

## Syntéza a herbicídna účinnosť niektorých derivátov 1-fenylpyridazónu-(6)

P. RAPOŠ, J. SYNAK, P. WINTERITZ

*Výskumný ústav agrochemickej technológie,  
Bratislava*

*Venované prof. inž. Mikulášovi Furdíkovi k 60. narodeninám*

Selektívne ničenie burín v porastoch cukrovej repy je v súčasnej dobe jedným z najvážnejších problémov ochrany rastlín. Najnovším a najvýraznejším pokrokom na tomto úseku je pokusný herbicíd 1-fenyl-4-amino-5-chlórpyridazón-(6). Syntetizovali sme rad látok, pri ktorých bola zachovaná štruktúra 1-fenylpyridazónu-(6), a sledovali sme vzťah medzi druhom a polohou substituentov na heterocyklickom kruhu a medzi herbicídnu aktivitou so zreteľom na selektívny účinok voči cukrovej repe. Zistili sme, že stupeň fyto toxického prejavu určuje prevažne prítomnosť atómu chlóru v polohe 5 a aminoskupiny v polohe 4, ktorá ovplyvňuje selektívny účinok voči cukrovej repe.

K najpozoruhodnejším úspechom poslednej doby na úseku pesticídov patrí objav herbicídnych vlastností 1-fenyl-4-amino-5-chlórpyridazónu-(6) (PCA), ktorý umožňuje selektívne ničenie burín v porastoch cukrovej repy. Pri vývoji tejto látky sa na herbicídnu aktivitu preskúšalo ca 500 rozličných derivátov pyridazónu [1]. Štruktúra látok a výsledky testov neboli však dosiaľ uverejnené.

Jedinečné biologické vlastnosti PCA podnietili nás prešetriť, do akej miery súvisia s chemickou štruktúrou látky. Syntetizovali sme rad derivátov 1-fenylpyridazónu-(6) a sledovali sme vplyv druhu a polohy substituentov na heterocyklickom kruhu na herbicídnu aktivitu a selektivitu voči cukrovej repe. Niektoré z pripravených látok boli už dávnejšie známe zo štúdií syntéz v odbo-re liečiv [5, 6].

### Experimentálna časť

#### *1-Fenyl-4,5-dichlórpyridazón-(6) (I)*

Do otvorenej banky opatrenej miešadlom dáme roztok 66 g (0,6 mólu) fenylhydrazínu v 1200 ml vody, 180 g koncentrovanej kyseliny solnej a roztok 102 g (0,6 mólu) kyseliny mukochlórovej v 600 ml vody. Za miešania vyhrievame na 85—95 °C. Po troch hodinách ochladíme na izbovú teplotu, kryštálickú látku odfiltrujeme, premyjeme vodou a vysušíme. Surový produkt o b. t. 160—161 °C získame v kvantitatívnom výťažku. Kryštalizáciou z etanolu ustáli sa bod topenia na 162—163 °C.

*1-Fenyl-4-bróm-5-chlórpyridazón-(6) (II)*

Zmes 42,6 g (0,2 mólu) kyseliny  $\alpha$ -chlór- $\beta$ -bróm- $\beta$ -formylakrylovej, 21,7 g (0,2 mólu) fenyhydrazínu, 60 g kyseliny solnej a 500 ml vody zahrievame dve hodiny na 95 °C. Po ochladení kryštálickú látku odfiltrujeme, premyjeme studenou vodou a vysušíme. Získame 56,0 g surového 1-fenyl-4-bróm-5-chlórpyridazónu-(6) (výťažok 98,2 %) s b. t. 155,5 °C. Po prekryštalizovaní z metanolu sa bod topenia ustáli na 156 °C.

*1-Fenyl-3-hydroxypyridazón-(6) (III)*

98 g (1 mól) anhydridu kyseliny maleínovej, 108 g (1 mól) fenyhydrazínu, 150 ml koncentrovanej kyseliny solnej a 1500 ml vody zahrievame 2½ hodiny do varu. Po ochladení a odfiltrovaní kryštálickú látku premyjeme vodou a vysušíme. Výťažok je 140,5 g (74,7 %), b. t. 246–255 °C. Po prekryštalizovaní z etylalkoholu získame biele ihličky o b. t. 253,5–255 °C.

