

(19)



(10) **LT IP468 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **IP468**

(51) Int. Cl. (2006): **A01N 43/48**
C07D 231/00

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 04 01**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 10 25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(71) Pareiškėjas:

**Agrolinz Agrarchemikalien Gesellschaft m.b.H., St. Peter-Strasse 25, A-4021
Linz, AT**

(72) Išradėjas:

**Hermann TRAMBERGER, AT
Harald LEITNER, AT
Dietmar KORES, AT
Engelbert AUER, AT
Horst KORNTNER, AT
Rudolf Helmut WOERTHER, AT
Rudolf SCHNEIDER, AT**

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Rita LAURINAVIČIŪTĖ, Gedimino pr. 45-6, LT-01109, Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

**N-Cianopiridazinonai, jų gavimo būdas, herbicidinis sąstatas, jo gavimo
būdas, kovos su piktžolėmis būdas**

(57) Referatas:

—

102

**N-CIANOPIRIDAZINONAI, JŲ GAVIMO BŪDAS, HERBICIDINIS SĄSTATAS,
JO GAVIMO BŪDAS, KOVOS SU PIKTŽOLĖMIS BŪDAS**

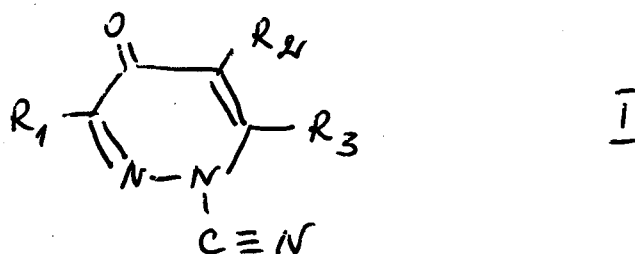
Aprašymas

Išradimas skirtas naujiems N-cianopiridazinonams, pasižy-
mintiems herbicidiniu aktyvumu, jų gavimo būdai, herbicidiniam
sąstatui, į kurį įeina šie N-cianopiridazinonai, šio sąstato
gavimo būdai ir kovos su piktžolėmis būdai.

Pareiškoje patentui DE-OS 26 28 990 pateikti herbicidiniu veikimu pasižymintys 3,5-difenil-4/1H/-piridazinonai ir -piridazinonai, kurių 1 padėtyje esantis azotas pakeistas alkilinėmis grupėmis, turinčiomis nuo 1 iki 3 anglies atomų. Tačiau medžiagos kiekis, būtinas herbicidiniam poveikiui, yra nepaprastai didelis.

Visai netikėtai buvo rasti nauji N-cianopiridazinonai-4, kurie pasižymi puikiu herbicidiniu aktyvumu, esant netgi nedideliu medžiagos kiekiui.

Todėl išradimo objektu yra nauji N-cianopiridazinonai, kurių bendra formulė



kur radikalai R_1 , R_2 ir R_3 , nepriklausomai vienas nuo kito, žymi vandenilį, halogeno, amino, nitro, ciano, alkilo, arilo, aralkilo, alkoksi ir ariloksi grupes.

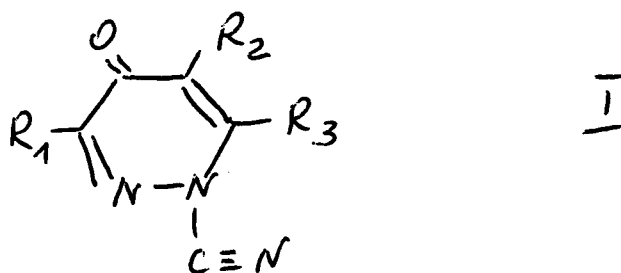
Čia halogeno grupe gali būti fluoras, chloras, bromas arba jodas, dažniausiai chloras arba bromas; amino grupe - nepakeistos arba alkilo ar arilo grupėmis pakeistos amino grupės arba amino grupės, kurios įeina į heterociklinį žiedą arba yra prie jo prijungtos. Alkilo grupės - tai nepakeistos ar pakeistos halogenu, amino, nitro, ciano, alkoksi ar ariloksi grupėmis (dažniausiai nepakeistos arba pakeistos halogenu) alkilo grupės, kurios dažniausiai turi nuo 1 iki 4 anglies atomų, pavyzdžiui, metilo, etilo, izopropilo, butilo, trifluormetilo, trifluoretilo grupės. Arilo grupės - tai nepakeistos arba pakeistos halogenu, amino, nitro, ciano, alkilo

aralkilo, alkoksi arba ariloksi grupėmis (gali būti vienas arba keli pakaitai) fenilo grupės, dažniausiai nepakeistos arba pakeistos (vienas arba keli pakaitai) halogenu, nitro, ciano arba alkilo grupėmis fenilo grupės.

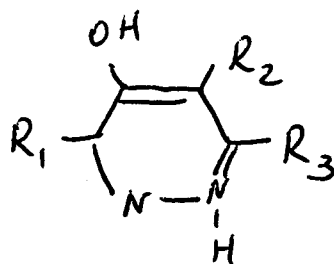
Alkoksi arba ariloksi grupėse, alkilinės arba arilinės grupės turi aukščiau paminėtą reikšmę. Šiuo atveju vertingesnės yra alkoksi grupės, labai vertingomis yra laikomos tos grupės, kuriose yra nuo 1 iki 6 anglies atomų, o ypatingai vertingomis yra laikomos grupės, turinčios nuo 1 iki 6 anglies atomų. Pirmenybė yra teikiama junginiams, kurių bendra formulė I, kuriuose radikalai R_1 , R_2 ir R_3 , nepriklausomai vienas nuo kito, žymi vandenilį, halogeną, alkoksi ar ariloksi grupes.

