

335265

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 24 054

335265



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

" Procedimiento para la obtención de un  
herbicida".

.....

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

.....

Es conocido el empleo del compuesto N-(1-  
-fenil-5-cloro-piridazona-6-il-4)-N'-fenilúrea como  
sustancia activa herbicida (véase la patente alemana  
1.134 245).

5. También es de conocimiento general el hecho

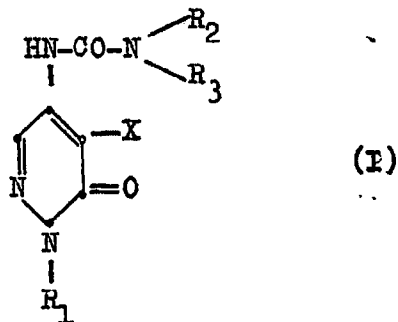
335265

- 2 -



- de que la 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triacina se 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, sin embargo, que son buenos herbicidas las piridazonas de fórmula general I



- en la que  $R_1$  significa un radical fenilo o cicloalquilo eventualmente sustituido por alquilo o halógeno o el radical trifluórmétilo, X representa cloro o bromo,
10.  $R_2$  es alquilo y  $R_3$  es alquilo, alcoxilo o alquinilo o  $R_2$  y  $R_3$  significan, cada uno, hidrógeno o, en el caso de representar X bromo,  $R_2$  tiene además el significado de hidrógeno y  $R_3$ , el de radical fenilo o
15. clorofenilo.

- Las piridazonas a emplear conforme a la presente invención se obtienen con facilidad por reacción de las correspondientes piridazonas sustituidas por el radical isocianato en posición 4, con
20. aminas.

A título de ejemplo, puede citarse la re-

335265

- 3 -

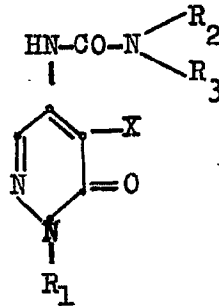


acción de la 1-ciclohexil-4-isocianato-5-cloro-piridazona-(6) con dimetilamina, la cual proporciona la N-(1-ciclohexil-5-cloropiridazona-6-il-4)-N'-dimetilúrea.

5. Como todos los demás compuestos a emplear conforme a la presente invención se preparan según procedimientos análogos, se describe a continuación más en detalle la producción de la N-(1-ciclohexil-5-cloropiridazona-6-il-4)-N'-dimetilúrea:

10. 70 partes (partes en peso) de 1-ciclohexil-4-amino-5-cloro-piridazona-(6) se suspenden en 1000 partes de clorobenceno, y, después de introducir cloruro de hidrógeno gaseoso, se hacen reaccionar con fosgeno, calentando al mismo tiempo a 130°C. Al cabo de dos horas se presenta una disolución clara, la cual
15. se concentra, en vacío, a 1/3 de su volumen inicial. Después de enfriar, se obtienen 65 partes de la 1-ciclohexil-4-isocianato-5-cloropiridazona-(6), cuyo punto de fusión está comprendido entre 121 y 123°C (recristalización en ciclohexano). 8 partes de este
20. isocianato se disuelven en 100 partes de benceno para introducir, a continuación, aproximadamente 5 partes de dimetilamina gaseosa, concentrar entonces la disolución clara sobre un baño de vapor y enfriar el producto. Obtienen 7 partes de N-(1-ciclohexil-5-cloro-
25. piridazona-6-il-4)-N'-dimetilúrea cristalizada (P.F. 150-151°C).

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



| R <sub>1</sub> | X   | R <sub>2</sub>                 | R <sub>3</sub>                 | P.F.        |
|----------------|-----|--------------------------------|--------------------------------|-------------|
|                | -Cl | -CH <sub>3</sub>               | -OCH <sub>3</sub>              | 161 - 162°C |
| "              | -Cl | -CH <sub>3</sub>               | -CH <sub>3</sub>               | 141 - 142°C |
| "              | -Cl | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 137 - 138°C |
| "              | -Cl | -CH <sub>3</sub>               |                                | 142 - 143°C |
|                | -Br | -CH <sub>3</sub>               | -CH <sub>3</sub>               | 142 a 143°C |
|                | -Cl | -CH <sub>3</sub>               | -CH <sub>3</sub>               | 150 a 151°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

5.



asegurada siempre la fina repartición de la sustancia activa.

