k a 2

hodnocení	herbicidní účinnost	%
1	výjimečně dobrá	100
2	velmi dobrá	> 97,5
3	dobrá	> 95,0
4	uspokojivá	> 90,0
5	ještě uspokojivá	> 85,0
6	neuspokojivá	< 85,0
7	nízká	< 75,0
8	velmi nízká	< 65,0
9	žádná	< 32,5

Jako srovnávací látka byl užit známý herbicid Lentagran Chemie Linz AG, tj. 6-chlor-3-fenylpyridazin-4-yl-S-oktylthiokarbonát. Dávky jsou uváděny v gramech účinné látky na hektar. Prostředky byly z části nanášeny společně s prostředkem Nopon 11E fy Sun Oil, tento prostředek je tvořen 99 % parafinového oleje a 1 % emulátorů.

Příklad A

prostředek	dávka	herbicidní účinnost		
		STEME	LAPCO	ANTAR
Lentagran	250	8,0	5,5	7,0
sloučenina 1	250	6,5	2,0	1,0

Příklad B

Účinná látka byla nanášena vždy s 5,0 litrů prostředku
NOPON 11E na ha.

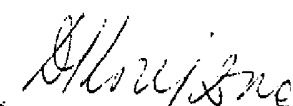
prostředek	dávka	herbicidní účinnost v %
		ECHCG
Lentagran	600	78
Lentagran	450	38
sloučenina 1	367	78
sloučenina 1	275	56
sloučenina 2	437	75
sloučenina 2	327	58
sloučenina 15	406	69
sloučenina 15	304	66

Příklad C

Účinná látka byla nanášena vždy s 2,5 litrů prostředku
NOPON 11E na hektar.

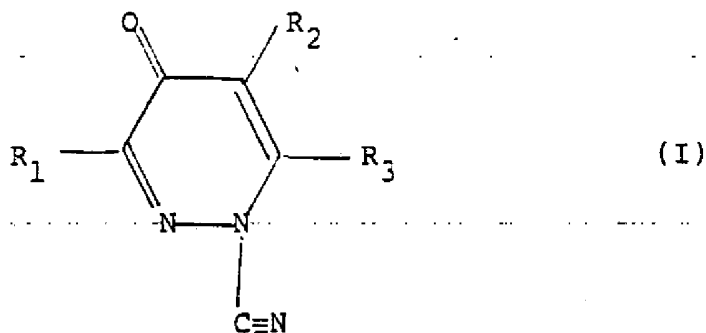
prostředek	dávka	herbicidní účinnost	
		CHEAL	AMARE
Lentagran	300	5,0	2,7
Lentagran	225	6,3	3,3
sloučenina 1	183	4,0	2,7
sloučenina 1	138	6,3	2,7
sloučenina 2	218,4	2,3	2,0
sloučenina 2	163,5	3,3	2,3
sloučenina 11	246	1,3	2,3
sloučenina 11	184	2,0	3,7
sloučenina 13	238	1,3	2,0
sloučenina 13	178	2,3	2,3
sloučenina 15	203	1,3	2,0
sloučenina 15	152	1,3	1,7

Zastupuje:


Dr. ZDENKA KOREJZOVÁ

PATENTOVÉ NÁROKY

1. N-kyanopyridazinonové deriváty obecného vzorce I



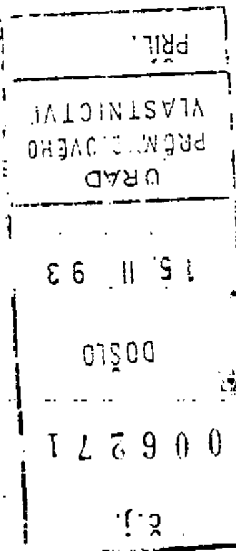
kde R_1 , R_2 a R_3 nezávisle znamenají atom vodíku, atom halogenu, aminoskupinu, nitroskupinu, kyanoskupinu, alkyl, aryl, aralkyl, alkoxykupinu nebo aryloxykupinu.

2. N-kyanopyridazinonové deriváty podle nároku 1, v nichž R_1 , R_2 a R_3 nezávisle znamenají atom vodíku, atom halogenu, alkoxykupinu nebo arylovou skupinu.