Ypač dažnai R_1 žymi halogeną arba arilo grupę, dar dažniau - nepakeistą arba vieną ar kelis kartus pakeistą halogenu, nitro, ciano, alkilo arba alkoksi grupėmis fenilo grupę; R_2 žymi vandenilį ar halogeną, o R_3 - alkoksi grupę, halogeną ar arilo grupę; pirmenybė teikiama nepakeistai arba halogenu pakeistai fenilo grupei.

Išradimo objektu taip pat yra N-cianopiridazinonų gavimo metodas. Jų bendra formulė:



kur R_1 , R_2 ir R_3 žymi, nepriklausomai vienas nuo kito, vandenilį, halogeną, amino, nitro, ciano, alkilo, aralkilo, alkoksi arba ariloksi grupes. Išradimo objektas skiriasi tuo, kad hidroksipiridazinas, kurio bendra formulė



II

kur R_1 , R_2 ir R_3 turi aukščiau nurodytas reikšmes, reakcijos sąlygomis ištirpsta arba suspenduojasi inertiniame skiediklyje (tirpiklyje), į kurią pridedama bazė bei halogencianidas ir įvyksta reakcija, kurios metu susidaręs cianopiridazinonas (bendra formulė I) po to išskiriamas iš reakcijos mišinio.

Tam, kad gauti junginius I, hidroksipiridazinai II tirpinami reakcijos sąlygomis inertiniame tirpiklyje, pavyzdžiui, chlorintame angliavandenilyje, tokiaime kaip metileno chloridas, etileno chloridas, trichloretilenas, ketone, tokiaime kaip acetonas, dibutylketonas, eteri, tokiaime kaip diizopropilo eteris, dioksane, rūgšties amide, tokiaime kaip dimetilformamidas, dialkilsulfoksido, tokiaime kaip dimetilsulfoksidas, alkoholyje, tokiaime kaip metanolis, etanolis, diizopropilo alkoholis, vandenyje arba čia paminėtų tirpiklių mišinyje su vandeniu arba suspenduojami neorganinėse arba organinėse bazėse, pavyzdžiui, natrio arba kalio hidrokside, hidride, karbonate, amoniake, aminiuose, tokiuose kaip trietilaminas, piridinas; dažniausiai aminiuose, kaip taisyklė trietilamine ir su halogencianu, tokiu kaip chlor-, brom- ar jodcianas, dažniausiai su chlorcianu arba bromcianu. Neįprasta yra tai, kad reakcija vyksta ir vandenyje bei vandens ir organinių tirpiklių mišiniuose.

Halogencianas ir bazė naudojami, kaip taisyklė, bent jau ekvimoliariniais kiekiais arba esant jų pertekliui hidroksipiridazino II atžvilgiu, tačiau kai kuriais atvejais gali būti naudinga naudoti hidroksipiridazino II perteklių.

Bazė ir halogencianas pridedami, nepriklausomai nuo naudojamų reagentų cheminės struktūros, temperatūrų intervale nuo maždaug -70°C iki naudojamo tirpiklio virimo temperatūros. Bazė ir halogencianas dažniausiai pridedami temperatūrų intervale nuo -10°C iki 60°C , dar dažniau - temperatūrų intervale nuo 0°C iki kambario temperatūros. Pridedant halogencianą, reakcijos mišinio temperatūra paprastai pakyla. Pridėjus halogencianą ir bazę, kas tam tikromis sąlygomis gali būti atliekama šaldant, tas pridėjimas gali sukelti tolesnę reakciją nustatytoje temperatūroje, arba reakcijos mišinys yra šildomas tam, kad pagerinti reakcijos eigą, esant reikalui netgi iki naudojamo tirpiklio virimo temperatūros. Tačiau, kaip taisyklė, šildymas vis tiktai nėra būtinas. Bazė ir halogencianas dažniausiai yra pridedami kambario temperatūroje, o reakcija vyksta paskutiniame šio proceso bėgyje temperatūroje be išorinio šaldymo ar šildymo.

Šiuo atveju halogencianai, priešingai negu kad acilhalogenidai, nereaguoja su 4 padėtyje esančiu deguonies atomu, tačiau, o tai yra netikėta, labiausiai reaguoja su piridazino žiedo 1 padėtyje esančiu azotu.

Reakcijos eigą galima sekti įprastu būdu, pavyzdžiui, chromatografiškai. Reakcijai pasibaigus, druska, susidariusi iš halogenciano halogeno ir bazės, pašalinama iš reakcijos mišinio įprastu būdu, - filtruojant ir ekstrahuojant, po to organinis sluoksnis išgarinamas. Liekana - alyva arba kristalai - ir yra galutinis reakcijos produktas N-cianopiridazinonas I. Jeigu yra būtina, liekana gali būti gryninama toliau, pavyzdžiui, chromatografiškai bei kristalinant.

Nustatyta, kad junginiuose I, kur R_1 yra arilinė grupė, o R_3 - 6 padėtyje esantis halogenas; ši padėtis yra ypatingai reaktinga, taip kad R_3 gali būti pakeistas kitomis funkcinėmis grupėmis. Taip,

75

pavyzdžiui, iš junginio 1-ciano-3-fenil-6-chlorpiridazinono-4, jo chlorui reaguojant su natrio jodidu organiniame tirpiklyje, gali susidaryti junginys 1-ciano-3-fenil-6-jodpiridazinonas-4. Tokiu būdu, galima abipusiškai transformuoti junginius I, vieną funkcinę grupę, esančią piridazinoninio žiedo 6 padėtyje, keičiant kita funkcinę grupę.

Pradinių junginių, kurių bendra formulė II, gavimas yra žinomas, pavyzdžiui, iš DE 40 13 734, ir jie gali būti gaunami reaguojant atitinkamiems piridazinams su šarminio metalo hidroksidu, arba dealkilinant 4-alkoksipiridaziną, pavyzdžiui, panaudojant alkali-hidridą ir alkiltiolą inertiniame skiediklyje reakcijos sąlygomis.

Taip gali būti gauti 3-aril-4-hidroksi-6-brompiridazinas, 3-aril-4,6-dibrompiridazinui reaguojant su natrio hidroksidu dioksano ir vandens mišinyje bei 3-fenil-4-hidroksi-6-metoksipiridazinas iš 4,6-dimetoksi-3-fenilpiridazino, jam reaguojant su natrio hidridu ir butantiolu dimetilformamide.

3-Arilalkoksipiridazinai gali būti gaunami, pavyzdžiui, iš atitinkamų 3-arilhalogenpiridazinių, jiems reaguojant su šarminiais alkoholiatais. 3-Arilhalogenpiridazinai, tokie kaip 3/3'-trifluormetil fenil/-4,6-dichlorpiridazinas, gali būti gaunami, pavyzdžiui, iš 3-arilpiridazinono-6, halogeninant, fosforoksichloride, esant raudonajam fosforui ir elementiniam halogenui. Ilgai halogeninant, visose piridazinono žiedo padėtyse (4,5 ir 6) gali būti palaipsniui pakeistos halogenais.

N-Cianopiridazinonai, remiantis šiuo išradimu, pasižymi aukštu herbicidiniu aktyvumu ir tuo pačiu pakelia technikos lygį. Jie skiriami kovai su dviskiltėmis, o taip pat ir vienskiltėmis sėklinėmis piktžolėmis, tokiose kultūrose kaip, pavyzdžiui, grūdinės kultūros, kukurūzai, žemės riešutai, kopūstai, žirniai, pomidorai, svogūnai.

Jie ypač gerai tinka aukščiau išvardintų kultūrų atveju, kovai su:

Amaranthus retroflexus (AMARE)	-
Anthemis arvensis (ANTAR)	- laukinė ramunė
Centaurea cyanus (CENCY)	- rugiagėlė
Chenopodium album (CHEAL)	- balanda baltoji
Galium aparine (GALAP)	- lipikas kibusis,
Lapsana communis (LAPCO)	- gaiva paprastoji
Stellaria media (STEME)	- vidurinioji žliugė (daržinė žliugė)
Echinochloa crus-galli (ECHCG)	- rietmenė

Išradimo objektu taip pat yra herbicidinė priemonė, besiskirianti tuo, kad į jos sudėtį, kartu su pagalbinėmis priemonėmis ir/arba nešėjais, įeina mažiausiai vienas N-cianopiridazinonas I pagal 1 punktą. Herbicidinės priemonės paprastai gaunamos, pavyzdžiui, sumaišant aktyvias medžiagas su tirpikliais (užpildais), skystais tirpikliais, suslėgtomis suskystintomis dujomis ir/arba kietais nešėjais, reikalui esant panaudojant paviršiaus aktyvias medžiagas, emulgatorius ir/arba dispergentus, ir/arba drėkinančias medžiagas, ir/arba putokšlius. Tuo atveju, jei tirpikliu naudojamas vanduo, kaip pagalbiniai tirpikliai taip pat gali būti panaudoti, pavyzdžiui, organiniai tirpikliai. Kas liečia skystus tirpiklius, galima kalbėti iš esmės tik apie aromatinis junginius, tokius kaip ksilolas, toluolas arba alkilnaftalinai, chlorintus aromatinis

junginius arba chlorintus alifatinius angliavandenilius, tokius kaip, pavyzdžiui, dichlormetanas, trichlorbenzoliai, alifatinius junginius, tokius kaip cikloheksanas arba parafinus, tokius kaip, pavyzdžiui, alyvingos frakcijos, alkoholius, tokius kaip, pavyzdžiui, butanolis arba glikolis, o taip pat ir jų eterius arba esterius, ketonus, tokius kaip, pavyzdžiui, acetonas, metiletilketonas, metilizobutilketonas arba cikloheksanonas, stipriai polinius tirpiklius, tokius kaip dimetilformamidas ir dimetilsulfoksidas, o taip pat ir vandenį. Kalbant apie suskystintus dujinius užpildus arba nešėjus, turima omenyje tokie skysčiai, kurie yra dujiniai normalioje temperatūroje ir normaliam slėgyje, pavyzdžiui, aerosolinės darbinės dujos, tokios kaip halogeninti angliavandeniliai, o taip pat ir butanas, propanas, azotas ir anglies dioksidas. Kas liečia kietus užpildus, gali būti kalbama apie: pavyzdžiui, miltelių pavidalo gamtinius mineralus, tokius kaip kaolinai, molis, talkas, kreida, kvarcas, atapulgitas, montmorilonitas arba diatominė žemė; sintetinius produktus, tokius kaip aukšto dispersiškumo silicio rūgštis, aliuminio oksidas ir silikatai; kas liečia kietus užpildus granuliatus, gali būti kalbama apie susmulkintą uolieną, pavyzdžiui, kalcitą, marmurą, pemzą, sepiolitą, dolomitą, o taip pat ir sintetinius granuliatų iš neorganinių ir organinių miltelių, o taip pat ir granuliatų iš organinių medžiagų, turima omenyje, medienos miltai, kokoso riešuto kevalas, kukurūzų burbuolės, tabako stiebeliai; emulgatoriais gali būti: pavyzdžiui, nejonogeninės ir jonogeninės paviršiaus aktyvios medžiagos, tokios kaip sorbitan-talo aliejaus ir polioksietileno esteris, Na-oleilmetiltauridas, polioksietileno ir riebiosios rūgšties esteris, riebiųjų alkoholių eilės esteris su polioksietilenu, pavyzdžiui, alkilarilpoliglikolio esteris, alkilsulfonatai, alkilsulfatai, arilsulfatai ir arilalkilsulfonatai, o taip pat ir baltyminiai hidrolizatai. Drėkinančia

medžiaga gali būti naudojami polioksietilinti alkilfenoliai, polioksietilinti oleil- arba stearilaminai, alkil- arba alkilfenil-sulfonatai. Dispergentu gali būti: pavyzdžiui, ligninsulfonatai arba arilsulfonatų kondensacijos su formaldehidu produktai.

Preparatuose gali būti naudojami koagulantai ir tirštikliai, tokie kaip karboksimetilceliuliozė, metilceliuliozė, gamtiniai ir sintetiniai (miltelių, granulių ir latekso pavidalo) polimerai, tokie kaip, pavyzdžiui, Gummi arabicum, polivinilo alkoholis, polivinilo acetatas.

Gali būti naudojami dažai, tokie kaip, pavyzdžiui, neorganiniai pigmentai, pavyzdžiui, geležies oksidas, titano oksidas, Berlyno mėlis ir organiniai dažai, tokie kaip alizarin-, azo- ir metal-ftalocianiniai dažai bei mikroelementai, tokie kaip geležies, mangano, boro, vario, kobalto, molibdeno ir cinko druskos. Preparatuose iš viso yra 0,1-95 svorio % aktyvios medžiagos, dažniausiai 0,5-90 svorio %.

Aktyvios medžiagos gali būti naudojamos tiesiog taip, arba darbinų formų, ruošiamų toliau skiedžiant aktyvias medžiagas, pavidalu. Darbinėmis formomis gali būti naudojimui paruošti tirpalai, emulsijos, suspensijos, milteliai, pastos ir granuliatai. Drėkinami milteliai yra kartu ir disperguojamais preparatais, į kurių sudėtį, kartu su aktyviomis medžiagomis, gali įeiti, jeigu tik yra būtina, ne tik tirpikliai, inertinės medžiagos, bet ir drėkinantys agentai. Emulguoti koncentratai gali būti gaunami, pavyzdžiui, tirpinant aktyvias medžiagas organiniame tirpiklyje, pridėdant vieną ar kelis emulgatorius. Dulkinimui skirtos priemonės gali būti gaunamos smulkinant aktyvias medžiagas kartu su gerai susmulkintais kietais nešėjais.

Panaudojama, kaip taisyklė, pavyzdžiui, laistant, panardinant, apipurškiant, šlakstant, dulkinant, garinant, atliekant injekcijas,

atliekant sausą bei šlapią beicavimą, drėgną beicavimą, nusodinimo beicavimą ir inkrustavimą.

Priklausomai nuo išorinių sąlygų, pavyzdžiui, temperatūros, drėgnumo ir t.t., būtinas panaudojamos medžiagos kiekis priemonėse svyruoja, remiantis išradimu. Šis kiekis gali svyruoti intervale 0,1-5 kg aktyvios medžiagos hektarui, dažniausiai 0,1-1,7 kg/ha.

1 Pavyzdys

10,35 g 3-fenil-4-hidroksi-6-chlorpiridazino (0,05 mol) suspensavo 100 ml acetono ir sumaišė kambario temperatūroje su 6,07 g trietilamino (0,06 mol). Pamašius dar maždaug pusvalandį, į reakcijos mišinį sulašino 6,36 g acetone ištirpinto bromciano (0,06 mol) reakcijos mišinio temperatūra truputį pakilo. Buvo maišoma visą naktį, po to išsiskyręs trietilamonio bromidas buvo nufiltruotas, o organinis tirpiklis išgarintas. Kristalinama liekana buvo tirpinama 100 ml vandens, nufiltruota, praplauta vandeniu ir išdžiovinta.

Gauta 11,3 g 1-ciano-3-fenil-6-chlorpiridazinono-4, kas sudarė 97 % nuo teorinės išeigos.

Perkristalinus iš diizopropilo eterio ir acetono mišinio santykiu 7:3, buvo gauti balti kristalai, kurių lydymosi temperatūra nuo 120 iki 121°C.

Analogiškas rezultatas buvo gautas panaudojus 5,3 g (0,05 mol) bromciano, esant tokioms pat kitoms sąlygoms.

2 Pavyzdys

12,55 g 3-fenil-4-hidroksi-6-brompiridazino (0,05 mol) suspensavo 100 ml acetono ir sumaišė kambario temperatūroje su 7,6 g trietilamino (0,075 mol). Pamašius dar maždaug pusvalandį, sulašinama 10,6 g bromciano (0,1 mol), ištirpinto 100 ml acetono, reakcijos mišinio temperatūra truputį pakilo. Buvo maišoma visą naktį,

po to, iškritęs nuosėdomis trietilamonio bromidas, buvo nufiltruotas, o organinis tirpiklis išgarinamas. Liekana buvo plaunama 100ml karšto vandens (Digerieren), gauta kieta medžiaga nufiltruota, praplauta vandeniu ir išdžiovinta. Gauta 12,6 g 1-ciano-3-fenil-6-brompiridazinono-4, kas sudarė 91 % nuo teorinės išeigos. Tolesniam valymui naudota chromatografija ant silikagelio, eliuentu naudojant chloroformą, po to perkristalinta iš acetono ir diizopropilo eterio mišinio, gautų baltų kristalų lydymosi temperatūra nuo 152°iki 155°

3 Pavyzdys

Tirpale, paruoštame iš 1,6 l vandens ir 80 g natrio hidroksido, ištirpino 413,3 g 3-fenil-4-hidroksi-6-chlorpiridazino (2,0 mol) ir sumaišė su 1,6 l acetono. Į šį tirpalą 25°C temperatūroje maišant pridėjo 211,9 g bromciano (2,0 mol). Temperatūra pakilo iki 31°C, pH reikšmė sumažėjo nuo 9 iki 6. Pamaišius dvi valandas kambario temperatūroje, iškritusios nuosėdos filtruojamos, praplaunamos drėgnu acetonu ir džiovinamos. Gauta 425 g 1-ciano-3-fenil-6-chlorpiridazinono-4, kas sudarė 92 % nuo teorinės išeigos. Pamaišius produktą 5 % vandeniniame NaHCO_3 tirpale, praplovus vandeniu ir išdžiovinus, nustatyta lydymosi temperatūra 117-120°C.

4 Pavyzdys

Į tirpalą, paruoštą iš 10,8 g natrio chlorido, 1,7 ml koncentruotos druskos rūgšties ir 577 ml vandens, esant temperatūrai nuo -3 iki 0°C, įleista 56,7 g dujinio chloro ir 217,7 ml 30 svorio % natrio cianido tirpalo; gautas vandeninis chlorciano tirpalas.

Į šį tirpalą, esant -5°C temperatūrai, pridėtas tirpalas, paruoštas iš 82,6 g 3-fenil-4-hidroksi-6-chlorpiridazino (0,4 mol), 16 g natrio hidroksido, 417 ml vandens ir 667 ml acetono. Pamaišius 4 valandas kambario temperatūroje, susidariusios nuosėdos filtruo-

jamos, praplaunamos vandeniu ir džiovinamos. Gauta 90 g 1-ciano-3-fenil-6-chlorpiridazinono-4, kas sudarė 97 % nuo teorinės išeigos, lydymosi temperatūra nuo 117 iki 119°C.

5 Pavyzdys

Reakcijos eiga kaip 4 pavyzdyje, tačiau vietoj acetono ir vandens mišinio, naudojamas dioksano ir vandens mišinys. Gautas 1-ciano-3-fenil-6-chlorpiridazinonas-4, kas sudarė 96 % nuo teorinės išeigos; lydymosi temperatūra nuo 120 iki 121°C.

6 Pavyzdys

Reakcijos eiga kaip 4 pavyzdyje, tačiau buvo naudojamas vien tik vanduo, nepridedant kaip tirpiklio acetono. Buvo gautas 1-ciano-3-fenil-6-chlorpiridazinonas-4, lydymosi temperatūra nuo 117 iki 119°C, kas sudarė 97 % nuo teorinės išeigos. 1 Lentelėje pateikti junginiai buvo gauti pavyzdžiuose nuo 1 iki 6 aprašytu metodu, naudojant atitinkamas pradines medžiagas.

1 Lentelė

	R ₁	R ₂	R ₃	Lydymosi temperatūra (°C)
7	Cl	H	Cl	167-169
8	fenilas	H	OCH ₃	185-190
9	fenilas	H	OC ₄ H ₉	162-164
10	fenilas	H	Cl	145-146
11	4-Br-fenilas	H	Cl	122-123
12	2-F-fenilas	H	Cl	157-159
13	3-Cl, 4-Cl fenilas	H	Cl	153-157
14	2-Cl, 3-Cl, 4-Cl-fenilas	H	Cl	180-184
15	4-CN-fenilas	H	Cl	204-208

16	4-NO ₂ -fenilas	H	Cl	205-209
17	4-C ₂ H ₅ -fenilas	H	Cl	97-98
18	3-CF ₃ -fenilas	H	Cl	74-77
19	4-OCH ₃ -fenilas	H	Cl	153-155
20	4-F-fenilas	Cl	Cl	138-140
21	3-Cl, 4-Cl-fenilas	Cl	Cl	162-165
22	Cl	Cl	fenilas	170-173
23	Cl	Cl	3-Br-fenilas	196-200

24 Pavyzdys

87,5 g 1-ciano-3-fenil-6-chlorpiridazinono-4 (0,378 mol) ir 136 g natrio jodido buvo ištirpinta 700 ml acetono ir virinama 88 val. Po to tirpiklis išgarintas, o liekana sumaišyta su vandeniu. Susidariusi kieta medžiaga nufiltruota ir išdžiovinta. Gauta 116 g 1-ciano 3-fenil-6-piridazinono-4, kas sudarė 95 % nuo teorinės išeigos.

Išgryninus chromatografinės kolonėlės (SiO₂, CHCl₃) pagalba ir perkristalinus iš diizopropilo eterio ir acetono mišinio santykiu 7:3, nustatyta lydymosi temperatūra nuo 135 iki 137°C.

25 Pavyzdys

20,6 g 3-fenil-4-hidroksi-6-chlorpiridazino (0,1 mol) kambario temperatūroje buvo sumaišyta su tirpalu, paruoštu iš 85,8 g fosfor-oksibromido (0,3 mol) ir 150 ml toluolo, po to buvo kaitinama 3 val. su grįžtamu šaldytuvu. Tuo metu skiriasi dujinis vandenilio bromidas, kuris buvo išleistas. Pasibaigus reakcijai, reakcijos mišinys pilamas ant ledo ir gautas pastos pavidalo reakcijos mišinys, kuris, pernešant į neutralų eterį, sukietėjo. Kieta medžiaga nufiltruota, praplauta vandeniu ir išdžiovinta.

Buvo gauta 27,1 g 3-fenil-4,6-dibrompiridazino, kas sudarė 88 % nuo teorinės išeigos, lydymosi temperatūra nuo 145 iki 146°C.

26 Pavyzdys

47,0 g 3-fenil-4,6-dibrompiridazino (0,15 mol) ir 300 ml dioksano buvo kaitinama su grįžtamu šaldytuvu ir 10 min. bėgyje maišoma su 17 g natrio hidroksido (0,43 mol) ištirpinto 50 ml vandens. Virinama 4,5 val. mišinio virimo temperatūroje, po to dioksanas nuditiliuojamas, o kieta medžiaga tirpinama karštame vandenyje. Nufiltravus pastos pavidalo liekaną su aktyvuota anglimi, pridedama druskos rūgštis iki aiškiai rūgščios reakcijos. Iškreinta kompaktiškos medžiagos nuosėdos. Medžiaga nufiltruojama, tirpinama vandenyje, pridedant amoniakinio vandens ir kaitinant. Antrą kartą parūgštinus druskos rūgštimi, vėl iškrito nuosėdos, kurios nufiltruotos, praplautos vandeniu ir išdžiovintos.

