

28 DIC. 1913



PATENTE DE INVENCION

O.Z. 23 418

321201

321201

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para la preparacion de derivados  
piridazónicos de efecto herbicida"

-----

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en  
Ludwigshafen/Rhein, República Federal Alemana.

-----

Es conocido el empleo de derivados de  
piridazona, por ejemplo la 1-fenil-4-tio-metil-5-  
cloro-piridazona-6, para la destrucción de malas  
hierbas. Sin embargo, la acción de este compuesto  
no es suficiente.

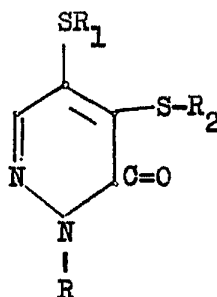
5.



321201

-2-

Se encontró actualmente, que son buenos herbicidas las piridazonas de la fórmula



5. en la cual R significa hidrógeno o un radical cicloalquilo o fenilo eventualmente sustituido,  $R_1$  representa un radical alquilo inferior saturado o no saturado y eventualmente sustituido por cloro, o un radical fenilo o aralquilo eventualmente sustituido, o un radical cicloalquilo, o el radical del tetrahidrofurano, benzotiazol o del ácido acético, y  $R_2$
10. tiene los mismos significados que  $R_1$ , pudiendo  $R_1$  y  $R_2$  ser iguales o diferentes.

15. Por radicales fenilo eventualmente sustituidos se entiende el radical fenilo y este radical mono o bisustituido por cloro, bromo, flúor, metilo, -O-metilo, -O-etilo o  $\text{NO}_2$ .

20. Por radicales cicloalquilo eventualmente sustituidos se entiende el radical ciclopentilo, cicloheptilo y especialmente el radical ciclohexilo, ciclooctilo y ciclododecilo, y estos radicales mono o bisustituidos por cloro, metilo o hidroxilo.

Por radicales alquilo inferiores se entienden radicales alquilo con 1 hasta 5, preferente-

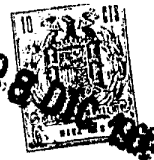
321201



-3-

mente 1 hasta 2, átomos de carbono, y por radicales aralquilo eventualmente substituidos, el radical bencilo o el radical feniletilo, y estos radicales mono o bisustituidos por cloro.

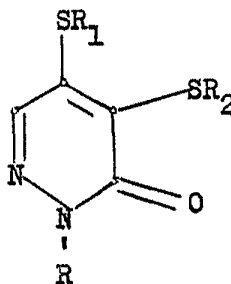
5. La ventaja particular de las nuevas substancias activas, en comparación con los derivados de piridazona conocidos, reside en su acción inicial y general considerablemente mejor y más rápida, especialmente sobre hierbas anuales. El excelente efecto
10. selectivo de los nuevos compuestos se hace especialmente patente en plantas de cultivo tales como por ejemplo maiz o patatas.
- Las substancias activas pueden obtenerse por reacción de los correspondientes derivados de
15. 4,5-dicloropiridazona con alquilmercaptanes, aralquimercaptanes, tiofenoles, ácidos tiocarboxílicos y compuestos heterocíclicos que contienen grupos sulfhidrilo.
- Los compuestos pueden obtenerse por
20. ejemplo conforme a los métodos abajo indicados.
- 1-Fenil-4,5-di-(tiociclohexil)-piridazona-(6)
- 16,5 partes (en peso) de 1-fenil-4,5-
25. dibromo-piridazona-(6), 11,5 partes de ciclohexilmercaptan y 150 partes de alcohol etílico se calientan a la temperatura de 40 a 50°C. Después de añadir 6 partes de hidróxido potásico, agitando constantemente, se mantiene la mezcla durante media hora en ebullición, en el baño de vapor. Después de enfriar y diluir con agua, se separan 19 g de cristales de 1-
30. 1-fenil-4,5-di-(tiociclohexil)-piridazona-(6); el punto



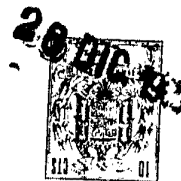
de fusión del producto, recristalizado en éter de petróleo, está comprendido entre 80 y 82°C.

