



229506

229506

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS PIRIDAZINDE-  
RIVADOS, Y CORRESPONDIENTE FORMA DE APLICACION COMO FUNGICI-  
DAS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.-G., residente  
en BASILEA, (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos piridazin-  
derivados y a su preparación, así como a medios fungicidas  
que contienen tales compuestos, y a su aplicación para com-  
batir los hongos.

5. Se ha encontrado, sorprendentemente, que se obtiene  
nuevos piridazinderivados con excelentes propiedades fungi-  
cidas, si se hace reaccionar cloruro de triclorometansulfe-  
nilo (perclorometilmercaptan) con una oxi-, o bien mercapto  
piridazina de fórmula general



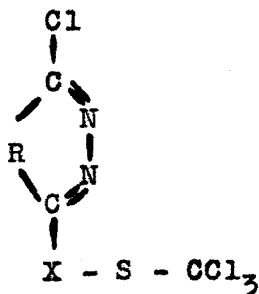
I

229506

en la cual significan

- R el radical vinileno, o un radical o-fenileno, eventualmente substituído por halógeno, y/o grupos nitro, y  
 X oxígeno o azufre.

5. Los productos de transposición obtenidos corresponden a la fórmula general



II

10. Puesto que en las concentraciones necesarias para el logro de un efecto fungicida no son fitotóxicos y poco tóxicos frente a los homeotermos, resultan excelentemente apropiados como materias activas para productos fungicidas, particularmente para su aplicación en la protección de las plantas.

15. Si se utiliza, para la transposición con perclorometilmercaptan, piridazinderivados de fórmula general I, en la cual X queda, simbolizada por oxígeno es necesaria la presencia de un medio fijador de ácidos para llevar a cabo la reacción, o se debe utilizar tales oxipiridazinderivados en forma de sus sales con bases inorgánicas u orgánicas. Las transposiciones de perclorometilmercaptan con oxipiridazinderivados pueden llevarse a cabo, por ejemplo en un sistema de dos fases

229506



- de una lejía alcalina diluída y un disolvente orgánico, no miscible con agua, mientras que se puede transponer sales alcalinas de oxi-piridazinderivados, por ejemplo suspendidas en disolventes orgánicos, con perclorometilmercaptan. Contrariamente a los oxi-piridazinderivados, los mercapto-piridazinderivados reaccionan también en ausencia de cualquier medio fijador de ácidos u otro medio de condensación, con perclorometilmercaptan. Materias de partida apropiadas de fórmula general 1 son por ejemplo los siguientes piridazinderivados:
5. 3-cloro-6-oxi-piridazina, 3-cloro-6-mercapto-piridazina, 1-cloro-4-oxi- y 1-cloro-4-mercapto-ftalazina, 1,5,8-tricloro-4-oxi-ftalazina, 1,5,6,7,8-pentacloro-4-oxi-ftalazina, 1,5,6,7,8-pentacloro-4-mercapto-ftalazina, 1-cloro-5(8)-nitro-4-oxi-ftalazina, y 1-cloro-6(7)-nitro-4-oxi-ftalazina.
10. Los siguientes ejemplos dilucidarán más detalladamente la preparación de los nuevos piridazinderivados. En ellos las partes significan partes en peso, y éstas se comportan con respecto a las partes en volumen, como el gramo con respecto al centímetro cúbico. Las temperaturas están indicadas en grados centígrados.
15. EJEMPLO 1.
20. A la mezcla de 13 partes de 3-oxi-6-cloro-piridazina, 100 partes en volumen de lejía de sosa normal y 100 partes en volumen de cloroformo se adiciona a gotas y bajo agitación a

25. aproximadamente 15°, 19 partes de perclorometilmercaptano, y se continúa agitando aún durante unas horas a temperatura ambiente. Se separa las capas, se lava la capa clorofórmica con lejía de sosa diluída y agua y se evapora el disolvente. La 3-tricloro-metansulfenil-oxi-6-cloro-piridazina remanente está
30. cristalizada y aún puede ser purificada ulteriormente por



9506

ejemplo por recristalización de metanol. El producto incoloro funde a 156-157°.

EJEMPLO 2.

5. Se adiciona a gotas y a temperatura ambiente, a la suspensión de 14.6 partes de 3-mercapto-6-cloro-piridazina finamente pulverizada en 150 partes de agua, 19 partes de perclorometilmercaptan y se agita ulteriormente durante un día a temperatura ambiente. Se filtra por aspiración el precipitado y se lo lava bien con agua. Por recristalización de la 3-triclorometansulfeniltio-6-cloro-piridazina bruta así obtenida, de ciclohexano, se obtiene la sustancia como agujas incoloras del punto de fusión 94-95°.

EJEMPLO 3.

10. Se suspende 20.2 partes de sal sódica seca de la 1-cloro-4-oxi-benzopiridazina en 200 partes en volumen de cloroformo y se hace afluir, sin enfriamiento, 18.5 partes de perclorometilmercaptan, a cuya consecuencia se manifiesta un reducido calentamiento. Después de haber enfriado a 20°, se hace afluir a esta temperatura y bajo agitación, dentro de 15. 10-15 minutos, 100 partes en volumen de agua, se sigue agitando durante 1/4 de hora y entonces se filtra por aspiración de un poco de material de partida no transpuesto. La capa cloroformica es separada y el disolvente es destilado, quedando remanente, prácticamente incolora y en forma cristalina gruesa, la 1-cloro-4-triclorometansulfenilxifitalazina. Puede ser lavada, eventualmente, aún con algo de alcohol isopropílico. 20. Recristalizada de benceno, funde a 154-156° y es incolora.

25. Los nuevos piridazinderivados pueden encontrar empleo en forma finamente dispersable, como tales e en combinación

229506



con materias de vehículo apropiadas y dispersantes para la protección de plantas y partes de plantas contra la invasión por hongos nocivos. Pero también resultan apropiados para el tratamiento de materiales orgánicos, como por ejemplo, madera, textiles, pieles y cuero. Pero también pueden ser aplicados en combinación con otras materias apropiadas, orgánicas e inorgánicas, de eficacia fungicida o insecticida.

5. Por ejemplo se puede combinar las nuevas materias activas con materias vehículo sólidas en forma de polvo, como por ejemplo talco, caolín, Bolus, bentonita, creta, o piedra caliza molida. Los fungicidas pulverulentos obtenidos, en caso deseado pueden hacerse suspendibles en agua por adición de apropiados mojantes y dispersantes. Además, se puede suspender las materias activas también como tales en forma sólida, finalmente molida, con ayuda de materias de actividad superficial, en agua, o emulsionarlas en agua después de disolución en disolventes orgánicos y con ayuda de apropiados amulgentes. Además, las materias activas también pueden ser disueltas en disolventes orgánicos, por ejemplo en hidrocarburos clorados, como tricloroetileno, o en fracciones de petróleo intermedias, eventualmente bajo adición de disolventes auxiliares, como acetonas o cetonas superiores. Finalmente, las materias activas también pueden ser aplicadas en forma de aerosoles, humo, o vapor, dispersadas en el aire, particularmente en almacenes provisiones e invernaderos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

#### EJEMPLO 4.

- 2 - 5 partes de materia activa, por ejemplo 1-cloro-4-triclorometansulfeniloxi-ftalazina, son finamente molidas con 98 - 95 partes de talco. El producto de espolvoreamiento así obtenido puede ser utilizado, por ejemplo, para la desinfección.
- 30.



229506

ción de tierra de semilleros, así como también para espolvorear plantas, o partes de plantas, como bulbos y tubérculos.

Si se aumenta la cantidad de materia activa a 15 partes y si se adiciona un poco de materia adhesiva, entonces se obtiene un desinfectante seco de semillas, de intensa eficacia fungicida que, simultáneamente, no perjudica a la germinación.

5.

EJEMPLO 5.

10. Moliendo juntamente 10 partes de 3-triclorometansulfeniloxi-6-cloro-piridazina con 82 partes de caolín o creta, y mezclando con 8 partes de mojantes y dispersantes, por ejemplo productos de condensación de óxido de etileno y alquilfenoles, se obtiene un concentrado que da, al mezclar con agua, un producto de pulverización fungicida, excelentemente apropiado para el tratamiento de las partes de las plantas encima del suelo.
- 15.

EJEMPLO 6.

20. Se mezcla 20 partes de 3-triclorometansulfenilmercapto-6-cloro-piridazina, 50 partes de xileno y 30 partes de productos de condensación de óxido de etileno, y alquilfenoles, y se obtiene un concentrado emulsionable que puede ser utilizado para la preparación de emulsiones en la protección de las plantas.

25. Un concentrado para la preparación de emulsiones que humectan menos intensamente, es obtenido por mezclado de 25 partes de materia activa, 67 partes de xileno y 8 partes de productos de condensación de óxido de etileno.

30. La invención, en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización, que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevar-



229506

se a la práctica con los medios, proporciones, tiempos, temperaturas y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

- . -

## N O T A

5. Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza nº 21 047 del 17 de Junio de 1955.

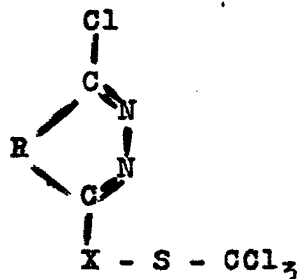
1. Procedimiento para la preparación de nuevos piridazinderivados, caracterizado porque se hace reaccionar cloruro de triclorometansulfenilo con una oxi-, o bien mercapto-  
10. -piridazina de fórmula general



en la cual significan

- R el radical vinileno, o un radical o-fenileno, substituído eventualmente por halógeno, y/o grupos nitro, y  
X oxígeno, o azufre,

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora piridazinderivados de fórmula general

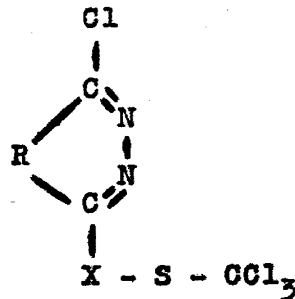




229506

en la cual R y X tienen la significación indicada en la reivindicación 1, en forma finamente dispersable, a materias vehículo y dispersantes apropiados.

5. 3. Forma de aplicación del procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, para combatir los hongos, como impedimento y supresión de desarrollo de hongos nocivos en las plantas y partes de plantas, así como encima de materiales orgánicos de toda naturaleza, caracterizado porque se trata dichos materiales con piridazinderivados de fórmula general



10. en la que R y X tienen la significación indicada en la reivindicación 1.

4. Procedimiento para la preparación de nuevos piridazinderivados, y correspondiente forma de aplicación como fungicidas.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de ocho hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona para Madrid, a 16 de Junio de 1956

J.R. GEIGY A.-G.

P.a. JAIME ISERN

P. P.

tr:jpt  
mor.tp.