

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 24.053.



1967

*Memoria Descriptiva*

335264

sobre:

"Procedimiento para la obtención de  
un herbicida"

\*\*\*\*\*

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, enti-  
dad alemana, residente en: Ludwigshafen/Rhein, Repúbli-  
ca Federal Alemana.

\*\*\*\*\*

Es conocido el empleo de la sustancia activa  
1-fenil-4-amino-5-cloro-piridazona-(6) como herbicida  
selectivo (véase la patente alemana I 105 232). Tam-  
bién es de conocimiento general el hecho de que el  
5. compuesto 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triacina se

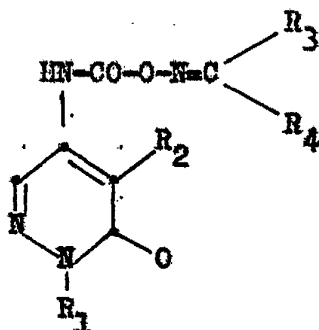
335264 - 2 -



ENE. 1967

utiliza como herbicida total (véase la primera publicación de patente alemana 1 011 904). No obstante, su acción respectiva no satisface en todos los respectos.

5. Encontróse, empero, que son herbicidas eficaces las piridazonas de fórmula general I



10. en la que  $R_1$  representa un radical fenilo o cicloalquilo eventualmente sustituido por alquilo o halógeno,  $R_2$  es halógeno,  $R_3$  es hidrógeno, el radical alquilo o fenilo,  $R_4$  significa un radical alquilo o un radical fenilo eventualmente sustituido por halógeno y  $R_3$  y  $R_4$ , conjuntamente con el carbono al cual van unidos como sustituyentes, significan un radical cicloalquilo.

15. Las piridazonas a emplear conforme a la presente invención se obtienen con facilidad por reacción del correspondiente isocianato de piridazona con una oxima. A título de ejemplo, puede citarse la reacción de la 1-fenil-4-isocianato-5-cloropiridazona-(6) con acetoxima en disolución bencénica, la cual da la O-(1-fenil-5-cloro-piridazona-6-il-4-carbamoil)-acetoxima.

20. Como todos los demás compuestos a emplear conforme a la presente invención se preparan según procedimientos

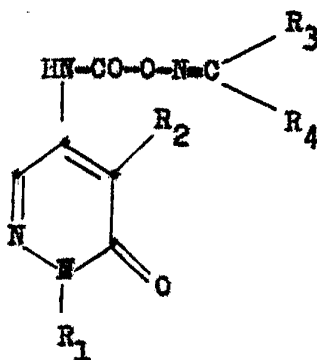
335264 - 3 -



análogos, se describe a continuación más en detalle la producción de la O-(1-fenil-5-cloro-piridazona-6-il-4-carbamoil)-acetoxima:

5. 100 partes (partes en peso) de 1-fenil-4-amino-5-cloro-piridazona-(6) se suspenden en 1000 partes de clorobenceno, después de lo cual se introduce cloruro de hidrógeno gaseoso y, a continuación, fosgeno y se calienta a 130°C. En el momento de presentarse una disolución clara, se interrumpe la introducción del fosgeno para concentrar la disolución y enfriarla. Obtíense 110 partes de la 1-fenil-4-isocianato-5-cloropiridazona-(6), cuyo punto de fusión está comprendido entre 154 y 155°C (recristalización en acetonitrilo).
10. 12 partes de esta 1-fenil-4-isocianato-5-cloropiridazona-(6) se disuelven en 50 partes de benceno y, después de añadir 3,6 partes de acetoxima, se hierve durante 10 minutos al reflujo y se deja enfriar el producto. Obtíense 10 partes de la O-(1-fenil-5-cloropiridazona-6-il-4-carbamoil)-acetoxima, cuyo P.F. está comprendido entre 148 y 149°C.

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

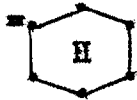




335264

- 4 -



4 ENE. 1967

$R_1$	$R_2$	$=C \begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix}$	P.F.
Fenilo	Cl	$=C \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	148 - 149°C
Fenilo	Cl		125 - 127°C
Fenilo	Cl		125°C
Fenilo	Br		159 - 160°C (Desc.)
Fenilo	Cl	$=CH-C_4H_9$	139 - 139,5°C
Fenilo	Br	$=C \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	157 - 158°C

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 sustancia activa.

5.

10.

Como agentes auxiliares utilizables 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.
- 5.

- 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 sustancias 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 sustancia activa, un emulgente o dispersante y eventualmente un disolvente, concentrados diluibles con agua. Los compuestos de suficiente basicidad pueden emplearse también en forma de sales en disolución acuosa, después de salificados con ácidos.
- 10.
- 15.

- Para obtener los productos en forma de polvo, las sustancias activas se mezclan o se muelen junto con una carga sólida.
- 20.

- Los siguientes ensayos comparativos demuestran la superioridad de las mezclas conforme a la presente invención, en comparación con las sustancias activas conocidas.
- 25.

Ejemplo 1:

- En la arena arcillosa introducida en macetas de plástico (8 cm de diámetro) colocadas en el invernadero se sembraron semillas de:
- 30.

335264 - 6 -

- 4 EN



- beta vulgaris (remolachas), zea mays (maíz), hordeum vulgare (cebada), pisum sativum (guisantes), sinapis arvensis (mostaza silvestre), stelleria media (pamplina de canarios), chenopodium album (cenizo), urtica urens (ortiga menor), poa annua (espiguilla anual).

5. La tierra así preparada se trató entonces con 2 kg/hectárea de O-(1-fenil-5-cloro-piridazona-6-il-4-carbamoil)-acetoxima (I) y, a título de comparación, con 2 kg/hectárea de 1-fenil-4-amino-5-cloro-piridazona-(6) (II) y O-(1-fenil-5-bromo-piridazona-6-il-4-carbamoil)-acetoxima (III), empleándose los compuestos en forma dispersada en 500 litros de agua por hectárea. Cuatro hasta cinco semanas después se mostró que el producto I y III habían producido un efecto herbicida más fuerte que el producto II. La acción herbicida respectiva se indica en la siguiente tabla:

		Sustancia activa		
		I	II	III
<u>Plantas útiles:</u>				
20.	Remolachas	0	0	0
	Maíz	0	10	0
	Cebada	0	20	10
	Guisantes	0	10	0-10
<u>Plantas inútiles:</u>				
25.	Mostaza silvestre	100	90	100
	Pamplina de canarios	90-100	80-90	90-100
	Cenizo	90-100	80-90	100
	Ortiga menor	100	90	100
	Espiguilla anual	100	80-90	100

0 = Sin efecto perjudicial

30. 100 = Destrucción total



Producen el mismo efecto biológico que el compuesto I mencionado en los ejemplos 1, 2, 3 y 4:

- 0-(1-p-flúorfenil-5-bromopiridazona-6-il-4-carbamoil)-acetoxima
5. 0-(1-ciclohexil-5-yodopiridazona-6-il-4-carbamoil)-benzofenonoxima
- 0-(1-ciclopentil-5-cloropiridazona-6-il-4-carbamoil)-acetofenonoxima
- 0-(1-ciclooctil-5-cloropiridazona-6-il-4-carbamoil)-metiletilcetoxima
10. 0-(1-ciclooctil-5-bromopiridazona-6-il-4-carbamoil)-ciclohexanonoxima
- 0-(1-p-metil-ciclohexil-5-bromopiridazona-6-il-4-carbamoil)-ciclooctanonoxima
15. 0-(1-p-clorofenil-5-flúorpiridazona-6-il-4-carbamoil)-acetaldoxima
- 0-(1-p-bromofenil-5-yodopiridazona-6-il-4-carbamoil)-benzaldoxima.

Ejemplo 2:

20. En el invernadero, las plantas beta vulgaris (remolachas), zea mays (maíz), hordeum vulgare (cebada), pisum sativum (guisantes), sinapis arvensis (mostaza silvestre), stellaris media (pamplina de canarios), chenopodium album (cenizo), urtica urens (ortiga menor),
25. pea annua (ospiguilla anual), se trataron, en el momento de tener una altura de crecimiento de entre 3 y 15 cm, con 2 kg/hectárea de 0-(1-fenil-5-cloro-piridazona-6-il-4-carbamoil)-acetoxima (I) y, comparativamente, con 2 kg/hectárea de 1-fenil-4-amino-5-cloropiridazona-(6) (II), y 0-(1-fenil-5-bromo-piridazona-6-il-4-
- 30.