*1-Fenyl-3-hydroxy-4-chlórpyridazón-(6) (V)*

62,6 g (0,47 mólu) anhydridu kyseliny chlórmaleinovej, 51,2 g (0,47 mólu) fenyhydrazínu a 280 ml ľadovej kyseliny octovej zahrievame 2½ hodiny do varu. Po ochladení a odfiltrovaní kryštály premyjeme a vysušíme. Získame 32 g (30,4 %) 1-fenyl-3-hydroxy-4-chlórpyridazónu-(6) o b. t. 250–252 °C. Z filtrátu po 12 hodinovom státi vykryštalizuje 5,4 g (5,14 %) 1-fenyl-3-hydroxy-5-chlórpyridazónu-(6) (VI) o b. t. 193 až 195 °C; po kryštalizácii z metylalkoholu je b. t. 199–201 °C. Odparením reakčného roztoku a premývavých vôd po odfiltrovaní produktov (V) a (VI) do sucha a extrakciou tuhého zvyšku chloroformom izolujeme 11 g *N*-anilínchlórmaleinimidu o b. t. 142 až 143 °C.

*1-Fenyl-3-hydroxy-4,5-dichlórpyridazón-(6) (IX)*

Do roztoku 16,3 g (0,15 mólu) fenyhydrazínu v 250 ml vody, vyhriateho na 60 °C, pridáme 20 g koncentrovanej kyseliny solnej a po čiastkách 25,05 g (0,15 mólu) anhydridu kyseliny dichlórmaleinovej. Z oranžovočerveného roztoku sa po krátkom čase vyzrážajú kryštáliky. Po trojhodinovom zahrievaní do varu reakčnú zmes ochladíme, produkt odfiltrujeme, premyjeme a vysušíme. Získame 33,5 g surového produktu. Po rozpustení v 200 ml etylalkoholu za varu voľnou kryštalizáciou získame 16,5 g oranžových ihličiek *N*-anilíndichlórmaleinimidu o b. t. 174–178 °C. Ako ďalší podiel sa vylúči 9,5 g (24,0 %) 1-fenyl-3-hydroxy-4,5-dichlórpyridazónu-(6) o b. t. 198–203 °C. Po prezrážaní získame biele ihličky o b. t. 226,5–227,5 °C.

*1-Fenyl-3-chlórpyridazón-(6) (IV)*

50 g (0,265 mólu) 1-fenyl-3-hydroxypyridazónu-(6) a 60 ml oxidochloridu fosforečného zahrievame 3½ hodiny na 100 °C. Reakčnú zmes za intenzívneho miešania vlejeme pomaly do 400 ml vody (40–50 °C), pričom teplota nemá prestúpiť 70–80 °C (teplota sa udržiava pridávaním ľadu). Po ochladení produkt odfiltrujeme a vysušíme. Výťažok je 40 g, t. j. 73 %. Po kryštalizácii z hexánu je b. t. 117–118 °C. 1-Fenyl-3-chlórpyridazón-(6) sme pripravili aj reakciou oxidochloridu fosforečného s *N*-anilínmaleinimidom.

*1-Fenyl-3,4-dichlórpyridazón-(6) (VII)*

24 g (0,108 mólu) 1-fenyl-3-hydroxy-4-chlórpyridazónu-(6) a 36 ml oxidochloridu fosforečného zahrievame 5 hodín na 100 °C. Reakčnú zmes spracujeme ako v predchá-

dzajúcom prípade. Získame 24 g (92,4 %) látky o b. t. 126–129 °C. Po kryštalizácii z etanolu je b. t. 138–140,5 °C.

*1-Fenyl-3-chlór-4-aminopyridazón-(6) (VIII)*

10 g (0,0415 mólu) 1-fenyl-3,4-dichlórpyridazónu-(6), 50 ml 25 % amoniaku a 50 ml vody zahrievame v tlakovej trubici 10 hodín na 160 °C. Žltú kryštalickú látku odfiltrujeme a po premytí vodou sušíme pri 95 °C. Získame 5,8 g produktu (63,2 %). Po kryštalizácii z etanolu je b. t. 234–236 °C.