Gauta 24,2 g 3-fenil-4-hidroksi-6-brompiridazino, kas sudarė 64 % nuo teorinės išeigos, lydymosi temperatūra nuo 210 iki 215°C.

27 Pavyzdys

96,1 g 3-/3'-trifluormetilfenil/-piridazinono-6 suspendavo 400ml fosforoksichlorido ir sumaišė su 12,4 g raudonojo fosforo. Į suspensiją lėtai suleidžiamas dujinis chloras, reakcijos mišinio temperatūra pakilo, o po to, šildant reakcijos mišinį, jo temperatūra buvo apie 95°C. Reakcija baigėsi po 1,75 valandos. Reakcijos mišinys buvo atšaldytas iki kambario temperatūros ir įstatytas į ledą. Susidariusi rūgštis buvo neutralizuota, pridėjus amoniakinio vandens. Iškritusi į nuosėdas kieta medžiaga nufiltruojama, išdžiovinama ir perkristalinama iš heksano. Gauta 84,4 g 3-/3'-trifluormetilfenil/-4,6-dichlorpiridazino, kas sudarė 72 % nuo teorinės išeigos, lydymosi temperatūra nuo 80 iki 81,5°C.

28-32 Pavyzdžiai

Vykstant reakcijai, aprašytai 16 pavyzdyje, naudojant atitinkamas pradines medžiagas, buvo gauta:

28) 3-/4'-bromfenil/-4,6-dichlorpiridazinas, lydymosi temperatūra nuo 170 iki 171°C,

29) 3-/3',4'-dichlorfenil/-4,6-dichlorpiridazinas, lydymosi temperatūra nuo 153 iki 154,5°C,

30) 3-/2'-fluorfenil/-4,6-dichlorpiridazinas, lydymosi temperatūra nuo 96 iki 98°C,

31) 3-/4'-cianofenil/-4,6-dichlorpiridazinas, lydymosi temperatūra nuo 210 iki 222°C,

32) 3-/4'-etilfenil/-4,6-dichlorpiridazinas, lydymosi temperatūra nuo 35 iki 39°C.

33 Pavyzdys

70 g 3-fenilpiridazinono-6 (0,41 mol) suspenduojama 300 ml fosforoksichlorido. Į šią suspensiją maišant suleistas dujinis chloras, reakcijos mišinio temperatūra iš pradžių padidėjo, o po to, šaldant ir šildant reakcijos mišinį, buvo palaikoma ribose nuo 70 iki 75°C.

Po 3 valandų reakcijos mišinys buvo atšaldytas iki kambario temperatūros ir įstatytas į ledą, susidariusi rūgštis buvo neutralizuota, pridėjus amoniakinio vandens. Gauta kieta medžiaga nufiltruota, praplauta vandeniu ir du kartus perkristalinta iš etanolio. Gauta 88,9 g 3,4,5-trichlor-6-fenilpiridazino, kas sudarė 84 % nuo teorinės išeigos, lydymosi temperatūra nuo 120 iki 121,5°C.

34-36 Pavyzdys

22 Pavyzdyje aprašytu metodu, naudojant atitinkamas pradines medžiagas, buvo gauta:

34) 3,4,5-trichlor-6-/4'-bromfenil/piridazinas, lydymosi temperatūra nuo 164 iki 167°C,

35) 3,4,5-trichlor-6-/4'-chlorfenil/piridazinas, lydymosi temperatūra nuo 155 iki 159°C,

36) 3,4,5-trichlor-6-/4'-chlorfenil/piridazinas, lydymosi temperatūra nuo 153 iki 155°C.

37 Pavyzdys

75 g 3,4,5-trichlor-6-/4'-chlorfenil/piridazino (0,255 mol) virimo temperatūroje buvo ištirpinta 300 ml dioksano ir sumaišyta su 100 ml vandens. Į šį tirpalą 30 min. bėgyje sulašinamas tirpalas, paruoštas iš 20,4 g natrio hidroksido ir 150 ml vandens. Tirpiklis išgarinamas, liekana ištirpinama karštame vandenyje. Pridėjus druskos rūgštis, iškrito kietos medžiagos nuosėdos, kurios buvo filtruojamos ir gryninamos pakartotinai ištirpinant jas praskiestame vandeniniame amoniako tirpale ir vėl nusodinamos druskos rūgštimi.

Kieta medžiaga nufiltruota ir perkristalinta iš etanolio ir dimetilsulfoksido mišinio, gauta 36,6 g 3,5-dichlor-4-hidroksi-6-/4'-chlorfenil/-piridazino, kas sudarė 52 % nuo teorinės išeigos, lydymosi temperatūra nuo 272 iki 278°C (skyla).

38-40 Pavyzdys

26 Pavyzdyje aprašytu metodu, naudojant atitinkamas pradines medžiagas buvo gauta:

38) 3,5-dichlor-4-hidroksi-6-fenilpiridazinas, lydymosi temperatūra nuo 190 iki 193°C,

39) 3,5-dichlor-4-hidroksi-6-/4'-fluorfenil/piridazinas, lydimosi temperatūra nuo 266 iki 270°C,

40) 3,5-dichlor-4-hidroksi-6-/4'-bromfenil/piridazinas, lydimosi temperatūra nuo 276 iki 281°C.

41 Pavyzdys

45 g 3-fenil-4,6-dichlor piridazino (0,2 mol) ištirpino 600 ml metanolio ir sumaišė su 108 g 30% natrio metilato tirpalu metanolyje (0,6 mol), po to, reakcijos mišinys 7 valandas buvo kaitinamas su grįžtamu šaldytuvu. Atšaldžius reakcijos mišinį, iškritusias natrio chlorido nuosėdas nufiltravo, o organinę fazę išgarino. Liekaną užpylė metileno chlorido ir vandens mišiniu, po to organinę fazę atskyrė nuo vandens, ją išdžiovino natrio sulfatu ir išgarino. Nuosėdas perkristalino iš cikloheksano.

Gauta 39,9 g 3-fenil-4,6-dimetoksipiridazino, kas sudarė 92 % nuo teorinės išeigos, lydymosi temperatūra nuo 53 iki 54°C.

42 Pavyzdys

41 Pavyzdyje aprašytu metodu, tačiau vietoj natrio metilato naudojant natrio butilatą, gautas 4,6-dibutoksi-3-fenilpiridazinas, - baltos spalvos, neturinti chlo-ro alyva.

43 Pavyzdys

39,9 g 3-fenil-4,6-dimetoksipiridazino (0,18 mol) ištirpino 500 ml dimetilformamido ir kambario temperatūroje sumaišė su 4,9 g 80 % natrio hidrido suspensija mineralinėje alyvoje. Po to į reakcijos mišinį sulašinta 18,4 g butantiolo (0,2 mol), reakcijos mišinio temperatūra truputį pakilo. Keletą valandų maišyta kambario temperatūroje, po to 5 valandas kaitinta 100°C temperatūroje, po to tirpiklis

buvo nugarintas. Liekana ištirpinama vandens ir cikloheksano mišinyje, suplakama ir, parūgštinus acto rūgštimi, iškrito nuosėdos, kurios buvo nufiltruotos, praplautos vandeniu ir išdžiovintos. Gauta 32,5 g 3-fenil-4-hidroksi-6-metoksipiridazino, kas sudarė 80 % nuo teorinės išeigos; perkristalinus iš metanolio:dimetilformamido (1:1) mišinio, lydymosi temperatūra buvo nuo 204 iki 209°C.

44 Pavyzdys

41 Pavyzdyje aprašytu metodu iš 3-fenil-4,6-dibutoksipiridazino buvo gautas 3-fenil-4,6-dihidroksi-6-butoksipiridazinas, kurio lydymosi temperatūra nuo 217 iki 220°C.

45 Pavyzdys

0,5 Dalies junginio I gerai sumaišyta su 5 dalimis Na-N-oleoil-N-metiltaurido, 3 dalimis Na-diizobutilnaftalinsulfonato, 10 dalių Ca-ligninsulfonato ir 81,5 dalimis kaolino. Po to, valandos bėgyje buvo malama planetiniame rutuliniame malūne.

Gauti drėkinantys milteliai yra tinkami purškiamo herbicidinio tirpalo gamybai.

46 Pavyzdys

10 Dalių junginio I ištirpinta 30 dalių ksilolo ir 40 dalių N-metilpirolidono, sumaišyta su 10 dalių emulgatoriaus mišinio, kuris susideda iš Ca-dodecilbenzolsulfonato ir etoksilintos rūgšties, turinčios talo aliejaus riebalų.

Gautas emulguotas koncentratas, tinkamas purškiamo herbicidinio tirpalo gamybai.

47 Pavyzdys

25 Dalys junginio I buvo sumaišyta su 5 dalimis Na-N-oleoil-N-metiltaurido, 3 dalimis Na-diizobutilnaftalinsulfonato, 10 dalių Ca-ligninsulfonato, 25 dalimis ATTACLAY^R ir 32 dalimis kaolino, valandos bėgyje buvo malama planetiniame rutuliniame malūne.

Gauti drėkinantys milteliai, kurie naudojami purškiamo herbicidinio tirpalo gamybai.

48 Pavyzdys

60 Dalių junginio I gerai sumaišo su 5 dalimis Na-N-oleoil-N-metiltaurido, 3 dalimis natrio laurilsulfato, 10 dalių Ca-ligninsulfonato ir 22 dalimis ATTCLAY^R, po to valandos bėgyje buvo malama planetiniame rutuliniame malūne.

Gauti drėkinantys milteliai tinkami purškiamo herbicidinio tirpalo gamybai.

49 Pavyzdys

90 Dalių junginio I gerai sumaišo su 4 dalimis Na-N-oleoil-N-metiltaurido, 2 dalimis Na-diizobutilnaftalinsulfonato ir 4 dalimis nusodintos silicio rūgšties, po to, valandos bėgyje buvo malama planetiniame rutuliniame malūne.

Gauti drėkinantys milteliai, tinkami purškiamo herbicidinio tirpalo gamybai.

Naujų N-cianopiridazinonų aktyvumo patikrinimui ant bandomųjų augalų buvo išbandytas tam tikras aktyvios medžiagos kiekis (nuo 3 iki 4 lapų stadija). Buvo vertinama nuo 2 iki 3 kartų. Pateikti duomenys yra visų vertinimų vidurkiai. Analizė buvo atliekama pagal EWR C-skalės 1-9, lentelė 2, vertinimų schemą.

2 Lentelė

<u>Vertinimas</u>	<u>Herbicidinis poveikis</u>	<u>%</u>
1	nuostabus	100
2	labai geras	> 97,5
3	geras	> 95,0
4	patenkinamas	> 90,0
5	dar pakankamas	> 85,0
6	nepakankamas	< 85,0
7	žemas	< 75,0
8	labai žemas	< 65,0
9	jokio poveikio	< 32,5

Palyginamąja medžiaga buvo naudotas Linc AG chemijos gamyklų žinomas herbicidas "Lentagran" (6-chlor-3-fenilpiridazinas-4-il-S-oktiltiokarbonatas). Dozavimas - aktyvios medžiagos gramai hektarui. Preparatai buvo gauti dalinai su Nopon IIE. Nopon IIE yra firmos Sun Oil preparatas, esantis prekyboje, ir susidedantis iš 99 % parafininio aliejaus ir 1 % emulgatorių.

