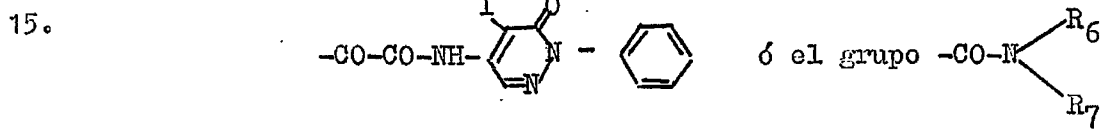


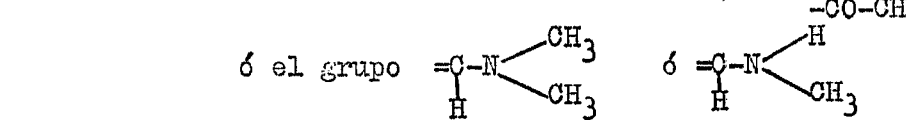




5. en la que X representa yodo o flúor, R<sub>1</sub> significa un radical fenilo o cicloalquilo eventualmente substituido por halógeno, especialmente flúor, cloro, bromo, o por trifluórometilo o alquilo, y R<sub>2</sub> significa el grupo -SCH<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -OH, -OOC-CH<sub>3</sub> ó -OCH<sub>3</sub> ó el grupo  $\begin{matrix} R_3 \\ \diagdown \\ -N \\ \diagup \\ R_4 \end{matrix}$  en el que R<sub>3</sub> representa el radical amino o el radical alfa-hidroxi-β,β,β-tricloroetilo o el radical -COR<sub>5</sub> ó  $\begin{matrix} OH \\ | \\ -C \\ | \\ H \end{matrix} -CCOR_5$  y R<sub>4</sub> es hidrógeno o el radical -COR<sub>5</sub> y R<sub>5</sub> representa hidrógeno o un radical alquilo eventualmente substituido por halógeno, especialmente cloro, significando R<sub>3</sub>, además, el grupo -CO-COOH ó -CO-CH=CH-COOH ó -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH ó las sales de éstos ácidos, ó el grupo



20. en el que R<sub>6</sub> es un radical fenilo eventualmente substituido por halógeno, especialmente cloro, o un radical alquilo, alcoxi o alquinilo y R<sub>7</sub> es hidrógeno o alquilo, y representando R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, juntos, el grupo -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO- ó el grupo  $\begin{matrix} -CO-CH \\ || \\ -CO-CH \end{matrix}$



ó el grupo =C=O ó =S=O ó =N≡N.

30. Las piridazonas a emplear conforme a la presente invención se obtienen con facilidad por reacción de las correspondientes piridazonas substituidas por yodo o flúor con los compuestos nitroge-



5. nados respectivos. A título de ejemplo, puede citarse la reacción, a presión, de la 1-fenil-4,5-di-yodopiridazona-6 con amoníaco, en disolución metanólica, de la que resulta la 1-fenil-4-amino-5-yodopiridazona-6, la cual se hace reaccionar, por ejemplo, con cloruro de acetilo para obtener la 1-fenil-4-acetilamino-5-yodopiridazona-6.

10. Como todos los demás compuestos objeto de la presente invención se prepararán según un procedimiento análogo, se describe a continuación más en detalle la producción de la substancia activa arriba indicada:

1-fenil-4,5-di-yodopiridazona-6:

15. 34 partes (partes en peso) de 2,3-di-yodo-buteno-(2)-diol-1,4 se disuelven en 250 partes de acetona. 135 partes de una disolución constituida por 100 partes de anhídrido crómico, 160 partes de ácido sulfúrico concentrado y 500 partes de agua se introducen, gota a gota, a temperatura ambiente, en la citada disolución acetónica. Mientras se refrigera la disolución de la reacción, se agita durante 2 horas, a 50°C. A continuación, se elimina la acetona por evaporación en vacío y se extrae la disolución acuosa con éter para extraer entonces el extracto etéreo agitándolo junto con una disolución de bicarbonato sódico. Se obtiene una disolución acuosa débilmente alcalina, la cual se acidula con ácido sulfúrico 2 normal y se somete luego a otra operación de extracción con éter. Después  
20.  
25.  
30. de evaporar el éter, se obtienen 4 partes de un



