

377366

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE C-07 A-01
SUBCLASE D N

Le A 12 104-Sp.

377366

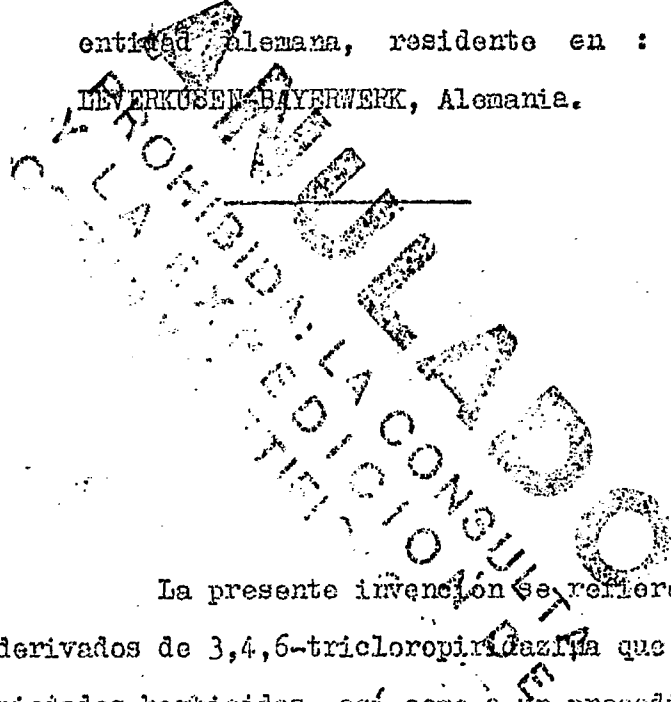
*Memoria Descriptiva*

sobre:



PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE  
3,4,6-TRICLOROPYRIDAZINA.

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en :  
LEVERKUSEN-BAYERWERK, Alemania.



La presente invención se refiere a nuevos derivados de 3,4,6-tricloropyridazina que tienen propiedades herbicidas, así como a un procedimiento para su obtención.

5. Ya es sabido que la 3,6-dicloro-4-hidroxi-pirid

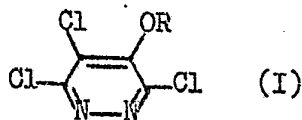
**POOR  
QUALITY**



dazina o sus sales se pueden emplear como herbicidas (véase DAS 1 182 469).

Se ha descubierto ahora que los nuevos derivados de 3,4,6-tricloropiridazina de fórmula

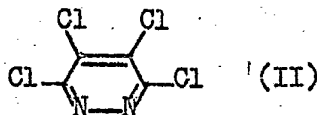
5.



en la que R significa hidrógeno, metilo o etilo, tienen fuertes propiedades herbicidas.

10.

También se ha descubierto que los derivados de 3,4,6-tricloropiridazina de fórmula (I) se obtienen si la tetracloropiridazina de fórmula



15.

se hace reaccionar en presencia de aceptores de ácido con compuestos de fórmula



en la que R tiene el significado arriba indicado.

20.

Sorprendentemente muestran los derivados de 3,4,6-tricloropiridazina de la presente invención un efecto herbicida más elevado y más selectivo que la 3,6-dicloro-4-hidroxi-piridazina conocida por el actual estado de la técnica y que es la sustancia activa

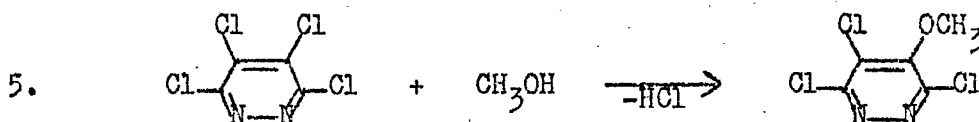
25.

químicamente más parecida con el mismo tipo de actividad. Las sustancias activas de la presente invención representan por lo tanto un enriquecimiento de la técnica.

377366



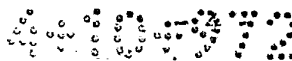
Empleando tetracloropiridazina y metanol como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas:



La tetracloropiridazina, empleada como producto de partida, ya es conocida (véase Ang. Chem. 70, 5 - 13 (1958)).