1-Fenil-4,5-di-(tio-tricloro-alil)-piridazona-(6)

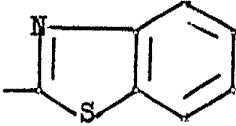
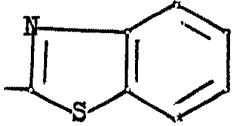
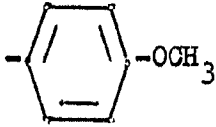
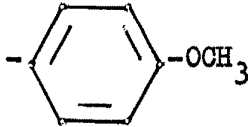
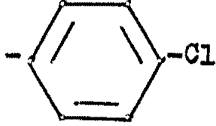
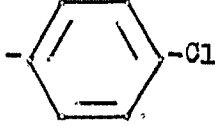


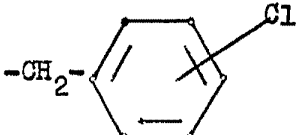
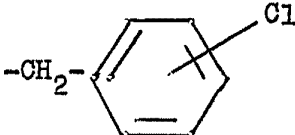
- 24 partes de 1-fenil-4,5-dicloro-piridazona-(6), 43 partes de tricloroalilmercaptan ( $\text{HS-CH}_2\text{-CCl=CCl}_2$ ), 400 partes de acetona y 28 partes de carbonato potásico se hierven durante una hora en reflujo. Entonces una parte de la acetona es separada por destilación y la mezcla residual, diluida con unas 500 partes de agua, Obtiénense 45 partes de 1-fenil-4,5-di-(tio-tricloroalil)-piridazona-(6), cuyo punto de fusión está comprendido entre 79 y 81°C, después de recristalizar el producto en benceno y en alcohol etílico.
15. En la siguiente lista se enumeran algunas de las sustancias activas de la presente invención.



321201



-5-

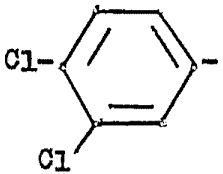
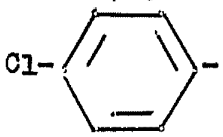
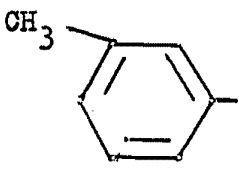
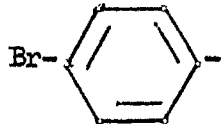
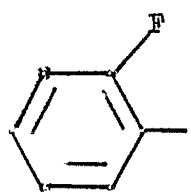
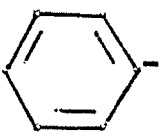
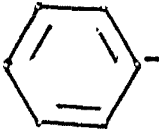
R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Punto de fusión
Fenilo	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	114 a 116°C
Fenilo	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	74 a 76°C
-H	Fenilo	Fenilo	162 a 164°C
-H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	151 a 152°C
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	100 a 101,5°C
Fenilo	Fenilo	Fenilo	164 a 165°C
Fenilo			157 a 158°C
Fenilo	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	115 a 117°C
Fenilo	-CH <sub>2</sub> -COOH	-CH <sub>2</sub> COOH	188 a 190°C
Fenilo			128 a 129°C
Fenilo			123 a 125°C
Fenilo			128 a 129°C
Fenilo			154 a 156°C
Ciclohexilo	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	103 a 104°C

321201



-6-

28 DIC 1954

R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Punto de fusión
	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	167 a 169°C
	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	150 a 152°C
	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	118 a 120°C
Ciclooctilo	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	62 a 64°C
	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	142 a 143°C
	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	137 a 139°C
	Ciclohexilo	Ciclohexilo	80 a 82°C
	-CH <sub>2</sub> -CCl=CCl <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -CCl=CCl <sub>2</sub>	79 a 81°C

321201



-7-

Los herbicidas de la presente invención pueden emplearse en forma de disolución, emulsión, suspensión o polvo. La forma de aplicación depende en cada caso de la finalidad especial de empleo, siendo, sin embargo, importante que esté siempre asegurada la fina división de la sustancia activa.

5.

Mediante adición de sustancias bactericidas, fungicidas o controladoras del crecimiento de las plantas, se puede ampliar considerablemente el campo de aplicación de los productos de la presente invención.

10.

En los siguientes ejemplos se explicará en detalle la aplicación de los herbicidas de la presente invención.

15.

EJEMPLO 1 -

En macetas de plástico (8 cm de diámetro) se sembraron las plantas maíz (*Zea mays*), algodón, cebollas, guisantes, judías, una mezcla de hierbas anuales y una mezcla de malas hierbas constituida por acedera (*Rumex spp.*), quenopodio blanco (*Chenopodium album*), ortiga menor (*Urtica urens*), manzanilla (*Matricaria chamomilla*) y hierba pajarera (*Stellaria media*); el mismo día del sembrado se aplicó 1-fenil-4,5-ditioetil-piridazona-(6) (I) y, a título de comparación, 1-fenil-4-tioetil-5-cloropiridazona-(6) (II), ascendiendo la cantidad de aplicación a 3 kg/hectárea de sustancia activa suspendida en 500 l/hectárea de agua.

20.

25.

30.