- residuo, el cual se disuelve en 10 partes de ácido acético glacial, disolución a la que se añaden 1,5 partes de fenilhidracina disueltas en 10 partes de ácido acético glacial para hervir el conjunto luego durante 5 minutos en reflujo, enfriar y diluir a continuación con agua. Se presenta ahora un producto oscuro, que se disuelve en benceno. Esta disolución bencénica se somete a un proceso cromatográfico en una columna de óxido de aluminio. Después de la elución de la columna con una mezcla de partes iguales de benceno y acetato de etilo, se evapora la mezcla de disolventes y se recristaliza en metanol, obteniendo 0,9 partes de 1-fenil-4,5-diyodopiridazona-6 como sustancia cristalina de color amarillo pálido (P.F. entre 130 y 131°C).
5. a continuación con agua. Se presenta ahora un producto oscuro, que se disuelve en benceno. Esta disolución bencénica se somete a un proceso cromatográfico en una columna de óxido de aluminio. Después de la elución de la columna con una mezcla de partes iguales de benceno y acetato de etilo, se evapora la mezcla de disolventes y se recristaliza en metanol, obteniendo 0,9 partes de 1-fenil-4,5-diyodopiridazona-6 como sustancia cristalina de color amarillo pálido (P.F. entre 130 y 131°C).
10. Después de la elución de la columna con una mezcla de partes iguales de benceno y acetato de etilo, se evapora la mezcla de disolventes y se recristaliza en metanol, obteniendo 0,9 partes de 1-fenil-4,5-diyodopiridazona-6 como sustancia cristalina de color amarillo pálido (P.F. entre 130 y 131°C).
15. 10 partes de esta 1-fenil-4,5-diyodopiridazona-6 se suspenden en 200 partes de una disolución amoniacal que contiene un 20 por 100 en peso de amoníaco, y se agitan en un autoclave durante 6 horas, a 100°C. Se deja enfriar, se saca el producto por aspiración y se seca, obteniendo finalmente 6 partes de 1-fenil-4-amino-5-yodopiridazona-6, cuyo punto de fusión está comprendido entre 250 y 252°C (cristalización en etilglicol).
20. 10 partes de esta 1-fenil-4,5-diyodopiridazona-6 se suspenden en 200 partes de una disolución amoniacal que contiene un 20 por 100 en peso de amoníaco, y se agitan en un autoclave durante 6 horas, a 100°C. Se deja enfriar, se saca el producto por aspiración y se seca, obteniendo finalmente 6 partes de 1-fenil-4-amino-5-yodopiridazona-6, cuyo punto de fusión está comprendido entre 250 y 252°C (cristalización en etilglicol).
25. 8 partes de esta 1-fenil-4-amino-5-yodopiridazona-6 se hierven durante 5 minutos al reflujo junto con 40 partes de anhídrido acético y 2 partes de ácido sulfúrico concentrado. Después de enfriar, se obtienen 4,6 partes de una sustancia cristalizada, que, después de recristalizada en
30. cristalizada, que, después de recristalizada en



alcohol, funde a 198 - 200°C. Vertiendo el líquido madre en la reacción sobre hielo, se obtienen otras 2,4 partes de este compuesto que es la 1-fenil-4-acetil-amino-5-yodopiridazona-6.

5. Los demás compuestos a emplear conforme a la presente invención se preparan según procedimientos análogos.

De entre los compuestos objeto de la presente invención, adecuados para emplearse como controladores del crecimiento de plantas, se citan los siguientes:

	P.F.
1-fenil-4-acetilamino-5-yodo-piridazona-6	198 a 200°C
1-fenil-4-cloroacetilamino-5-yodopiridazona-6	167 a 168°C
15. 1-fenil-4-isocianato-5-yodopiridazona-6	105 a 110°C
Acido N-[4-(1-fenil-5-yodopiridazona-6)-il] -oxamídico	182°C(desc.)
N-[4-(1-fenil-5-yodopiridazona-6)-il]-N'- dimetilformamidina	205 a 207°C
20. N-fenil-N'-[(1-fenil-5-yodopiridazona-6)- -4-il]-urea	224 a 226°C
1-fenil-4-(α -hidroxi-(β,β,β-tricloroetil)- amino-5-yodo-piridazona-6	130°C(desc.)
25. 1-fenil-4-(hidroxi-carbmetoximetil)-amino- -5-yodopiridazona-6	244 a 246°C
1-fenil-4-metoxi-5-yodopiridazona-6	126 a 128°C
1-fenil-4-tiometil-5-yodopiridazona-6	138 a 140°C
1-ciclohexil-4-acetilamino-5-yodopiridazona-6	139 a 141°C



5. Los productos controladores del crecimiento vegetal conforme a la presente invención pueden aplicarse en forma de disoluciones, emulsiones, suspensiones o polvo. La forma de aplicación en cada caso más apropiada depende de la finalidad del empleo de los compuestos, siendo, sin embargo, importante que esté asegurada siempre la fina repartición de la substancia activa.

10. Como agentes auxiliares para obtener disoluciones directamente pulverizables, entran en consideración las fracciones de aceites minerales de punto de ebullición mediano hasta elevado, por ejemplo queroseno o aceite Diesel, como asimismo aceites de alquitrán mineral y aceites de procedencia vegetal o animal, además de hidrocarburos cíclicos tales como tetrahidronaftalina, y naftalinas alquiladas.

15. Las formas de aplicación acuosas pueden prepararse a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (polvos pulverizables), a los que se añade agua. Para obtener emulsiones, las substancias pueden homogeneizarse en agua en su forma inicial o en forma disuelta en un disolvente, con ayuda de humectantes o dispersantes. No hay tampoco inconveniente en preparar, a partir de la substancia activa, un emulgente o dispersante y eventualmente un disolvente, concentrados diluibles con agua.

20. Los compuestos de suficiente basicidad pueden emplearse también en forma de sales en disolución acuosa,

25. después de salificados con ácidos.

30.



Para obtener los productos en forma de polvo, las sustancias activas se mezclan o se muelen junto con una carga sólida.

5. Los siguientes ensayos comparativos demuestran la superioridad de las mezclas conforme a la presente invención.

EJEMPLO 1

10. En la arena arcillosa introducida en macetas de plástico de 8 cm de diámetro colocadas en un invernadero, se sembraron semillas de zea mays (maíz), hordeum vulgare (cebada), gossypium sp. (algodón), phaseolus vulgaris (judías), chenopodium album (cenizo), urtica urens (ortiga menor), galium aparine (amor de hortelano), matricaria chamomilla (canomila), poa annua (espiguilla anual) y alopecurus myosuroides (alopecur).
- 15.

20. Sobre la tierra así preparada se pulverizó, a continuación, el compuesto 1-fenil-4-( $\alpha'$ -hidroxi- $\beta'$ , $\beta'$ , $\beta'$ -tricloroetil)-amino-5-yodopiridazona-6 (I), el compuesto 1-fenil-4-metoxi-5-yodopiridazona-6 (II) y, a título de comparación, el producto 1-fenil-4-amino-5-cloropiridazona-6 (III), en dosis de cada vez 2 kg/hectárea de sustancia activa dispersada en 500 litros de agua por hectárea.
25. Cuatro semanas después, se constataron los siguientes resultados:



		Substancia activa		
		I	II	III
Plantas útiles:				
	Maíz	0	0	10
5.	Cebada	0	0	20-30
	Algodón	0-10	0	30
	Judías	0	0	0-10
Malas hierbas:				
	Cenizo	90-100	90-100	80
10.	Ortiga menor	100	90-100	80-90
	Amor de hortelano	80	80	50
	Camomila	90-100	90-100	80
	Espiguilla anual	90-100	90	60
	Alopecuro	80	70-80	50
15.		0 = Sin efecto perjudicial		
		100 = Destrucción total		