- 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 que-roseno o aceite Diesel, como asimismo aceites de al-quitrán mineral y aceites de procedencia vegetal o animal, además de hidrocarburos cíclicos tales como tetrahidronaftalina o naftalinas alquiladas.

- 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.

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

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

335265



Ejemplo 1:

En la arena arcillosa introducida en macetas de plástico de 8 cm de diámetro, colocadas en un invernadero, se sembraron semillas de beta vulgaris (remolachas), zea mays (maíz), pisum sativum (guisantes), urtica urens (ortiga menor), sinapis arvensis (mostaza silvestre), chenopodium album (cenizo), stellaria media (pamplina de canarios) y poa annua (espiguilla anual).

- 5.
10. A continuación, la tierra así preparada se trató con 4 kg/hectárea de N-(1-ciclohexil-5-cloropiridazona-6-il-4)-N'-dimetilúrea (I) y comparativamente, con 4 kg/hectárea de N-(1-fenil-5-cloropiridazona-6-il-4)-N'-fenilúrea (II), empleándose estos productos
15. en forma dispersada en 500 litros de agua por hectárea. Dos a tres semanas después, se mostró que I había producido un efecto herbicida más fuerte sobre urtica urens (ortiga menor), sinapis arvensis (mostaza silvestre), chenopodium album (cenizo), stellaria media
20. (pamplina de canarios) y poa annua (espiguilla anual) que el compuesto II. Las plantas útiles no habían sido dañadas por ninguna de las dos sustancias activas. Cinco semanas después, las malas hierbas resultaron completamente destruídas, mientras que beta vulgaris (re-
25. molachas), zea mays (maíz) y pisum sativum (guisantes) seguían creciendo sin daño alguno.

Ejemplo 2:

- En el invernadero, las plantas beta vulgaris (remolachas), hordeum vulgare (cebada), triticum vulgare (trigo), sinapis arvensis (mostaza silvestre),
- 30.

335265-7-



- chenopodium album (cenizo), urtica urens (ortiga menor) y poa annua (espiguilla anual) se trataron, en el momento de haber alcanzado una altura de crecimiento de entre 3 y 15 cm, con 4 kg/hectárea de N-(1-ciclohexil-5-cloropiridazona-6-il-4)-N'-dimetilúrea (I) y comparativamente, con 4 kg/hectárea de N-(1-fenil-5-cloropiridazona-6-il-4)-N'-fenilúrea (II), aplicándose ambos compuestos en forma dispersada en 500 litros de agua por hectárea. Transcurrido un período de 3 semanas, se pudo constatar que, en comparación con el producto II, el compuesto activo I había producido un efecto herbicida más fuerte sobre las malas hierbas y que, además, es más compatible con beta vulgaris (remolachas), hordeum vulgare (cebada), triticum vulgare (trigo). En la siguiente tabla se indican los resultados obtenidos en este experimento:

|                        |                   | Sustancia activa |       |
|------------------------|-------------------|------------------|-------|
|                        |                   | I                | II    |
| <u>Plantas útiles:</u> |                   |                  |       |
| 20.                    | Remolachas        | 0                | 10-20 |
|                        | Cebada            | 0                | 10-20 |
|                        | Trigo             | 10               | 20    |
| <u>Malas hierbas:</u>  |                   |                  |       |
|                        | Mostaza silvestre | 90-100           | 80    |
| 25.                    | Cenizo            | 90               | 70    |
|                        | Ortiga menor      | 100              | 80    |
|                        | Espiguilla anual  | 90               | 70-80 |

0 = Sin efecto perjudicial

100 = Destrucción total

335265<sup>8</sup> -



Ejemplo 3:

- Un terreno agrícola útil en el que se había sembrado mostaza silvestre (*sinapis arvensis*), cenizo (*chenopodium album*), ortiga menor (*urtica urens*) y espiguilla anual (*poa annua*) se trató, inmediatamente después de la siembra, con N-(1-ciclohexil-5-cloropiridazona-6-il-4)-N'-dimetil-úrea (I) y, a título de comparación, con 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triacina (II), en dosis de cada vez 5 kg/hectárea de sustancia activa dispersada en 500 litros de agua por hectárea. Después de brotadas las plantas, se pudo constatar que las malas hierbas de hojas anchas y de hojas estrechas tratadas con el compuesto I habían sido más fuertemente dañadas que las tratadas con el producto II. Cuatro semanas después, casi todas las plantas resultaron completamente destruidas.
- 5.
- 10.
- 15.