3. N-kyanopyridazinonové deriváty podle nároků 1 nebo 2, v nichž R_1 znamená atom halogenu nebo aryl.

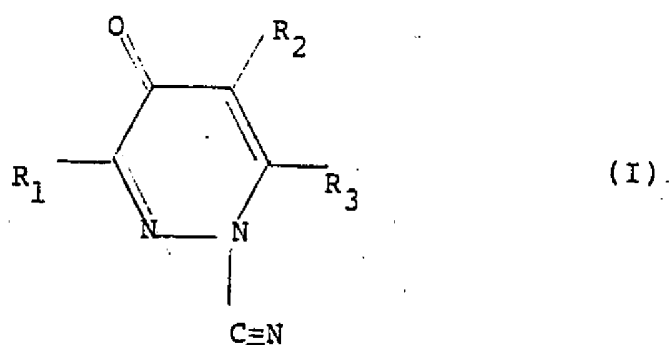
4. N-kyanopyridazinonové deriváty podle nároků 1 až 3, v nichž R_1 znamená atom halogenu nebo arylovou skupinu, R_2 znamená atom vodíku nebo atom halogenu a R_3 znamená alkoxykupinu, atom halogenu nebo arylovou skupinu.

5. N-kyanopyridazinonové deriváty podle nároků 1 až 4, v nichž je arylová skupina nesubstituována nebo je

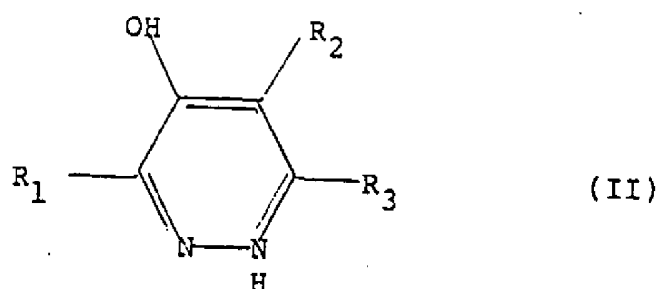


substituována jedním nebo větším počtem substituentů ze skupiny atom halogenu, kyanoskupina, nitroskupina nebo alkylová skupina, přičemž arylovou skupinou je fenylový zbytek.

6. Způsob výroby N-kyanopyridazinonových derivátů obecného vzorce I



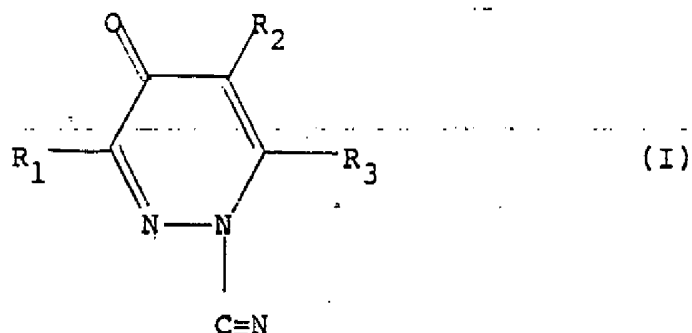
kde jednotlivé symboly mají význam, uvedený v nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se hydroxypyridazin obecného vzorce II



kde jednotlivé symboly mají svrchu uvedený význam, rozpustí nebo uvede do suspenze v rozpouštědle, inertním za reakčních podmínek a uvede se do reakce s bazí a halogenkyanem a vytvořený kyanopyridazinonový derivát obecného vzorce I se z reakční směsi izoluje.

7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako base při provádění reakce užije amin a jako halogenkyan se užije chlorkyan nebo bromkyan.

8. Herbicidní prostředek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako svou účinnou složku obsahuje alespoň jeden N-kyanopyridazinonový derivát obecného vzorce I

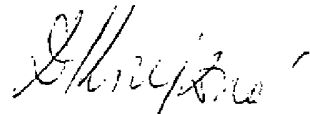


kde jednotlivé symboly mají význam, uvedený v nároku 1, a mimoto pomocné látky a/nebo nosiče.

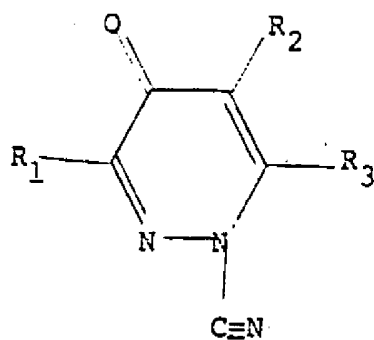
9. Způsob výroby herbicidního prostředku podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se smísí alespoň jeden N-kyanopyridazinon obecného vzorce I s pomocnými látkami a/nebo nosiči.

10. Způsob hubení plevelů, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se na plevel nebo na místo, na němž plevel vyrůstá, nanese N-kyanopyridazinon obecného vzorce I podle nároku 1 nebo herbicidní prostředek podle nároku 8.

Zastupuje:


Dr. ZDENKA KOREJZOVÁ

Anotace PV



(I)

PRIL
PRONTO-DEVELO
ELASTICITAT
0 RAD
15.11.93
00510
006271
0.1

Mon L