EJEMPLO 2

20. Sobre las plantas zea mays (maíz), hordeum vulgare (cebada), triticum vulgare (trigo), oryza sativa (arroz), lamium amplexicaule (ortiga muerta amplexicaula), polygonum convolvulus (polígono convolvuláceo), senecio vulgaris (hierba cana), matricaria chamomilla (camomila), chenopodium album (cenizo), poa annua (espiguilla anual), alopecurus myosuroides (alopecuro) y panicum crus galli (especie de mijo) se pulverizó, en el momento de haber alcanzado las plantas una altura de entre 3 y 15 cm., el compuesto 1-fenil-4-( $\alpha'$ -hidroxi- $\beta'$ , $\beta'$ , $\beta'$ -triclороetil)-amino-5-yodopiridazona-6 (I),

25.

30.



1-fenil-4-metoxi-5-yodopiridazona-6 (II) y, comparativamente, el compuesto 1-fenil-4-amino-5-cloropiridazona-6 (III), en dosis de cada vez 2 kg/hectárea de sustancia activa dispersada en 500 litros de agua por hectárea. En la siguiente tabla se indican los resultados obtenidos después de 3 a 4 semanas:

		Substancia activa		
		I	II	III
Plantas útiles:				
10.	Maíz	0	0	10
	Cebada	0-10	0-10	20-30
	Trigo	15	10	30
	Arroz	0	0	10-20
Malas hierbas:				
15.	Ortiga muerta	90-100	90-100	70-80
	Polígono convolvuláceo	90-100	90-100	70
	Hierba cana	90	90	50-60
	Camomila	90-100	90-100	80
	Cenizo	100	100	80
20.	Espiguilla anual	90-100	90	60-70
	Alopecuro	80	70-80	40-50
	Esp. de mijo	70-80	70-80	30-40

0 = Sin efecto perjudicial.

25. 100 = Destrucción total.

EJEMPLO 3

30. Un terreno agrícola útil en el que se había sembrado semillas de sinapis (mostaza silvestre), chenopidium album (cenizo), urtica urens

30 DIC. 1965

- (ortiga menor), galinsoga parviflora (galinsoga), amarantus retroflexus (amaranto), lamium amplexicaule (ortiga muerta amplexicaula), matricaria chamomilla (camomila), galium aparine (amor de hortelano),
5. poa annua (espiguilla anual), alopecurus myosuroides (alopecuro), apera spica venti (agróstide), se trató, el mismo día de la siembra, con 1-fenil-4-( $\alpha'$ -hidroxi- $\beta'$ , $\beta'$ , $\beta'$ -tricloroetil)-amino-5-yodopiridazona-6 (I), con 1-fenil-4-metoxi-5-yodopiridazona-6
10. (II) y, comparativamente, con 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triacina (III), ascendiendo la cantidad de aplicación en cada caso a 5 kg/hectárea de sustancia activa dispersada en 500 litros de agua por hectárea. Después de brotadas las malas hierbas de hojas anchas y las de hojas estrechas se mostró que
15. los compuestos I y II producen una acción herbicida inicial más fuerte que la sustancia activa III.

#### EJEMPLO 4

20. Un terreno agrícola útil cubierto de semillas de sinapis arvensis (mostaza silvestre), chenopodium album (cenizo), urtica urens (ortiga menor), galinsoga parviflora (galinsoga), amarantus retroflexus (amaranto), lamium amplexicaule (ortiga muerta), matricaria chamomilla (camomila), galium aparine (amor de hortelano), poa annua (espiguilla anual),
25. alopecurus myosuroides (alopecuro) y apera spica venti (agróstide) se trató, en el momento de haber alcanzado las plantas una altura de entre 5 y 8 cm.,
30. con 1-fenil-4-( $\alpha'$ -hidroxi- $\beta'$ , $\beta'$ , $\beta'$ -tricloroetil)-



amino-5-yodopiridazona-6 (I), 1-fenil-4-metoxi-5-yodopiridazona-6 (II) y, comparativamente, con 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triacina (III), empleándose los productos en cantidades de cada vez 5 kg/hectárea de sustancia activa dispersada en 500 litros de agua por hectárea, . Transcurrido un período de 8 a 10 días, ya se mostró que los compuestos I y II habian ejercido una acción herbicida inicial considerablemente más marcada que el producto III.

10. Producen el mismo efecto biológico que los compuestos I y II indicados en los Ejemplos 1, 2, 3 y 4.

- 1-fenil-4-hidracino-5-yodopiridazona-6
- 1-fenil-4-cloroacetilamino-5-yodopiridazona-6
- 15. 1-fenil-4-acetilamino-5-yodopiridazona-6
- 1-fenil-4-isobutirilamino-5-yodopiridazona-6
- 1-fenil-4-diacetilamino-5-yodopiridazona-6
- 1-fenil-4-formilamino-5-yodopiridazona-6
- 20. Acido N- [4-(1-fenil-5-yodopiridazona-6)-il] -oxamídico
- Acido N- [4-(1-fenil-5-yodopiridazona-6)-il] -succinamídico
- Acido N- [4-(1-fenil-5-yodopiridazona-6)-il] -oxamídico
- Sal sódica
- Acido N- [4-(1-fenil-5-yodopiridazona-6)-il] -maléico
- Acido N- [4-(1-fenil-5-yodopiridazona-6)-il] -maléico
- 25. Sal potásica
- N- [4-(1-fenil-5-yodopiridazona-6)-il] -succin-imida
- N- [4-(1-fenil-5-yodopiridazona-6)-il] -malein-imida
- Diamida bis-N- [4-(1-fenil-5-yodopiridazona-6)-il] -oxálica
- N- [4-(1-fenil-5-yodopiridazona-6)-il] -N'-dimetilformamidina
- 30.

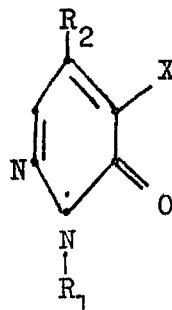


- N-[4-(1-fenil-5-yodopiridazona-6)-il]-N'-metilformamidina  
1-fenil-4-tiometil-5-yodopiridazona-6  
1-fenil-4-sulfinilamino-5-yodopiridazona-6  
1-fenil-4-isocianato-5-yodopiridazona-6
5. N-fenil-N'-[(1-fenil-5-yodopiridazona-6)-4-il]-urea  
N-p-clorofenil-N'-[(1-fenil-5-yodopiridazona-6)-4-il]-urea  
1-p-trifluórmetilfenil-4-acetilamino-5-yodopiridazona-6  
1-p-clorofenil-4-acetilamino-5-yodopiridazona-6  
1-p-bromofenil-4-acetilamino-5-yodopiridazona-6
10. 1-m-metilfenil-4-acetilamino-5-yodopiridazona-6  
1-ciclopentil-4-acetilamino-5-yodopiridazona-6  
1-ciclooctil-4-acetilamino-5-yodopiridazona-6  
1-fenil-4-azido-5-yodopiridazona-6  
1-fenil-4-cloroacetilamino-5-flúorpiridazona-6
15. 1-ciclohexil-4-( $\alpha$ '-hidroxi- $\beta$ ',  $\beta$ ',  $\beta$ '-triclороetil)-amino-  
5-yodopiridazona-6  
Acido N-[4-(1-ciclohexil-5-yodopiridazona-6)-il]-oxamídico  
1-ciclohexil-4-acetilamino-5-yodopiridazona-6  
1-metilciclohexil-4-acetilamino-5-yodopiridazona-6
20. 1-fenil-4-nitro-5-yodopiridazona-6  
1-fenil-4-hidroxil-5-yodopiridazona-6  
1-fenil-4-o-acetil-5-yodopiridazona-6  
1-fenil-4-amino- $\alpha$ -hidroxi-acetato metílico-5-yodo-  
piridazona-6
25. N-dimetil-N'-[(1-fenil-5-yodopiridazona-6)-il-4-]urea  
N-metil-N-metoxi-N'-[(1-fenil-5-yodopiridazona-6)-il-4-]-  
urea  
N-metil-N-butin-1'-il-3'-N'-[(1-fenil-5-yodopiridazona-6)-  
il-4-]urea.