Pavyzdys A

<u>Preparatas</u>	<u>Dozavimas</u>	<u>Herbicidinis poveikis</u>		
		STEME	LAPCO	ANTAR
Lentagran	250	8,0	5,5	7,0
Junginys I	250	6,5	2,0	1,0

Pavyzdys B

Aktyvios medžiagos gautos, kaip taisyklė, su 5,0 l Nopon IIE hektarui.

<u>Preparatas</u>	<u>Dozavimas</u>	<u>Herbicidinis poveikis (%)</u>	
		<u>ECHCG</u>	
Lentagran	600	78	
Lentagran	450	38	
Junginys I	367	78	
Junginys I	275	56	
Junginys 2	437	75	
Junginys 2	327	58	
Junginys 15	406	69	
Junginys 15	304	66	

Pavyzdys C

Aktyvios medžiagos gautos, kaip taisyklė, su 2,5 l Nopon IIE hektarui.

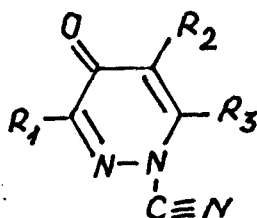
<u>Preparatas</u>	<u>Dozavimas</u>	<u>Herbicidinis poveikis (%)</u>	
		<u>CHEAL</u>	<u>AMARE</u>
Lentagran	300	5,0	2,7
Lentagran	225	6,3	3,3
Junginys I	183	4,0	2,7
Junginys I	138	6,3	2,7

-22-

Junginys 2	218,4	2,3	2,0
Junginys 2	163,5	3,3	2,3
Junginys II	246	1,3	2,3
Junginys II	184	2,0	3,7
Junginys 13	236	1,3	2,0
Junginys 13	178	2,3	2,3
Junginys 15	203	1,3	2,0
Junginys 15	152	1,3	1,7

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. N-cianpiridazinonai, kurių bendra formulė I



(I)

kurioje R_1 , R_2 ir R_3 nepriklausomai vienas nuo kito yra vandenilis, halogenas, amino, nitro, ciano, alkilo, arilo, aralkilo, alkoksi arba ariloksigrupės.

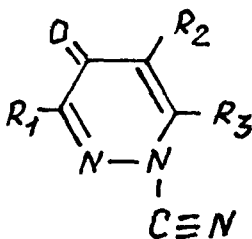
2. N-cianopiridazinonai pagal 1 p., b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad R_1 , R_2 ir R_3 nepriklausomai vienas nuo kito yra vandenilis, halogenas, alkoksi arba arilo grupės.

3. N-cianopiridazinonai pagal vieną iš 1 arba 2 p., b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad R_1 yra halogenas arba arilo grupė.

4. N-cianpiridazinonai pagal vieną iš 1-3 p., b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad R_1 yra halogenas arba arilo grupė, R_2 yra vandenilis arba halogenas, o R_3 yra alkoksigrupė, halogenas arba arilo grupė.

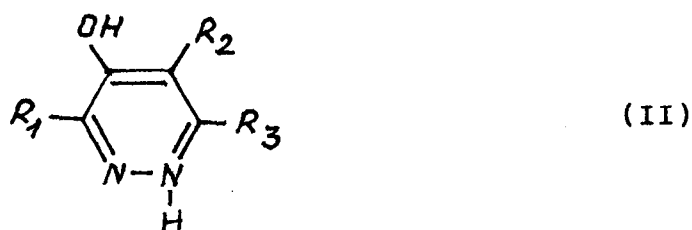
5. N-cianpiridazinonai pagal vieną iš 1-4 p., b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad arilo grupė yra nepakeista fenilo grupė arba fenilo grupė, kurioje yra vienas arba keli pakaitai, tokie kaip halogenas, ciano-, nitro- arba alkilo grupės.

6. N-cianopiridazinonų, kurių bendra formulė:



(I)

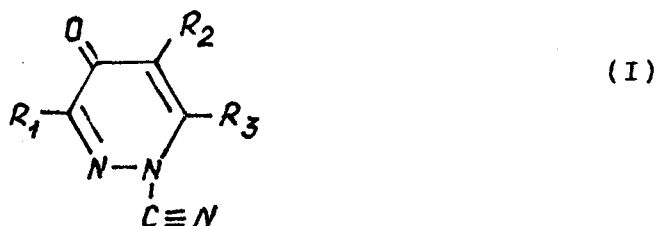
kurioje R_1 , R_2 ir R_3 nepriklausomai vienas nuo kito yra vandenilis, halogenas, amino-, nitro-, ciano-, alkilo, aralkilo, alkoksi- arba ariloksigrupės, gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad hidroksipiridazinas, kurio bendra formulė II:



kurioje R_1 , R_2 ir R_3 turi aukščiau nurodytas reikšmes, ištirpinamas arba suspenduojamas inertiniame reakcijos sąlygomis tirpiklyje, sumaišomas su baze ir veikiamas halogencianu, po to susidaręs cianopiridazinonas, kurio formulė I, išskiriamas iš reakcijos mišinio.

7. Būdas pagal 6 p., b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad baze naudojamas aminos, o halogencianu - chlor- arba bromcianas.

8. Herbicidinis sąstatas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad į jį šalia pagalbinių medžiagų ir/arba nešėjų įeina bent vienas N-cianopiridazinonas, kurio bendra formulė I:



kurioje R_1 , R_2 ir R_3 yra nepriklausomai vienas nuo kito vandenilis, halogenas, amino-, nitro-, ciano-, alkilo, aralkilo, alkoksi- arba ariloksigrupės.

9. Herbicidinio sąstato gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad bent vienas N-cianopiridazinonas, kurio bendra formulė I pagal 1 p., sumaišomas su pagalbinėmis medžiagomis ir/arba nešėjais.

10. Kovos su piktžolėmis būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad piktžolės, arba jų augimo vieta apdorojama N-cianopiridazinonu, kurio formulė I pagal 1 p., arba herbicidiniu sąstatu pagal 8 punktą.