10. Como diluyentes entran en consideración todos los disolventes orgánicos que no reaccionen por sí mismos con los compuestos de halógeno activos, por ejemplo, los hidrocarburos, tales como el benceno, el xileno y la bencina, los hidrocarburos clorados, tales como el cloruro metilénico, el cloroformo y el clorobenceno, los éteres, tales como el dietiléter y el dioxano, los ésteres carboxílicos, tales como el acetato de etilo, las cetonas, tales como la acetona y la dietilcetona. La reacción se puede realizar también con un exceso del alcohol componente de
15. la reacción, que actúa también como disolvente. La reacción se puede realizar asimismo en presencia de agua.
- 20.

- Como aceptores de ácido se pueden utilizar todos los agentes aceptores de ácido usuales. Entre estos se encuentran preferentemente los hidróxidos y carbonatos alcalinos y alcalino-térreos, los alcoholatos de metal, tales como el metilato sódico, y las aminas terciarias, tal
- 25.



377366



como la piridina. Especialmente adecuados son el hidróxido sódico y potásico.

5. Las temperaturas de reacción pueden variar entre un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 0 y 100°C, preferentemente entre 40 y 60°C.

Las reacciones se desarrollan normalmente bajo presión normal con velocidad suficiente pero también se puede trabajar en recipientes cerrados a presión más elevada.

10. En la realización del procedimiento de la presente invención se emplean preferentemente cantidades equimolares de los componentes, pero no perjudica un exceso del componente de reacción (III), que contiene los grupos hidroxilo, mientras se evite un exceso en aceptores de ácido.

15. Las mezclas de reacción se elaboran en la forma usual.

20. Las sustancias activas muestran una fuerte potencia herbicida y por esta razón se pueden emplear para la destrucción de las malezas, Bajo malezas se entienden, en el más amplio sentido, aquellas plantas que crecen en lugares donde son indeseadas. El que las sustancias activas según la presente invención actúen como agentes herbicidas totales o selectivos depende esencialmente del nivel de la cantidad aplicada.

25. Las sustancias se emplean preferentemente como herbicidas selectivos. Muestran una buena selectividad al aplicarlas antes y después de brotar las plantas de cultivo en los cereales, especialmente el maíz, así como en el algodón y las zanahorias.

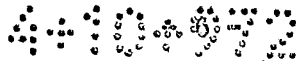
30. Las sustancias de la presente invención se pueden aplicar, por ejemplo, contra las siguientes plantas: Di-

377366



- cotiledóneas, tales como mostaza (Sinapis), berro (Lepidium), amor de hortelano (Galium), álsine (Stellaria), camomila (Matricaria), galinsoga (Galinsoga), pata de ganso (Chenopodium), ortiga (Urtica), zuzón (Senecio), algodón (Gossypium), remolachas (Beta), zanahorias (Daucus), habas, judías (Phaseolus), patatas (Solanum), café (Coffea); monocotiledóneas, tales como fleo (Phleum), poa (Poa), festuca (Festuca), eleusina (Eleusine), almorejo (Setaria), cizaña (Lolium), bromo (Bromus), mijo (Echinochloa), maíz (Zea), arroz (Oryza), avena (Avena), cebada (Hordeum), trigo (Triticum), mijo (Panicum), caña de azúcar (Saccharum).
- 5.
- 10.

- Las sustancias activas según el invento pueden ser transformadas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas en la forma usual, por ejemplo, mezclándose las sustancias activas con diluyentes, es decir, con disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes tensioactivos, es decir, emulsivos y/o agentes dispersantes. En el caso de la utilización del agua como diluyente, pueden emplearse por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos esencialmente entran en consideración: los hidrocarburos aromáticos, tales como el xilol y el benzol; los hidrocarburos aromáticos clorados, tales como los clorobenzoles; las parafinas, tales como las fracciones de petróleo; los alcoholes, tales como el metanol y el butanol; los disolventes fuértermente polares, tales como la dimetilformamida y el sulfóxido de dimetilo, así como el agua; entran en consideración, como sustancias sólidas de vehículo:
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