NOTA

- 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 se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 3 de enero de 1.966 nº B 85 240, acogándose, 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 OBTENCION DE UN HERBICIDA"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de un herbicida que contiene un compuesto de fórmula I



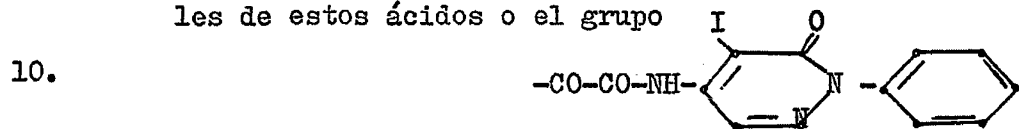
- en la que X representa yodo o flúor, R<sub>1</sub> significa un radical fenilo o cicloalquilo eventualmente substituido por halógeno, trifluórmétilo o alquilo y R<sub>2</sub> significa el grupo -SCH<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -OH, -OOC-CH<sub>3</sub> ó -OCH<sub>3</sub> ó el

335097



grupo  $\begin{matrix} & R_3 \\ & / \\ -N & \\ & \backslash \\ & R_4 \end{matrix}$  en donde  $R_3$  representa el radical amino o el radical  $\alpha$ -hidroxi- $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -tri-cloroetilo o el radical  $-COR_5$  ó  $\begin{matrix} & OH \\ & | \\ -C & -COR_5 \\ & | \\ & H \end{matrix}$

5. y  $R_4$  es hidrógeno o el radical  $-COR_5$  y  $R_5$  representa hidrógeno o un radical alquilo eventualmente substituido por halógeno, significando  $R_3$ , además, el grupo  $-CO-COOH$  ó  $-CO-CH=CH-COOH$  ó  $-CO-CH_2-CH_2-COOH$  ó las sales de estos ácidos o el grupo



o el grupo  $\begin{matrix} & R_6 \\ & / \\ -CO-N & \\ & \backslash \\ & R_7 \end{matrix}$  en donde  $R_6$  es un radical fenilo eventualmente substituido por halógeno o un radical alquilo, alcoxi, o alquinilo y  $R_7$  es hidrógeno o alquilo, y representando  $R_3$  y  $R_4$ , juntos, el grupo  $-CO-CH_2-CH_2-CO$  o el grupo  $\begin{matrix} & CH \\ & | \\ -CO- & \text{C} \\ & || \\ & CH \end{matrix}$  o el grupo  $\begin{matrix} & CH_3 \\ & / \\ =C-N & \\ & \backslash \\ & CH_3 \end{matrix}$  ó  $\begin{matrix} & H \\ & / \\ =C-N & \\ & \backslash \\ & CH_3 \end{matrix}$

15. o el grupo  $=C=O$  ó  $=S=O$  ó  $=N=N$ ; caracterizados porque en una primera etapa se obtiene el compuesto de fórmula I mediante oxidación de un derivado de butendiol de fórmula II

20.  $\begin{matrix} H_2C & - & C & = & C & -CH_2 \\ | & & | & & | & | \\ OH & & X & & X & OH \end{matrix}$

25. en la que X tiene los significados arriba indicados, con anhídrido de cromo ó ácido sulfúrico, y el producto de oxidación obtenido se reacciona a continuación con un derivado de hidracina de fórmula general III





en la que  $R_1$  tiene el significado arriba indicado y el derivado de piridazona, así obtenido, se hace reaccionar a presión con amoniaco y, a opción, en una segunda etapa, el derivado piridazónico de fórmula I se mezcla con un material de carga sólido ó liquido.

5.

2.-Procedimiento para la obtención de un herbicida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10.

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

30 DIC. 1966

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT.

A. GOMEZ ALEJO Y NODEY  
Firmador: F. Hernández Ruiz