*1-Fenyl-4-amino-5-chlórpyridazón-(6) (X)*

V sklenej tlakovej trubici zahrievame 17,5 g (0,073 mólu) 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazónu-(6) a 10,5 g (0,62 mólu) amoniaku v 70 g metanolu 12 hodín na 170 °C. Po vychladnutí získame jasnožltý sfarbený roztok. Tuhý zvyšok po oddelení metylalkoholu extrahujeme vodou, čím odstránime chlorid amónny. Frakčnou kryštalizáciou z metylalkoholu získame 5,5 g (34,4 %) 1-fenyl-4-amino-5-chlórpyridazónu-(6) o b. t. 204–206 °C a 1,56 g (9,7 %) 1-fenyl-4-chlór-5-aminopyridazónu-(6) (XI) o b. t. 142–143,5 °C.

*1-Fenyl-4-metylamino-5-chlórpyridazón-(6) (XII)*

Pripravil sa postupom analogickým pri príprave 1-fenyl-4-amino-5-chlórpyridazónu-(6):

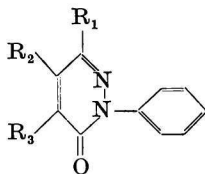
*1-Fenyl-4-hydroxy-5-chlórpyridazón-(6) (XIII)*

24,1 g (0,1 mólu) 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazónu-(6), 14 g (0,25 mólu) hydroxidu draselného a 450 ml bezvodého metanolu za miešania zahrievame 5 hodín do varu. Počas reakcie sa vylučuje chlorid draselný. Reakčný roztok za horúca prefiltrujeme, čím získame 6 g (81,2 %) chloridu draselného. Po ochladení filtrátu sa vylúčia dlhé biele ihličky o b. t. 158–158,5 °C v množstve 9 g (38,1 %). Po prekryštalizovaní z metylalkoholu je b. t. 160–161 °C. Ide o 1-fenyl-4-metoxi-5-chlórpyridazón-(6) (XV), ktorý sa pri reakcii tvorí ako vedľajší produkt. Metanolický filtrát odparíme do sucha a rozpustíme v 400 ml vody. Vo vode nerozpustnú časť oddelíme (1,5 g) a filtrát okyslíme koncentrovanou kyselinou soľnou. Získame 9,7 g (43,7 %) 1-fenyl-4-hydroxy-5-chlórpyridazónu-(6), ktorý po prekryštalizovaní z metanolu má b. t. 266–270 °C.

*1-Fenyl-4-merkpto-5-chlórpyridazón-(6) (XIV)*

Do suspenzie 7,23 g (0,03 mólu) 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazónu-(6) v 40 ml etanolu za miešania pridáme 30 g 11,16 % etanolickeho roztoku KHS. Teplota reakčnej zmesi vystúpi na 39 °C. Po ochladení na 20 °C pridáme ďalších 30 g etanolickeho roztoku KHS, pričom teplota opäť stúpla. Po pridaní ďalších 10 g roztoku KHS teplota sa už nemenila. Pri izbovej teplote miešame dve hodiny, kryštáliky 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazónu-(6) sa postupne rozpustia a začne sa vylučovať chlorid draselný. Reakčnú zmes zriedime 300 ml vody. Za zníženého tlaku oddestilujeme ca 1/3 objemu etanolu a vody a po prefiltrovaní filtrát okyslíme 50 % kyselinou sírovou. Zrazeninu odfiltrujeme a rozpustíme v 400 ml benzénu. Benzénový roztok oddelíme od vody a vysušíme síranom sodným. Roztok zahustíme na objem 70–80 ml. Kryštalizáciou izolujeme 4,8 g látky o b. t. 178 až 179 °C (rozklad). Výťažok je 67,3 %. Po zahustení filtrátu môžeme získať ďalšie množstvo menej čistej látky (tab. 1).

Tabuľka 1  
Prehľad pripravených finálnych látok



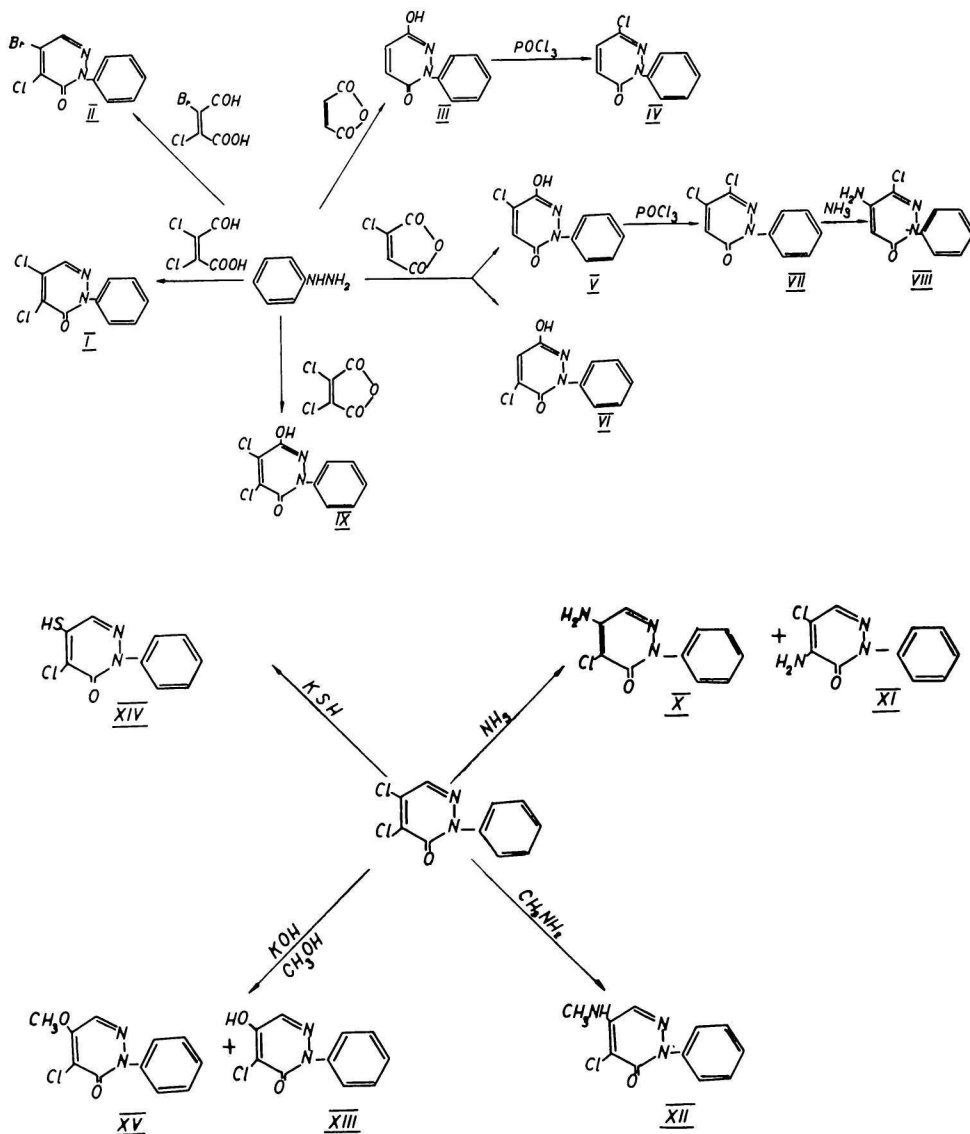
Látka	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Vzorec	M	N		Výťažok %	B. t. °C (Kofler)
						vypočítané zistené			
I	H	Cl	Cl	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	241,08	11,61	29,41	99,6	162—163
II	H	Br	Cl	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> BrClN <sub>2</sub> O	285,54	—	29,60	98,2	156
						27,98 <sup>a</sup>	12,41		
III	OH	H	H	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	188,18	28,15	12,48	74,7	253,5—255
						14,89	—		
IV	Cl	H	H	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>2</sub> O	206,63	15,10	—	73,0	117—118
						13,55	17,16		
V	OH	Cl	H	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	222,64	—	16,80	30,4	250—252
						12,58	15,93		
VI	OH	H	Cl	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	222,64	12,92	—	5,2	199—201
						12,58	15,93		
VIII	Cl	Cl	H	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	241,08	12,78	—	92,4	138—140,5
						11,62	29,41		
VIII	Cl	NH <sub>2</sub>	H	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> O	221,65	11,50	—	63,2	234—236
						18,96	16,00		
IX	OH	Cl	Cl	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	257,08	18,72	—	24,0	226,5—227,5
						10,89	27,58		
X	H	NH <sub>2</sub>	Cl	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> O	22,65	—	27,45	34,4	204—206
						18,96	16,00		
XI	H	Cl	NH <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> O	221,65	18,79	16,02	9,7	142—143,5
						18,96	16,00		
XII	H	CH <sub>3</sub> NH	Cl	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O	235,68	18,82	16,19	75,4	213
						17,83	15,07		
XIII	H	OH	Cl	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	222,64	—	15,21	43,7	266—270
						12,58	15,93		
XIV	H	SH	Cl	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>2</sub> OS	238,68	—	15,79	67,3	178—179 (rozklad)
						50,30 <sup>b</sup>	14,85		
XV	H	CH <sub>3</sub> O	Cl	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	236,64	50,53	14,25	38,1	160—161
						11,83	15,02		
						—	15,11		

a) Br; b) C.

## Diskusia a výsledky

### a) Chemická časť

Pri príprave jednotlivých látok sme postupovali podľa týchto reakčných schém:



1-Fenyl-4,5-dichlórpyridazón-(6) (I) sme pripravili reakciou fenylhydrazínu s kyselinou mukochlórovou v prostredí kyseliny solnej. Okrem tohto postupu, patentovaného H. R. Henselom [2, 3], zdá sa vhodnou i alternatíva podľa F. Reichenедера [4]. Podľa tohto spôsobu sa reakcia uskutoční v prostredí organického rozpúšťadla. Voda vytváraná počas reakcie sa z reakčného prostredia odstraňuje kontinuálne vo forme azeotropu. Obidva postupy sú

pokrokom oproti starším metódam, keď fenylylhydrazón kyseliny mukochlórovej bolo treba najprv izolovať a potom varom v prostredí kyseliny octovej alebo jej anhydridu previesť na 1-fenyl-4,5-dichlóropyridazón-(6). Nevýhodou i novších postupov sú pomerne veľké reakčné objemy. Analogickým postupom sme reakciou kyseliny  $\alpha$ -chlór- $\beta$ -bróm- $\beta$ -formylakrylovej s fenylylhydrazínom pripravili dosiaľ neopísaný 1-fenyl-4-bróm-5-chlóropyridazón-(6) (II).

Látky III—VIII už skôr pripravili a charakterizovali J. Druey a K. Meier [5, 6] v súvislosti s výskumom syntézy liečiv. Nami pripravené vzorky mali tožné vlastnosti. 1-Fenyl-3-hydroxy-4,5-dichlóropyridazón-(6) (IX) je látka nová, pripravená reakciou fenylylhydrazínu s anhydridom kyseliny dichlórmaleínovej. Ako vedľajší produkt pri tejto reakcii sme izolovali *N*-anilíndichlórmaleínimid. Anhydrid kyseliny dichlórmaleínovej sme pripravili z kyseliny mukochlórovej.

Príprava 1-fenyl-4-amino-5-chlóropyridazónu-(6) (X) je predmetom viacerých patentov [7—10]. Pri tlakovej aminácii 1-fenyl-4,5-dichlóropyridazónu-(6) v prostredí metylalkoholu opísal F. Reicheneder [7] popri 1-fenyl-4-amino-5-chlóropyridazóne-(6) aj vznik 1-fenyl-4-chlór-5-aminopyridazónu-(6) o b. t. 167—169 °C. Podľa našich zistení má 1-fenyl-4-chlór-5-aminopyridazón-(6) (XI) b. t. 142—143,5 °C. Zo surového reakčného produktu po aminácii 1-fenyl-4,5-dichlóropyridazónu-(6) sme okrem toho izolovali aj dosiaľ neopísaný 1-fenyl-4-hydroxy-5-chlóropyridazón-(6) (XIII). Túto látku sme pripravili i priamo z 1-fenyl-4,5-dichlóropyridazónu-(6) a metanolického hydroxidu draselného. Analogickým postupom ako 1-fenyl-4-amino-5-chlóropyridazón-(6) sme získali analóg metylamino-(XII). F. Reicheneder [11] pripravil 1-fenyl-4-metoxi-5-chlóropyridazón-(6) tlakovou reakciou 1-fenyl-4,5-dichlóropyridazónu-(6) s metoxidom sodným. V našom pokuse po beztlakovej reakcii 1-fenyl-4,5-dichlóropyridazónu-(6) s metanolickým roztokom hydroxidu draselného izolovali sme v približne rovnakom množstve 1-fenyl-4-metoxi-5-chlóropyridazón-(6) (XV) a 1-fenyl-4-hydroxy-5-chlóropyridazón-(6) (XIII). 1-Fenyl-4-merkpto-5-chlóropyridazón-(6) (XIV) je citlivý na zvýšenú teplotu. Preto sme pri jeho príprave a izolácii volili mierne podmienky. Látka nebola dosiaľ známa.

### b) Biologická časť

Herbicídna aktivita syntetizovaných látok sa zistovala preemergentným postrekom na povrch pôdy a postrekom na list. Do smaltovaných nádob o priemeru 20 cm, naplnených orníchnou pôdou obohatenou živinami, vysialo sa v riadkoch 30 semien cukrovej repy (*Beta vulgaris* L.), 20 semien horčice bielej (*Sinapis alba* L.) a 14 semien raži (*Secale cereale* L.). Koncentrácia a množstvo postreku na povrch pôdy po vysadení zodpovedali dávkam 3,16, 10 a 31,6 kg

látky na ha. Aplikácia na list sa vykonala vo fáze tvorby prvého páru pravých listov cukrovej repy a horčice, resp. tretieho listu raži koncentráciou 1 a 0,1 %.

Pre obidve skúšky sa použili roztoky v metanole, pokiaľ to rozpustnosť dovoľovala, alebo sa látky upravili na suspenzné koncentráty. Testovalo sa v skleníku. Za priaznivého počasia sa pokusné nádoby vystavili na voľné priestranstvo.

Hodnotilo sa po vyhranení príznakov poškodenia rastlín prizieraním na stupeň zníženia rastu, potlačenia vývinu, na príznaky atakovania orgánov a na celkovú životnosť jedincov bonitačnou stupnicou 0 až 5 (0 — rastliny zdravé, nelíšiace sa od kontroly, 5 — rastliny totálne uhynuté, 2 až 4 — medzistupne). Na označenie vlastného herbicídneho účinku slúžia stupne 3, 4 a 5, pričom posledné dva demonštrujú už spoľahlivú intenzitu účinku (tab. 2).

Číselné hodnoty bonitácie ukazujú, že zo skúšaných zlúčenín fyziologicky najaktívnejším bol 1-fenyl-4-amino-5-chlórpyridazón-(6) (*X*), ktorý z hľadiska možnosti použitia v cukrovej repe sa uviedol so značným predstihom pred ostatnými látkami. 1-Fenyl-4-metoxy-5-chlórpyridazón-(6) (*XV*) sa mu priblížil iba stupňom všeobecného fytotoxického prejavu s úplnou stratou selektivity voči cukrovej repe. Ostatné substitúcie v polohe 4 viedli k významnému poklesu účinku v poradí metylamino- < hydroxy- < chlór- < bróm bez špecifického vyhranenia na niektorú z testovacích rastlín. Zavedenie merkaptoskupiny do polohy 4 (*XIV*) znížilo fyziologickú aktivitu mimo oblasti použitých dávok.

Približne rovnaké vzťahy medzi uvedenými zlúčeninami vyplývajú z výsledkov aplikácie na listy. Výnimkou je vystupňovaný účinok vyššej koncentrácie 1-fenyl-4-hydroxy-5-chlórpyridazónu-(6) (*XIII*) na horčicu a deficit účinku 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazónu-(6) (*I*).

Je zaujímavé, že vzájomné preskupenie aminoskupiny a chlóru v polohe 4 a 5 malo za následok elimináciu pozoruhodných herbicídnych vlastností a pri postreku na list prakticky úplný nedostatok herbicídnej aktivity.

Vo všeobecnosti slabšie účinkovali 1-fenylpyridazóny-(6), substituované v polohe 3. Pri postreku na vzídené rastliny jedine 1-fenyl-3-chlórpyridazón-(6) (*IV*) vykázal inhibičný vplyv a adekvátne pôsobil aj pri aplikácii do pôdy. Vstupom aminoskupiny do polohy 4 nastalo v závislosti od použitých dávok menšie atakovanie cukrovej repy než horčice a raži, čím sa táto zlúčenina javí trochu selektívnejšia voči cukrovej repe než predchádzajúca látka bez aminoskupiny. Na tento náznak upozornil ďalší vývin rastlín po bonitácii. K úplnému zotreniu toxických príznakov došlo pri 1-fenyl-3,4-dichlórpyridazóne-(6) (*VII*).

Substituentom podradného významu v polohe 3 sa ukázal hydroxyl. Čiastočne uspokojivé ohodnotenie na všetkých sledovaných objektoch, avšak iba v najvyššej dávke sa dosiahlo pri súčasnej prítomnosti chlóru v polohe 5.

Tabuľka 2  
Bonitácia herbicídneho účinku

Látka	Aplikácia na povrch pôdy				Postrek na list			
	dávka kg/ha	cukrová repa	horčica	raž	konc. %	cukrová repa	horčica	raž
I	31,6	2,5	1,5	0				
	10	2,5	0	0	0	0	0	0
	3,16	0	0	0	0,1	0	0	0
II	31,6	1	1	2,5				
	10	0	0	2	1	2	2	0
	3,16	0	0	1	0,1	0	0	0
III	31,6	0	1	1				
	10	0	0	0	1	0	0	0
	3,16	0	0	0	0,1	0	0	0
IV	31,6	3,5	3,5	3,5				
	10	2	2	2	1	2	3	2,5
	3,16	0	0	1,5	0,1	0	1	1
V	31,6	0	0	0				
	10	0	0	0	1	0	0	0
	3,16	0	0	0	0,1	0	0	0
VI	31,6	2,5	3	2				
	10	2	0	0	1	0	0	0
	3,16	0	0	0	0,1	0	0	0
VII	31,6	0	0	0				
	10	0	0	0	1	0	0	1
	3,16	0	0	0	0,1	0	0	0
VIII	31,6	2,5	3	2				
	10	1	2	1,5	1	0	0	0
	3,16	0	1	1	0,1	0	0	0
IX	31,6	1,5	1,5	1				
	10	0	0	0	1	0	0	1
	3,16	0	0	0	0,1	0	0	0
X	31,6	5	5	4,5				
	10	4	5	3,5	1	2,5	5	2,5
	3,16	0	5	2	0,1	1	4	1
XI	31,6	2,5	3	1,5				
	10	1,5	2	1	1	0	1	1
	3,16	0	1	0	0,1	0	0	0
XII	31,6	3	2,5	2				
	10	0	0	2	1	0	0	0
	3,16	0	0	0	0,1	0	0	0
XIII	31,6	2,5	4	1				
	10	1,5	2	0	1	0,5	4	0
	3,16	0	0	0	0,1	0	1,5	0
XIV	31,6	0	0	0				
	10	0	0	0	1	0	0	0
	3,16	0	0	0	0,1	0	0	0
XV	31,6	5	5	3,5				
	10	5	5	2	1	5	4,5	2
	3,16	5	4,5	1	0,1	3	3,5	1



Substitúcia chlórom v polohe 4 alebo zavedenie ďalšieho atómu chlóru do molekuly znamenalo značné zníženie, až úplnú stratu fytotoxicity.

Z dosiahnutých výsledkov možno usudzovať na dôležitosť substitúcie atómom chlóru na jadre 1-fenylpíridazónu-(6). Najväčší stupeň fyziologickej aktivity prejavili zlúčeniny s chlórom v polohe 5. Náhrada vodíka atómom chlóru v polohe 3 alebo 4, alebo opakované substitúcie s Cl (dichlólderiváty) boli funkčne menej dôležité, až bezvýznamné.

### Záver

1. Z pripravovaných látok najpozoruhodnejší herbicídny účinok vzhľadom na selektivitu voči cukrovej repe prejavil 1-fenyl-4-amino-5-chlórpíridazón-(6) (X).

2. Stupeň fytotoxického prejavu sa určoval prevažne prítomnosťou atómu chlóru v polohe 5.

3. Amin skupina v polohe 4 ovplyvňovala selektívny účinok voči cukrovej repe.

4. Iné substituenty v uvedených alebo iných polohách viedli k zlúčeninám so zníženou všeobecnou herbicídnu aktivitou alebo k strate selektívneho účinku.

### СИНТЕЗ И ГЕРБИЦИДНОЕ ДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1-ФЕНИЛПИРИДАЗОНА-(6)

П. Рапош, Я. Синак, П. Винтерниц

Научно-исследовательский институт агрохимической технологии,  
Братислава

Новый селективный гербицид для сахарной свеклы 1-фенил-4-амино-5-хлорпиридазон-(6) побудил нас к проведению синтеза 14 производных 1-фенилпиридазона-(6) и обследованию соотношений между типом и положением заместителя в гетероциклическом кольце и гербицидной активностью с точки зрения селективности действия по отношению к сахарной свекле. Вещества применялись как на поверхность почвы, так и на лист. Было определено, что степень фитотоксического проявления в большей степени зависит от присутствия атома хлора в положении 5 и амино-группы в положении 4, которая оказывает селективное действие по отношению к сахарной свекле. Другие заместители в приведенных или остальных положениях вели к соединениям с пониженной общей гербицидной активностью или к потере селективного действия.

*Preložil M. Fedoroňko*

SYNTHESE UND HERBIZIDE WIRKSAMKEIT EINIGER DERIVATE  
DES 1-PHENYLPYRIDAZONS-(6)

P. Rapoš, J. Synak, P. Winternitz

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie,  
Bratislava

Das neue selektive Herbizid für Zuckerrübe 1-Phenyl-4-amino-5-chlorpyridazon-(6) gab Veranlassung zur Synthese von insgesamt 14 Derivaten des 1-Phenylpyridazons-(6) und zur Überprüfung der Beziehungen zwischen der Art und Position der Substituenten im heterocyclischen Ring und der herbiziden Aktivität mit Rücksicht auf die selektive Wirkung gegen die Zuckerrübe. Die erhaltenen Stoffe wurden einerseits auf die Bodenoberfläche andererseits auf das Blatt appliziert. Es wurde festgestellt, daß der Grad der phytotoxischen Äußerung vorwiegend durch das Vorhandensein des Chloratoms in Stellung 5 und durch die Aminogruppe in Stellung 4, die die selektive Wirkung gegen die Zuckerrübe beeinflußt, bestimmt wird. Andere Substituenten in den angeführten oder in anderen Positionen führten zu Verbindungen mit einer verringerten allgemeinen herbiziden Aktivität, oder zum Verlust der selektiven Wirkung.

*Preložil K. Ullrich*

## LITERATÚRA

1. Fischer A., *Weed Res.* **2**, 177 (1962).
2. Hensel H. R., Baumann H., Brit. pat. 881 616 (1961).
3. Hensel H. R., Baumann H., Franc. pat. 1 261 005 (1961).
4. Reicheneder F., Dury K., DAS 1 086 238 (1960).
5. Druey J., Hüni A., Meier K., Ringier B. H., Staehelin A., *Helv. Chim. Acta* **37**, 510 (1954).
6. Meier K., Ringier B. H., Druey J., *Helv. Chim. Acta* **37**, 523 (1954).
7. Reicheneder F., Dury K., Fischer A., DAS 1 105 232 (1961).
8. Reicheneder F., Dury K., Fischer A., Švéd. pat. 180 788 (1962).
9. Reicheneder F., Dury K., Fischer A., Austral. pat. 238 917 (1962).
10. Reicheneder F., Dury K., Fischer A., Franc. pat. 1 240 986 (1960).
11. Reicheneder F., Dury K., Fischer A., Stummeyer H., Brit pat. 917 849 (1963).

Do redakcie došlo 5. 9. 1964  
V revidovanej podobe 18. 1. 1965

*Adresa autorov:**Inž. Pavol Rapoš, CSc., Bratislava, Pri Bielom Križi 5.**Inž. Juraj Synak, Bratislava, Hagarova 17.**Prom. biológ Pavol Winternitz, Bratislava, Jaskový rad 93b.*