Al cabo de 3 semanas se comprobó que la acción herbicida sobre las malas hierbas y hierbas



anuales arriba mencionadas de la 1-fenil-4,5-ditio-  
metilpiridazona-(6) (I) es mejor que la de la 1-fenil-  
4-tiometil-5-cloropiridazona-(6) (II), con buena com-  
patibilidad con maiz.

5. La tabla siguiente representa los re-  
sultados obtenidos en este experimento.

		Substancia activa	
		I	II
	Maíz	0	0
10.	Algodón	0	0
	Cebollas	0	0
	Guisantes	0	5
	Judías	0	0
	Mezcla de malas hierbas 90-100		50-60
15.	Hierbas anuales	70-90	20-30

0 = Sin efecto perjudicial

100 = Destrucción total

Producen el mismo efecto que I:

- 1-Fenil-4',5-ditiometil-piridazona-(6)  
20. 1-Fenil-4',5-ditiofenil-piridazona-(6)  
1-Ciclohexil-4',5-ditiometil-piridazona-(6)

EJEMPLO 2 -

25. A la altura de crecimiento de 4 a 17 cm,  
las plantas patatas (*Solanum tuberosum*), maíz, algo-  
dón, guisantes, judías, hierbas anuales y una mezcla  
de malas hierbas constituida por acedera (*rumex spp.*),  
quenopodio blanco (*Chenopodium album*), mostaza (*Sina-  
pis alba*), ortiga menor (*Urtica urens*), manzanilla

321201



-9-

(*Matricaria chamomilla*) se trataron, en el invernáculo, con 1-fenil-4,5-ditiotometilpiridazona-(6) (I) y, a título de comparación, con 1-fenil-4-tiotometil-5-cloropiridazona-(6) (II); la cantidad de aplicación ascendió a 3 kg/hectárea de sustancia activa suspendida en 500 l/hectárea de agua.

5. Al cabo de 3 semanas se comprobó que la 1-fenil-4,5-ditiotometil-piridazona-(6) (I) ejerce una acción herbicida considerablemente menor sobre las malezas y hierbas anuales del tipo indicado que la sustancia 1-fenil-4-tiotometil-5-cloropiridazona-(6) (II). Las patatas no mostraron señal de destrucción alguna. Los resultados del experimento se pueden deducir de la siguiente tabla.

15.	Sustancia activa		
	I	II	
	Patatas	0	0
	Maiz	0	0-10
	Algodón	0	0
20.	Guisantes	0	0-10
	Judías	5	10
	Mezcla de malas hierbas	90-100	50-60
	Hierbas anuales	80-90	30-40

En esta tabla significa: 0 = Sin efecto perjudicial

100 = Destrucción total

25.

Producen el mismo efecto biológico que I:

1-Fenil-4',5-ditiotometil-piridazona-(6)

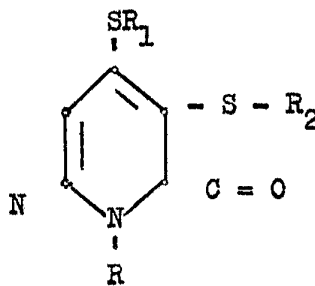
1-Fenil-4',5-ditiofenil-piridazona-(6)

1-Ciclohexil-4',5-ditiotometil-piridazona-(6)

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº B 79 923 de 29 de diciembre de 1.964 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS PIRIDAZONICOS DE EFECTO HERBICIDA"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª - Procedimiento para la preparación de derivados piridazónicos de efecto herbicida de fórmula general



20. en la cual R significa hidrógeno o un radical cicloalquilo ó fenilo, eventualmente sustituido, R<sub>1</sub> representa un radical alquilo inferior saturado o no saturado y eventualmente sustituido por cloro, o un

321201



-11-

- radical fenilo o aralquilo, eventualmente sustituido, o un radical cicloalquilo, o el radical del tetrahidrofurano, benzotiazol ó del ácido acético, y  $R_2$  tiene los mismos significados que  $R_1$ , pudiendo  $R_1$  y  $R_2$  ser iguales o diferentes, caracterizado porque un derivado de 4,5 dicloropiridazona se hace reaccionar con compuestos orgánicos que contienen azufre.
5. 2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque los compuestos orgánicos que contienen azufre son alquilmercaptanes, aralquilmercaptanes, tiofenoles, ácidos tioxacarboxílicos y compuestos heterocíclicos que contienen grupos sulfhidrilo.
10. 3ª - Procedimiento para la preparación de derivados piridazónicos de efecto herbicida, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.
- 15.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 DIC. 1933

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT,

GOMEZ ACEBO Y MODEY  
P. P. Encargado: F. Hernández Ruiz