335264 - 8 -



4 ENE. 1967

5. -carbamoil)-acetoxima (III), empleándose los compuestos dispersados en 500 l de agua por hectárea. Después de transcurrido un período de 3 a 4 semanas, se mostró que el producto I y III habían producido un efecto herbicida más marcado que el producto II. En la siguiente tabla se indican los resultados obtenidos:

		Sustancia activa		
		I	II	III
<u>Plantas útiles:</u>				
10.	Remolachas	0	0	20-30
	Maíz	0	10	0-10
	Cebada	0	20-30	10
	Guisantes	0-10	10-20	10
<u>Plantas inútiles:</u>				
15.	Mostaza silvestre	100	80-90	100
	Pamplina de canarios	100	80	100
	Cenizo	100	90	100
	Ortiga menor	100	90-100	100
	Espiguilla anual	90-100	70-80	100
20.	0 = Sin efecto perjudicial			
	100 = Destrucción total			

Ejemplo 3:

25. Sobre un terreno experimental en el que se había sembrado mostaza silvestre (*sinapis arvensis*), pamplina de canarios (*stellaria media*), cenizo (*chenopodium album*), ortiga menor (*urtica urens*), espiguilla anual (*poa annua*), se pulverizó, el mismo día de la siembra, el compuesto 0-(1-fenil-5-cloropiridazona-6-il-4-carbamoil)-acetoxima (I) y, comparativamente, el producto
30. 2-cloro-4,6-bis-(etil-amino)-s-triacina (II), en dosis

335264

- 9 -



5. de cada vez 5 kg/hectárea de sustancia activa dispersa da en 500 litros de agua por hectárea. Al cabo de 3 - 4 semanas, se mostró que el compuesto I había destruído completamente las malas hierbas de hojas anchas y de hojas estrechas, mientras que las plantas tratadas con el compuesto II no resultaron completamente muertas.

Ejemplo 4:

10. Sobre un terreno agrícola útil cubierto de moza  
taza silvestre (*sinaos arvensis*), pamplina de canarios  
(*stellaria media*), cenizo (*chenopodium album*), ortiga  
menor (*urtica urens*) y espiguilla anual (*pea annua*),  
se pulverizó, en el momento de haber alcanzado las ma-  
15. las hierbas una altura de entre 3 y 8 cm, el compuesto  
0-(1-fenil-5-cloropiridazona-5-il-4-carbamoil)-acetoxi  
ma (I) y, comparativamente, el producto 2-cloro-4,6-bis-  
-(etilamino)-s-triacina (II), ascendiendo la cantidad  
aplicada en cada caso a 5 kg/hectárea de sustancia acti  
va, dispersada en 500 l de agua por hectárea. Ocho días  
20. después, las malas hierbas de hojas anchas y de hojas es  
trechas tratadas con la sustancia activa I mostraron se  
ñales marcadas de destrucción, mientras que las plantas  
sobre las que se había pulverizado el compuesto II, ex  
perimentaron todavía crecimiento normal. Transcurrido  
25. un período de 3 semanas, casi todas las plantas resulta  
ron completamente destruídas.

N O T A

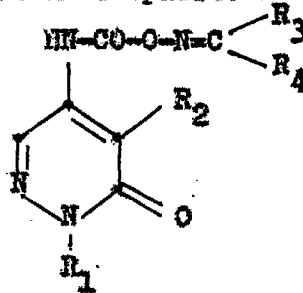
30. Descrita suficientemente la naturaleza del in-  
vento así como la manera de realizarlo en la práctica,  
debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente



335264

5. 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 presentadas en Alemania con fecha 7 de Enero de 1956, número: B 85.306, accogiéndose 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 sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UN HERBICIDA", caracterizándose por lo siguiente:
- 10.

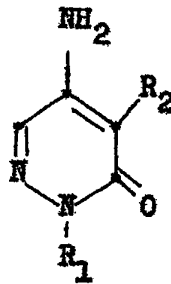
1.- Procedimiento para la obtención de un herbicida que contiene un compuesto de fórmula I



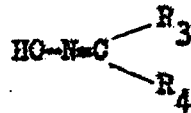
15. en la que R<sub>1</sub> significa un radical fenilo ó cicloalquilo, eventualmente sustituido por alquilo ó halógeno, R<sub>2</sub> es halógeno, R<sub>3</sub> es hidrógeno, el radical alquilo ó fenilo, R<sub>4</sub> representa un radical alquilo ó un radical fenilo eventualmente sustituido por halógeno y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, conjuntamente con el carbono al cual van unidos como sustituyentes, significan un radical cicloalquilo, caracterizado porque en una primera etapa se obtiene un compuesto de fórmula I mediante transformación de un compuesto de fórmula II
- 20.



335264



en la que  $R_1$  y  $R_2$  tiene los significados arriba indicados en su sal clorhídrica, reacción con fosgeno al isocianato y reacción del compuesto así obtenido con una oxima de fórmula III



5. en la que  $R_3$  y  $R_4$  tienen los significados arriba indicados y, a opción, en una segunda etapa, el compuesto de fórmula I se mezcla con un material de carga sólido ó líquido.

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

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

Madrid, 4 ENE. 1967

BAYISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ AGUIRRE Y CAJAL  
p. p. Firmados E. Fernández Ruiz