Ejemplo 4:

- Sobre un terreno agrícola útil cubierto de mostaza silvestre (*sinapis arvensis*), cenizo (*chenopodium album*), ortiga menor (*urtica urens*), espiguilla anual (*poa annua*) se pulverizó, en el momento de haber alcanzado las plantas una altura de crecimiento de entre 3 y 9 cm, el compuesto N-(1-ciclohexil-5-cloropiridazona-6-il-4)-N'-dimetilúrea (I) y, comparativamente, el producto 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triacina (II), ascendiendo las cantidades en ambos casos aplicadas a 5 kg/hectárea de sustancia activa dispersada en 500 litros de agua por hectárea. Algunos días después, ya se pudo constatar que las plantas tratadas con el compuesto I habían sufrido daños más
- 20.
- 25.
- 30.

335265<sup>9</sup> -



fuertes que las tratadas con II. Al cabo de 3 semanas, casi todas las plantas resultaron completamente muertas.

- Producen el mismo efecto biológico que el
5. compuesto I mencionado en los ejemplos 1, 2, 3 y 4:  
N-(1-ciclohexil-5-bromopiridazona-6-il-4)-N'-dimetilurea  
N-(1-ciclopentil-5-cloropiridazona-6-il-4)-N'-dimetilurea  
N-(1-ciclooctil-5-cloropiridazona-6-il-4)-urea
10. N-(1-p-metil-ciclohexil-5-cloropiridazona-6-il-4)-urea  
N-(1-p-clorofenil-5-bromopiridazona-6-il-4)-N'-metil-N'-butin-(1)-il-(3)-urea  
N-(1-p-bromofenil-5-bromopiridazona-6-il-4)-urea  
N-(1-m-metilfenil-5-cloropiridazona-6-il-4)-N'-metil-
15. N'-metoxiurea  
N-(1-fenil-5-bromopiridazona-6-il-4)-N'-fenilurea  
N-(1-p-trifluórmetilfenil-5-bromopiridazona-6-il-4)-N'-m,p-diclorofenil-urea  
N-(1-fenil-5-bromopiridazona-6-il-4)-N'-p-clorofenil-
20. 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 7 de enero de 1966, número: B 85 307, acogíendose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los
- 25.
- 30.

335265

- 10 -



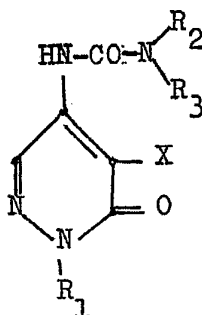
335265

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 obtención de un herbicida", caracterizándose por lo siguiente:

5.

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

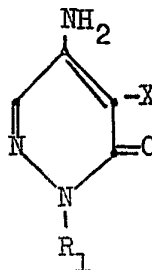
10.



15.

en la que  $R_1$  significa un radical fenilo ó cicloalquilo eventualmente sustituido por alquilo ó halógeno ó el radical trifluorometilo, X representa cloro o bromo,  $R_2$  es alquilo y  $R_3$  es alquilo, alcoxilo ó alquilo o  $R_2$  y  $R_3$  significan, cada uno, hidrógeno, ó en el caso de representar X bromo,  $R_2$  tiene además el significado de hidrógeno y  $R_3$  el de radical fenilo ó clorofenilo, caracterizado porque, en una primera etapa el derivado piridazónico de fórmula I se obtiene transformando un derivado piridazónico de fórmula II

25.



30.

335265

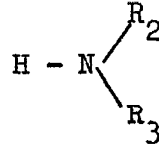
- 11 -



335265

4 ENE. 1967

5. en la que X y R<sub>1</sub> tienen los significados arriba indicados, en la correspondiente sal clorhídrica reaccionando ésta con fosgeno al isocianato y reaccionando ulteriormente el compuesto así obtenido con una amina de fórmula III



10. en la que R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> tienen los significados arriba indicados y, a opción, en una segunda etapa, el derivado piridazónico de la fórmula I se mezcla con un material de carga sólido ó líquido.

15. 2ª.- 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

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT.