

(19) HU

SZABADALMI LEÍRÁS

(11)

(13)

187 795B

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

(21) (3480/82)

(22) A bejelentés napja: 82. 10. 29.

A bejelentés elsőbbsége:

(33) DE

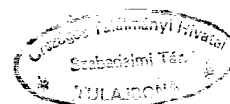
(32) 81. 10. 31.

(31) (P 31 43 303)

Nemzetközi
osztályjelzet:(51) Int. Cl.₄:

C 07 D 237/14

A 01 N 43/58



(41) (42) Közzététel napja: 84. 04. 30.

(45) A leírás megjelent: 88. 11. 10.

Feltaláló(k): (72)

dr. Richarz Winfried, vegyész, dr. Reissenweber Gernot, vegyész, dr. Porumer Ernst-Heinrich, biológus, dr. Ammermann Eberhard, vegyész, Ludwigshafen, DE

Szabadalmaz: (73)

BASF AG., Ludwigshafen am Rhein, DE

(54)

PIRIDAZINON-SZÁRMAZÉKOKAT TARTALMAZÓ GOMBAÖLŐSZEREK ÉS ELJÁRÁS
A HATÓANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány az (I) általános képletű piridazinon-származékokat hatóanyagként tartalmazó gombaölőszerekre, valamint a hatóanyagok előállítási eljárására vonatkozik. A képletben

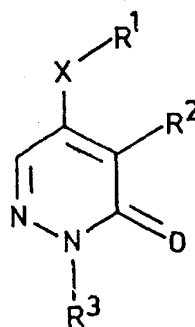
R¹ alkil-, cikloalkilcsoport vagy adott esetben szubsztituált fenilcsoport,

R² klóratom,

R³ alkilcsoport vagy adott esetben szubsztituált fenilcsoport,

X szulfonil- vagy szulfinilcsoport.

A vegyületek előállítására megfelelő piridazinon-származékban a 4-helyzetű tiolcsoportot oxidálják.



I

A találmány a 4-helyzetben szulfinil-, illetve szulfonylcsoporttal szubsztituált piridazinon-származékokat hatóanyagként tartalmazó gombaölőszerekre, valamint a piridazinon-származékok előállítására szolgáló eljárásra vonatkozik.

A 14 45 475 számú német szövetségi közlérségi nyilvánossághozatali iratból ismert, hogy a (VI) általános képletű piridazinon-származékok – a képletben R^1 adott esetben szubsztituált alkil-, cikloalkil- vagy arilcsoportot és R^2 hidrogénatomot vagy adott esetben szubsztituált alkil-, alkenil-, cikloalkil-, acil- vagy aralkilcsoportot jelent – a növények fejlődését befolyásoló szerek hatóanyagaiként alkalmazhatók.

Továbbá a Yakugaku Zasshi 89, 1516–1527 (1969) közleményből ismeretes az 1-fenil-4-(metil-szulfonyl)-5-klór-piridazinon-(6) baktériumellenes és gombaölő hatása.

Megállapítottuk, hogy az (I) általános képletű piridazinon-származékok – a képletben

- R^1 1–5 szénatomos alkilcsoportot, 3–6 szénatomos cikloalkilcsoportot vagy adott esetben halogénatommal szubsztituált fenilcsoportot;
 R^2 klóratomot és
 R^3 1–6 szénatomos alkilcsoportot, adott esetben legfeljebb két halogénatommal, egy (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-oxi-, 1–4 szénatomos alkil-, trifluor-metil- vagy (trifluor-metil)-fenoxycsoporttal szubsztituált fenilcsoportot és
 X szulfinil- vagy szulfonylcsoportot jelent,

azzal a megszorítással, hogy R^1 metilcsoporttól eltérő, ha X szulfonylcsoport, R^3 fenilcsoport – gombaölőszerek hatóanyagaiként kiválóan alkalmasak.

Az (I) általános képletű piridazinon-származékok (II) általános képletű piridazinon-származékoknak – R^1 , R^2 és R^3 a korábban már megadott jelentésű – hidrogén-peroxiddal, adott esetben oldószer vagy hígítószert jelenlétében, 0 és 100 °C között végrehajtott oxidálásával állíthatók elő.

Oldószerként vagy hígítószerként például jégecet vagy acetont használhatók. Olyan (I) általános képletű piridazinon-származék előállítására, amelynek képletében X szulfinilcsoport, célszerűen például 1,0–1,1 mól oxidálószer (hidrogén-peroxidot) használunk egy mól (II) általános képletű piridazinonra vonatkoztatva, és olyan (I) általános képletű piridazinon-származék előállítására, amelynek képletében X szulfonylcsoport, 2,0–5,0 mól oxidálószerrel használunk egy mól (II) általános képletű piridazinonra vonatkoztatva. A reagáltatást általában 0 és 100 °C között, 1–100 óra alatt, légköri nyomáson vagy nyomás alatt, folyamatos vagy szakaszos üzemmódban valósítjuk meg.

A találmány szerinti eljárás egyik előnyös megvalósítása szerint a (II) általános képletű kiindulási vegyület jégecettel készült oldatához hidrogén-peroxidot adunk és a reakcióelegyet 1–100 óra hosszat, előnyösen 4–20 óra hosszat, 0–100 °C-on, előnyösen 60–80 °C-on tartjuk.

Az (I) általános képletű piridazinon-származék elkülönítéséhez a reakcióelegyet például 0 °C-ra lehűtjük és a kivált kristályokat leszívattal elkülönítjük. Az anyalúgot ismételt reakcióhoz újból felhasználhat-

juk. A termék elkülönítésének egy további módszere szerint a reakcióelegyet vízzel hígítjuk és a kivált csapadékot leszívattal elkülönítjük. A vízzel való mosás után visszamaradt termék további tisztítása általában nem szükséges, de indokolt esetben ismert módon, például átkristályosítással, extrahálással vagy kromatográfiával még tisztíthatjuk.

Az (I) általános képletű piridazinon-származékok előállításához alkalmazott (II) általános képletű piridazinonok (III) általános képletű szubsztituált piridazinonok – R^2 és R^3 az előzőekben megadott – (IV) általános képletű tiollal – R^1 a már megadott jelentésű – adott esetben oldószer vagy hígítószert jelenlétében és szervesen vagy szerves bázis, továbbá adott esetben reakciógyorsító jelenlétében –20 °C és +120 °C között való reagáltatásával állíthatók elő.

A reagáltatást oldószer vagy hígítószert jelenlétében valósíthatjuk meg. Előnyös oldószer, illetve hígítószert például klórozott szénhidrogén, így metilén-klorid, klóroform, 1,2-diklór-etán, klór-benzol; alifás vagy aromás szénhidrogén, így ciklohexán, petroléter, benzol, toluol vagy xilol; észter, így etil-acetát; nitril, így acetonitril; szulfoxid, így dimetil-szulfoxid; keton, így acetont vagy metil-etil-ketont; éter, így dietil-éter, tetrahidrofurán vagy dioxán vagy az említett oldószer-elegyei.

Az oldószer, illetve hígítószert célszerűen 100–2000 s%, előnyösen 100–1000 s% mennyiségben alkalmazunk a (II), illetve (III) általános képletű kiindulási vegyületre vonatkoztatva.

A reakcióelegyhez adott esetben savmegkötő szerként hozzáadható szervesen vagy szerves bázis például alkálifém-karbonát, így kálium- vagy nátrium-karbonát; alkálifém-hidrid, így nátrium-hidrid; tercier amin, így trimetil-amin, trietil-amin, N,N-dimetil-anilin, N,N-dimetil-ciklohexil-amin, N-metil-piperidin vagy piridin; azol, így 1,2,4-triazol vagy imidazol. Az erre a célra alkalmazott szokásos bázisok használhatók fel. A reakció gyorsítására előnyösen fémhalogenid, így nátrium-bromidot vagy kálium-jodidot; azolt, így imidazolt vagy piridint és származékait, például 4-metil-piridint, továbbá kvaterner ammónium-sót, így N,N-dibenzil-N,N-dimetil-ammónium-kloridot vagy az említett anyagok keverékét használhatjuk.

Egy mól (III) általános képletű piridazinont célszerűen 1,0–2,0 mól (IV) általános képletű tiollal reagáltatunk, adott esetben 0,5–2 mól bázis és adott esetben 0,01–0,1 mól reakciógyorsító jelenlétében.

A reagáltatást általában –20 és +120 °C között, például 1–80 óra alatt légköri nyomáson vagy nyomás alatt, folyamatosan vagy szakaszosan valósítjuk meg.

Az eljárás egyik előnyös műveleti módja szerint a (III) általános képletű kiindulási vegyületnek a megadott oldószerrel vagy hígítószert készült oldatát összekeverjük híg vizes lúgoldattal és adott esetben a kvaterner ammóniumsó alakjában alkalmazott reakciógyorsítóval, hozzáadjuk a tiolszármazékot és a reakcióelegyet 0,5–12 óra hosszat, előnyösen 1–6 óra hosszat –20 és +120 °C közötti reakcióhőmérsékleten tartjuk.

A (II) általános képletű tiol-piridazinon elkülöní-

téséhez a szerves fázist elválasztjuk és vízzel mossuk. Az oldószer ledesztillálása után visszamaradt terméket szükséges esetben ismert módon, például átkristályosítással, extrahálással vagy kromatografálással még tisztíthatjuk.

A (III) általános képletű piridazinon-származékok részben ismertek, illetve ismert módon mukoklór-, illetve mukobrómsavnak (V) általános képletű hidrazinnal – R³ a már megadott jelentésű – való reagáltatásával állíthatók elő.

A következő példa az (I) általános képletű vegyületek előállításához alkalmazott (II) általános képletű piridazinon-származékok előállítását ismerteti. A súlyrészek úgy viszonyulnak a térfogatrészekhez, mint kilogramm a literhez.

A) Példa

1-Fenil-4-(ciklohexil-tio)-5-klór-piridazinon-6

72,3 sr 1-fenil-4,5-diklór-piridazinon-6-nak 300 tf.rész metilén-kloriddal készült oldatából, 3 sr trietil-benzil-ammonium-kloridból és 13,2 sr nátrium-hidroxidból készült keverékhez 150 tf.rész vízben 20 °C-on 38,3 sr ciklohexil-tiolat csepegtetünk és a reakcióelegyet 12 óra hosszat szobahőmérsékleten erőteljesen keverjük. A szerves fázist elválasztjuk és két ízben 100–100 tf.rész vízzel mossuk, majd szárítjuk és bepároljuk. A kapott maradékot etil-acetátból átkristályosítva 61 sr cím szerinti vegyülethez jutunk. Olvadáspontja 125–127 °C. (AI vegyület).

Elemi összetétele (%) (320,5)

a C₁₆H₁₇ClN₂SO képlet alapján

számított: C 59,9, H 5,34, N 8,73, S 9,99,
talált: C 60,0, H 5,5, N 8,7, S 10,1.

A példában leírtak szerint eljárva állíthatjuk elő az I. táblázatban megadott (II) általános képletű vegyületeket.

A következő példákban ismertetjük az (I) általános képletű piridazinon-származékok előállítását. A súlyrészek úgy viszonyulnak a térfogatrészekhez, mint kilogramm a literhez.

1. példa

1-Fenil-4-(ciklohexil-szulfonil)-5-klór-piridazinon-6

16 sr 1-fenil-4-(ciklohexil-tio)-5-klór-piridazinon-6-nak 100 tf.rész jégecettel készült oldatához 5,1 tf.rész 30 s%-os hidrogén-peroxidot csepegtetünk, majd 12 óra hosszat 60 °C-on keverjük. Ezután a reakcióelegyet 1000 tf.rész vízhez keverjük, a kivált csapadékot leszívással elkülönítjük és vízzel mossuk. Vákuumban való szárítás után 16,3 sr cím szerinti vegyületet kapunk. Olvadáspontja 128–130 °C (1. hatóanyag).

2. példa

1-Fenil-4-(ciklohexil-szulfonil)-5-klór-piridazinon-6

16 sr 1-fenil-4-(ciklohexil-tio)-5-klór-piridazinon-6-nak 100 tf.rész jégecettel készült oldatához szobahőmérsékleten 25 ml 30 s%-os hidrogén-peroxidot csepegtetünk és 5 óra hosszat 50 °C-on keverjük. A reak-

I. táblázat

(II) általános képletű vegyületek

Vegyület jele	R ¹	R ²	R ³	Olvadáspont, °C
A2	metil	klór	fenil	116–117
A3	etil	klór	fenil	92–93
A4	etil	klór	4-klór-fenil	140–142
A5	etil	klór	4-bróm-fenil	135–136
A6	etil	klór	3,5-diklór-fenil	157–158
A7	etil	klór	4-acetoxi-fenil	164–165
A8	etil	klór	3-acetoxi-fenil	89–90
A9	etil	klór	3-trifluor-metil-fenil	137–138
A10	etil	klór	4-(3'-trifluor metil/-fenoxi)-fenil	93–95
A11	izopropil	klór	fenil	115–117
A12	terc-butil	klór	fenil	78–79
A13	fenil	klór	fenil	110–112
A14	fenil	klór	3,5-diklór-fenil	87–88
A15	fenil	klór	3-trifluor-metil-fenil	96–97
A16	fenil	klór	metil	105–106
A17	4-klór-fenil	klór	fenil	193–195
A18	ciklohexil	klór	3-(trifluor-metil)-fenil	112–114
A19	ciklohexil	bróm	fenil	113–115

II. táblázat

(I) általános képletű vegyületek

Sorszám	R ¹	R ²	R ³	X	Olvadáspont, °C
3.	etil	klór	fenil	SO	142–143
4.	etil	klór	fenil	SO ₂	178–180
5.	etil	klór	4-klór-fenil	SO	127–129
6.	etil	klór	4-klór-fenil	SO ₂	181–183
7.	etil	klór	4-acetoxi-fenil	SO	149–151
8.	etil	klór	4-acetoxi-fenil	SO ₂	197–199
9.	ciklohexil	klór	3-(trifluor-metil)-fenil	SO	169–170
10.	ciklohexil	klór	3-(trifluor-metil)-fenil	SO ₂	158–160
11.	etil	klór	3-metil-fenil	SO	olaj
12.	etil	klór	3-metil-fenil	SO ₂	149–151
13.	etil	klór	4-bróm-fenil	SO	157–158
14.	etil	klór	4-bróm-fenil	SO ₂	165–166
15.	fenil	klór	3,5-diklór-fenil	SO	157–158
16.	fenil	klór	3,5-diklór-fenil	SO ₂	194–196
17.	etil	klór	3,5-diklór-fenil	SO	99–101
18.	etil	klór	3,5-diklór-fenil	SO ₂	142–143
19.	fenil	klór	3-(trifluor-metil)-fenil	SO	140–141
20.	fenil	klór	3-(trifluor-metil)-fenil	SO ₂	136–138
21.	etil	klór	3-(trifluor-metil)-fenil	SO	120–121
22.	etil	klór	3-(trifluor-metil)-fenil	SO ₂	139–140
23.	fenil	klór	fenil	SO	122–123
24.	p-klór-fenil	klór	fenil	SO	164–165
25.	terc-butil	klór	fenil	SO ₂	192–193
26.	izopropil	klór	fenil	SO ₂	150–151
27.	etil	klór	4-(3'-trifluor-metil-fenoxi)-fenil	SO	74–75
28.	etil	klór	4-(3'-trifluor-metil-fenoxi)-fenil	SO ₂	138–139
29.	etil	klór	izopropil	SO	olaj
30.	etil	klór	izopropil	SO ₂	135–136
31.	ciklohexil	klór	izopropil	SO	
32.	ciklohexil	klór	izopropil	SO ₂	
33.	etil	klór	metil	SO	83
34.	etil	klór	metil	SO ₂	138–139

cióelegy lehűlése után leszívjuk és a maradékot vízzel mossuk. Vákuumban való szárítás után 13,8 sr cím szerinti vegyületet kapunk. Olvadáspontja 195–196 °C. (2. hatóanyag.)

A példákban leírtakkal analóg módon eljárva állíthatjuk elő a II. táblázatban felsorolt (I) általános képletű vegyületeket.

A találmány szerinti gombaölőszerek kifejezetten hatásosak fitopatogén gombák ellen és különösen alkalmasak növényi gombás károsodások megelőzésére és gyógyítására, például *Botrytis cinerea* ellen szőlőn, eperen és paprikán, *Monilia fructigena* ellen almán és körtén, *Plasmopara viticola* ellen szőlőn, *Pseudoperonospora* ellen komlón, *Peronospora helstedii* ellen napraforgón, *Peronospora tabacina* ellen dohányon, *Septoria nodorum* ellen gabonán, *Septoria glycinea* ellen szóján, *Phytophthora infestans* ellen burgonyán vagy paradicsomon, *Alternaria solani* ellen paradicsomon és burgonyán, *Cercospora beticola* ellen répán, *Pseudocercospora herpotrichoides* ellen búzán és árpán, *Pyricularia oryzae* ellen rizsen, *Pseudoperonospora* ellen uborkán.

A találmány szerinti szerekkel a növényeket beszórkjuk vagy megpermetezzük vagy a növények magvait csávázzuk. A kezelést végezhetjük a növények vagy magvaik gombás fertőzése előtt vagy után.

A találmány szerinti szerek a hatóanyagokat a szokásos módon feldolgozva tartalmazzák, például a szerek oldatok, emulziók, szuszpenziók, porózószerek, porok, paszták és granulátumok lehetnek. Az alkalmazási formák teljesen igazodnak a felhasználási célokhoz; minden esetben a hatóanyag finom és egyenletes eloszlását kell lehetővé tenniük. A szereket ismert módon állítjuk elő, például a hatóanyagoknak oldószerrel és/vagy hordozóanyaggal adott esetben felületaktív adalék, így emulgeálószer és diszpergálószer jelenlétében való feldolgozásával, és ha hígítószerként vizet alkalmazunk, segédoldószerként szerves oldószer is jelen lehet. Segédanyagként elsősorban oldószereket, így aromás szénhidrogéneket, például xilolt, benzolt; klórozott aromás szénhidrogéneket, például klór-benzolt; paraffint, például ásványolaj-frakciót; alkoholt, például metanolt, butanolt; amint, például etanol-amint, dimetil-formamidot,

továbbá vizet; hordozóanyagokat, így természetes ásványi őrleményt, például kaolint, agyagásványt, talkumot, krétát és mesterséges ásványi őrleményt, például nagydizperzitású kavasavat, szilikátot; felületaktív adalékot, így emulgeálószeret, például nemionos és anionos emulgeátorokat, többek között poli(oxi-etilén)-zsírsav-étert, alkil-szulfonátot és aril-szulfonátot, továbbá diszpergálószeret, így lignint, szulfitszennylúgot és metil-cellulózt használhatunk.

A találmány szerinti szerek 0,1–95 s%, előnyösen 0,5–90 s% hatóanyagot tartalmaznak.

A szer felhasznált mennyisége a kívánt hatástól függően hektáronként 0,1–3 kg vagy több lehet a hatóanyagra vonatkoztatva. A hatóanyagok az anyagvédelemben is felhasználhatók. Ha a hatóanyagokat anyagvédelemre használjuk, például bevonófestékekben és lágy poli(vinil-klorid)-ban gombaölő adalék-ként, a felhasznált mennyisége 0,05–5 s% lehet a tartósítandó színezékre, illetve a mikrocidként kikészítendő poli(vinil-klorid)-ra vonatkoztatva.

A találmány szerinti szereket – beleértve a hígítással előállított, közvetlenül felhasználható szereket is –, például oldatokat, emulziókat, szuszpenziókat, porokat, porozószereket, pasztákat vagy granulátumokat szokásos módon alkalmazzuk, például permetezéssel, porlasztással, porozással, szórással, csávázással vagy locsolással juttatjuk ki azokat.

A találmány szerinti szerek néhány jellegzetes képviselőjének előállítását és összetételét a következő példákban ismertetjük.

I. példa

90 sr 5. hatóanyagot összekeverünk 10 sr N-metil- α -pirrolidonnal és így apró cseppek alakjában felhasználható, 90 s% hatóanyagot tartalmazó elegyet kapunk.

II. példa

10 sr 6. hatóanyagot feloldunk 90 sr xilolból, 8–10 mól etilén-oxid és 1 mól olajsav-N-monoetanolamid 6 súlyrésznnyi addíciós termékéből, 2 sr dodecil-benzol-szulfonsav-kalciumsóból, valamint 40 mól etilén-oxid és 1 mól ricinusolaj 2 súlyrésznnyi addíciós termékéből készült elegyenben.

III. példa

20 sr 12. hatóanyagot feloldunk 60 sr ciklohexanonból, 30 sr izobutanolból, 40 mól etilén-oxid és 1 mól ricinusolaj 10 súlyrésznnyi addíciós termékéből készült elegyenben. Az elegyet vízben egyenletesen eloszlatva vizes diszperziót kapunk.

IV. példa

20 sr 5. hatóanyagot feloldunk 25 sr ciklohexanonból, 65 sr 210–280 °C forráspontú ásványolaj

frakcióból, 40 mól etilén-oxid és 1 mól ricinusolaj 10 súlyrésznnyi addíciós termékéből készült elegyenben. Az oldatot vízben egyenletesen eloszlatva vizes diszperziót kapunk.

V. példa

80 sr 17. hatóanyagot alaposan összekeverünk 3 sr diizobutil-naftalin- α -szulfonsav-nátriumsóval, szulfitszennylúgból származó 10 sr ligninszulfonsav-nátriumsóval és 7 sr porított kovasavgéllal, majd kalapácmalomban összeőröljük. A keveréket vízben egyenletesen eloszlatva permetlevet készíthetünk.

VI. példa

3 sr 22. hatóanyagot alaposan összekeverünk 97 sr porított kaolinnal. Így 3 s% hatóanyagot tartalmazó porozószert kapunk.

VII. példa

30 sr 18. hatóanyagot alaposan összekeverünk 92 sr porított kovasavgéllal és a kovasavgélre permetezett 8 sr paraffinolajjal. Így jó tapadóképességű szert kapunk.

VIII. példa

40 sr 25. hatóanyagot alaposan összekeverünk 10 sr fenolszulfonsav, karbamid és formaldehid kondenzátum nátriumsójával, 2 sr kovasavgéllal és 48 sr vízzel. Stabil vizes diszperziót kapunk, amely vízzel a kívánt koncentrációra hígítható.

IX. példa

20 sr 26. hatóanyagot alaposan összekeverünk 2 sr dodecil-benzolszulfonsav-kalciumsóval, 8 sr zsírsav-éterrel, fenolszulfonsav, karbamid és formaldehid kondenzátumának 2 súlyrésznnyi nátriumsójával és 68 sr paraffinos ásványolajjal. Stabil, olajos diszperziót kapunk.

A találmány szerinti gombaölőszerekhez egyéb hatóanyagok, például gyomirtószerek, rovarirtószerek, növekedést szabályozók és gombaölőszerek hatóanyagai, továbbá műtrágyák is keverhetők, és azokkal együtt alkalmazhatók. Gombaölőszert hatóanyagok hozzákeverése esetén a gombaölő hatás spektruma gyakran növekszik.

A találmány szerinti hatóanyagokkal kombinálható gombaölőszert hatóanyagok alábbi felsorolása a kombinációs lehetőségek magyarázatául és nem korlátozóként szolgál.

A találmány szerinti hatóanyagokkal kombinálható gombaölő szer hatóanyagok például a következők:

kén,

ditiokarbamát-származékok, például

vas(III)-dimetil-ditiokarbamát,
cink-dimetil-ditiokarbamát,
mangán-cink-etilén-diamin-bisz(ditiokarbamát),
cink-etilén-bisz(ditiokarbamát),
tetrametil-tiuram-diszulfid,
cink-[N,N-etilén-bisz(ditiokarbamát)] és N,N'-poli-
etilén-bisz(tiokarbamoil)-diszulfid ammónia-kom-
plexe,
cink-[N,N'-propilén-bisz(ditiokarbamát)],
cink-[N,N'-propilén-bisz(ditiokarbamát)] és
N,N'-polipropilén-bisz(tiokarbamoil)-diszulfid am-
mónia-komplexe;

nitroszármazékok, így

dinitro-(1-metil-heptil)-fenil-krotonát,
2-szek-butil-4,6-dinitro-fenil-3,3-dimetil-akrilát,
2-szek-butil-4,6-dinitro-fenil-izopropil-karbonát;

heterociklusos hatóanyagok, így

N-(1,1,2,2-tetraklór-etil-tio)-tetrahydroftálimid,
N-triklór-metil-tio-tetrahydro-ftálimid,
2-heptadecil-2-imidazolin-acetát,
2,4-diklór-6-(o-klór-anilino)-sz-triazin,
0,0-dietil-ftálimido-foszfotioát,
5-amino-1-[bisz(dimetil-amino)-foszfinil]-3-fenil-
1,2,4-triazol,
2,3-diciano-1,4-ditia-antrakion,
2-tio-1,3-ditio-(4,5-b)-kinoxalin,
1-(butil-karbamoil)-2-benzimidazol-karbamid-sav-
metil-észter,
4-(2-klór-fenil-hidrazono)-3-metil-5-izoxazonon,
piridin-2-tio-1-oxid,
8-hidroxi-kinolin, illetve részója,
2,3-dihidro-5-karboxanilido-6-metil-1,4-oxatiin-
4,4-dioxid,

2,3-dihidro-5-karboxanilido-6-metil-1,4-oxatiin,
2-(furyl-2)-benzimidazol,
piperazin-1,4-diil-bisz[1-(2,2,2-triklór-etil)-forma-
mid]-2-(tiazolil-4)-benzimidazol,
5-butil-2-dimetil-amino-4-hidroxi-6-metil-pirimi-
din,
bisz(p-klór-fenil)-piridin-metanol,
1,2-bisz(3-etoxi-karbonil-2-tioureido)-benzol,
1,2-bisz(3-metoxi-karbonil-2-tioureido)-benzol,

és egyéb hatóanyagok, így

dodecil-guanidin-acetát,
3-[3-(3,5-dimetil-2-oxi-ciklohexil)-2-hidroxi-etil]-
glutárimid,
hexaklór-benzol,
N-diklór-fluor-metil-tio-N',N'-dimetil-N-fenil-kén-
sav-diamid,
2,5-dimetil-furán-3-karbonsav-anilid,
2,5-dimetil-furán-3-karbonsav-ciklohexil-amid,
2-metil-benzoészter-anilid,

2-jód-benzoészter-anilid,
1-(3,4-diklór-anilino)-1-formil-amino-2,2,2-triklór-
etán,

2,6-dimetil-N-tridecil-morfolin, illetve sói,
2,6-dimetil-N-ciklododecil-morfolin, illetve sói,
DL-metil-N-(2,6-dimetil-fenil)-N-furoil-2-alaninát,
DL-N-(2,6-dimetil-fenil)-N-(2'-metoxi-acetil)-
alanin-metil-észter,

5-nitro-izoftálsav-diizopropil-észter,
1-(1',2',4'-triazolil-1')-(4'-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-
butan-2-on,

1-(1',2',4'-triazolil-1')-[1-(4'-klór-fenoxi)]-3,3-
dimetil-butan-2-ol,
N-(2,6-dimetil-fenil)-N-klór-acetil-D,L-2-amino-
butirolakton,

N-(n-propil)-N-(2,4,6-triklór-fenoxi-etil)-N'-
imidazolil-karbamid,
N-ciklohexil-N-metoxi-2,5-dimetil-furan-3-karbon-
sav-amid,

2,4,5-trimetil-furan-3-karbonsav-anilid,
5-metil-5-vinil-3-(3,5-diklór-fenil)-2,4-dioxo-1,3-
oxazolidin,

5-metoxi-metil-5-metil-3-(3,5-diklór-fenil)-2,4-
dioxo-1,3-oxazolidin,
N-[3-(p-terc-butil-fenil)-2-metil-propil]-cisz-2,6-
dimetil-morfolin,
1-(2,4-diklór-fenil)-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-
pentan-3-ol,

α-(2-klór-fenil)-α-(4-fluor-fenil)-5-pirimidin-
metanol,
α-(2-klór-fenil)-α-(4-klór-fenil)-5-pirimidin-
metanol,

β-[(1,1'-bifenil)-4-il-oxi]-α-(1,1-dimetil-etil)-
1H-1,2,4-triazol-1-etanol,

1-[2-(2,4-diklór-fenil)-4-etil-1,3-dioxolan-2-il-metil]-
1H-1,2,4-triazol,
1-[2-(2,4-diklór-fenil)-4-propil-1,3-dioxolan-2-il-
metil]-1H-1,2,4-triazol,

1-[N-propil-N-(2/2,4,6-triklór-fenoxi-etil)-
karbamoil]-imidazol,
2-ciano-N-(etil-amino-karbonil)-2-(metoxi-imino)-
acetamid,

N-(1-formil-amido-2,2,2-triklór-etil)-morfolin.
A találmány szerinti szerek hatásának megállapítá-
sára végzett vizsgálatokban ismert összehasonlító szer-
ként a következő hatóanyagokat tartalmazó szereket
alkalmaztuk.

50 A N-(triklór-metil-tio)-tetrahydroftálimid (Chemi-
cal Week, 1972. június 21., 46. oldal):
(VII) általános képletű hatóanyag (14 45 475
számú német szövetségi köztársasági nyilvános-
ságra hozatali irat)

55 B R ciklohexilcsoport,
C R etilcsoport,
D R metilcsoport,
E (VIII) képletű 1-fenil-4-(metil-szulfonil)-5-klór-
piridazin-6-on.

60

1. Vizsgálat

Hatás Botrytis cinerea ellen paprikán

65 Négy-öt jól kifejtett levelet tartalmazó paprika tö-
veket („Neusiedler Ideal Elite”-fajta) csepegtetőre per-

meteztünk 80 s% hatóanyag és 20 s% emulgeálószer (nátrium-ligninszulfonát) hígításával készült vizes szuszpenzióval. A permetréteg száradása után a növényeket beszórtuk a Botrytis cinerea spóraszuszpenziójával, majd 22–24 °C-on nagy nedvességtartalmú kamrában tartottuk. Öt nap elteltével a kezeletlen kontroll-növényeket a gombafertőzés annyira ellepte, hogy a levelek túlnyomó többségén levélhalás jelentkezett.

A kísérleti eredmények (IIIA és IIIB táblázat) azt mutatták, hogy például a 4., 5., 6., 12., 13., 14., 17., 18., 22., 25., és 26. hatóanyagokat 0,05 s%-ban tartalmazó permetlevek jobb gombaölő hatást (például 97 %-os) fejtettek ki, mint az A, B, C, D és E ismert hatóanyagokat tartalmazó szerek (például 70 %-os hatás). 0,025 és 0,0125 s%-os permetlé alkalmazásakor a 4., 12., 13. és 14. hatóanyagokat tartalmazó szereknek jobb gombaölő hatásuk volt (például 90 %-os), mint a D és E ismert hatóanyagokat tartalmazó szereknek (például 50 %-os).

2. Vizsgálat

Hatás Phytophthora infestans ellen paradicsomon

Cserepekben nevelt paradicsom-tövek („Nagy húsparadicsom”-fajta) leveleit megpermeteztük 80 s% hatóanyag és 20 s% emulgeálószer (nátrium-ligninszulfonát) keverékének vízzel való hígításával készült permetlével. A permetréteg száradása után a leveleket megfertőztük a Phytophthora infestans zoospóraszuszpenziójával. Ezután a növényeket vízpárával telített kamrában 16–18 °C-on tartottuk. Öt nap elteltével a fertőzés a kezeletlen, de fertőzött növényeken olyan erősen kifejlődött, hogy a vegyületek gombaölő hatását megállapíthattuk.

A kísérleti eredmények (IVA és IVB táblázat) azt mutatták, hogy például a 2., 4., 5., 13., 14., 17., 18., 19., 22., 25. és 26. hatóanyagokat 0,025 s%-ban tartalmazó permetlevek jobb gombaölő hatást (például 97 %-os) fejtettek ki, mint az A, B, C és D ismert hatóanyagokat tartalmazó szerek (például 50 %-os hatás). A 2., 4., 13. és 14. hatóanyagokat 0,0125 s%-ban tartalmazó permetlevek jobb gombaölő hatást (például 97 %-os) mutattak, mint a D és E hatóanyagokat tartalmazó ismert szerek (például 70 %-os hatás).

A 2., 4., 13. és 14. hatóanyagokat tartalmazó 0,05 s%-os permetleveknek nagyon jó gombaölő hatásuk volt (például 100 %-os).

3. Vizsgálat

Plasmopara viticola elleni hatás

Szőlő („Müller-Thurgau”-fajta) leveleit megpermeteztük 80 s% hatóanyag és 20 s% emulgeálószer (nátrium-ligninszulfonát) keverékének vízzel való hígításával készült permetlével. A szerek hatásának időtartamának meghatározásához a növényeket a permetréteg száradása után 10 napig növényházban tartottuk. Ezután a leveleket megfertőztük a Plasmopara viticola (szőlőperonoszpóra) zoospóra szuszpenziójá-

val, majd a növényeket 16 óra hosszat vízpárával telített kamrában 24 °C-on, ezt követően 8 napig növényházban 20–30 °C-on tartottuk. Ezután a spórátömlő-fejlődés gyorsítására a növényeket 16 órára ismét a párás kamrába helyeztük. A gombafertőzés mértékét a levelek fonákján határoztuk meg. A kísérleti eredmények (V. táblázat) azt mutatták, hogy a 2., 3., 4., 8., 24., 25. és 26. hatóanyagokat tartalmazó szerek 0,025 s%-os permetlé alakjában jó gombaölő hatást fejtettek ki (például 97 %-os hatás).

4. Vizsgálat

Septoria nodorum elleni hatás

Cserepekben nevelt búzasarjak („Jubilar”-fajta) leveleit megpermeteztük 80 s% hatóanyag és 20 s% emulgeálószer (nátrium-ligninszulfonát) keverékének vízzel való hígításával készült permetlével. A permetréteg száradása után a leveleket levágtuk és 25 ppm vizes benzimidazol-oldatot tartalmazó poharakba helyeztük. Ezután a leveleket megfertőztük a Septoria nodorum vizes spóraszuszpenziójával és lefedtük. Hét napos 20–22 °C-on való tárolás után meghatároztuk a gombafertőzés mértékét (VI. táblázat).

A kísérleti eredmények azt mutatták, hogy az 1., 2., 3., 23. és 24. hatóanyagokat tartalmazó szerek 0,1 s%-os permetlé alakjában jobb gombaölő hatást fejtettek ki, mint a B és C hatóanyagokat tartalmazó szerek.

IIIA táblázat

Hatóanyag száma	Levelek fertőzöttsége 0,05 s%-os permetlé hatására
5.	1
6.	0
12.	0
14.	0
17.	1
18.	1
22.	0
25.	0
26.	0
A (ismert)	3
B (ismert)	3
C (ismert)	3–4
kezeletlen kontroll	4–5

0 = nincs fertőzés
5 = teljes fertőzés

IIIB táblázat

Hatóanyag száma	Levelek fertőzöttsége 0,05 s%-os permetlé hatására	0,025 s%-os permetlé hatására	0,0125 s%-os permetlé hatására
4.	1	2	3
12.	1	3	3
13.	1	0	2
14.	1	2	3
D (ismert)	5	5	5
E (ismert)	2	3	4

IVA táblázat

Hatóanyag száma	Levelek fertőzöttsége 0,025 s%-os permetlé hatására
2.	1
5.	1
17.	0
18.	1
19.	1
22.	1
25.	1
26.	1
A (ismert)	3–4
B (ismert)	5
C (ismert)	5
kezeletlen kontroll	5

0 = nincs fertőzés

5 = teljes fertőzés

IVB táblázat

Hatóanyag száma	Levelek fertőzöttsége 0,05 s%-os permetlé hatására	0,025 s%-os	0,0125 s%-os
2.	0	1	1
4.	0	1	2
13.	0	0	1
14.	0	0	1
D (ismert)	4	3–4	3
E (ismert)			3
kezeletlen kontroll	5		

Szabadalmi igénypontok

1. Gombaölőszert azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,1–95 s% (I) általános képletű piridazin-származékot tartalmaz – a képletben

- R¹ jelentése 1–5 szénatomos alkilcsoport, 3–6 szénatomos cikloalkilcsoport vagy adott esetben halogénatommal szubsztituált fenilcsoport;
 R² jelentése klóratom;
 R³ jelentése adott esetben legfeljebb 2 halogénatommal, egy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal, (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-oxi- vagy trifluor-metil-csoporttal szubsztituált fenilcsoport és
 X szulfinil- vagy szulfonilcsoport,

azzal jellemezve, hogy R¹ metilcsoporttól eltérő, ha X szulfonilcsoport és R³ fenilcsoport – szilárd vagy folyékony hordozó-, illetve hígítóanyaggal – előnyösen természetes vagy mesterséges ásványi örlé-

V. táblázat

Hatóanyag száma	Levelek fertőzöttsége 0,025 s%-os permetlé hatására
2.	1
3.	0
4.	1
8.	2
24.	1
25.	1
26.	1
kezeletlen kontroll	4–5

VI. táblázat

Hatóanyag száma	Levelek fertőzöttsége 0,1 s%-os permetlé hatására
1.	1
2.	1
3.	0
23.	0
24.	0
B (ismert)	5
C (ismert)	5
kezeletlen kontroll	4–5

35 ményyel, alifás, aromás vagy ciklusos szénhidrogénnel, ásványolaj-frakcióval – és/vagy felületaktív adalékkal – előnyösen ionos vagy nemionos diszpergáló-, emulgeáló- vagy nedvesítő szerrel – együtt.

40 2. Eljárás az (I) általános képletű piridazin-származékok előállítására – a képletben

- R¹ jelentése 1–5 szénatomos alkilcsoport, 3–6 szénatomos cikloalkilcsoport vagy adott esetben halogénatommal szubsztituált fenilcsoport;
 45 R² klóratom és
 R³ jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport, adott esetben legfeljebb 2 halogénatommal, egy (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-oxi-, 1–4 szénatomos alkil-, trifluor-metil- vagy (trifluor-metil)-fenoxi-csoporttal szubsztituált fenilcsoport és
 50 X jelentése szulfinil- vagy szulfonilcsoport,

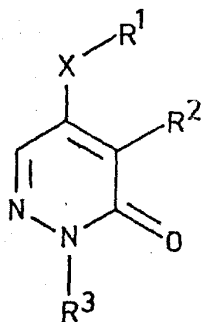
55 azzal jellemezve, hogy R¹ metilcsoporttól eltérő, ha X szulfonilcsoport és R³ fenilcsoport –

60 azzal jellemezve, hogy (II) általános képletű vegyület – R¹, R² és R³ a fenti jelentésű – szulfinil-vegyület előállítása esetén 1–1,5 mól, szulfonil-vegyület előállítása esetén 2–5 mól hidrogén-peroxiddal, oldószer vagy hígítószer, előnyösen jégcet jelenlétében, 0 és 100 °C között oxidálunk.

1 db rajz

187 795

Nemzetközi osztályozás: C 07 D 237/14
A 01 N 43/58



Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Illmer Zoltán osztályvezető
Megjelent: a Műszaki Könyvkiadó gondozásában

COPYLUX Nyomdaipari és Sokszorosító Kiszövetkezet