377366



- los polvos minerales naturales, tales como las caolinas, las arcillas, el talco y la creta, y los polvos minerales sintéticos; tales como el ácido silícico altamente disperso y los silicatos; como emulsivos; los emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como los ésteres de polioxietileno y los ácidos grasos, los éteres de polioxietileno y los alcoholes grasos, por ejemplo los éteres alquilaril-poliglicólicos, los sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes dispersantes: por ejemplo la lignina, las lejías de desecho de sulfito y la celulosa metilica.
- 5.
- 10.

Las sustancias activas de la presente invención, pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

- Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, como formulaciones o como formas de aplicación preparadas de las formulaciones en estado listo para el uso, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. La aplicación procede en la forma usual, por ejemplo, por riego, pulverización, vaporización, espolvoreo, dispersión o distribución.
- 15.
- 20.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas tanto antes, como después del brote de las plantas, es decir, según el procedimiento de pre-germinación, así como también según el procedimiento de post-germinación.

- Las cantidades de aplicación de la sustancia activa pueden variar dentro de límites amplios y principalmente dependen también de la clase de efecto deseado.
- 25.

- Por lo general, las cantidades de aplicación están entre 0,25 kg y 15 kg/ha, preferiblemente entre
- 30.

0,5 kg y 10 kg/ha.

377366



Ejemplo A

Ensayo de pre-germinación.

Disolvente: 5 partes en peso de acetona

5. Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poglicólico.

10. Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

15. Las semillas de las plantas de ensayo son sembradas en un suelo normal y al cabo de 24 horas se riega el sembrado con la preparación de sustancia activa, manteniéndose convenientemente constante la cantidad de agua por unidad de superficie. La concentración de la sustancia activa en la preparación no tiene importancia, decisiva es tan solo la cantidad de aplicación de la sustancia activa por unidad de superficie. Al cabo de tres semanas, se determina el grado de daños que sufrieron las plantas y se clasifica con los índices 0 a 5, significando:

20. 0 ningún efecto
- 1 leves daños o retraso del crecimiento
- 2 daños marcados o inhibición del crecimiento
25. 3 daños graves y un desarrollo defectuoso o que tan solo brotaron un 50% de las plantas
- 4 las plantas, después de la germinación, parcialmente destruidas o que tan solo brotaron un 25% de las plantas
30. 5 las plantas totalmente destruidas o que no brotaron.

Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados se desprenden de la siguiente tabla:

377366

T A B L A I

Ensayo de pre-germinación

Chenopodium

Ichino-chloa

Sinapis

Cantidad de aplicación de sustancia activa

Sustancia activa

<chem>Oc1cc(Cl)c(Cl)nn1</chem>	5	5	5	5	5
	2,5	5	4-5	5	5
	1,25	4-5	4	4	4
conocido	5	5	5	5	5
<chem>Oc1cc(Cl)c(Cl)nn1</chem>	2,5	5	4-5	5	5
	1,25	4-5	4	5	5
<chem>COc1cc(Cl)c(Cl)nn1</chem>	5	5	5	5	5
	2,5	5	4-5	5	5
	1,25	5	4	5	5
<chem>OC(=O)c1cc(Cl)c(Cl)nn1</chem>	5	5	5	5	5
	2,5	5	4-5	5	5
	1,25	5	3-4	4-5	4-5

11 MAR

377366

Stellaria Lolium Galin-soga Matri-caria Algodón Trigo Maíz

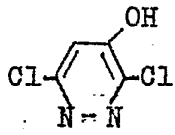
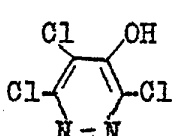
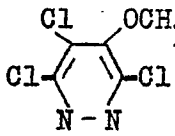
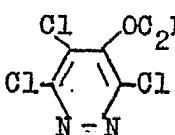
5	4	4-5	5	1	4	4-5
5	3	4	5	0	4	4
4	2	3	5	0	3	3
5	4-5	5	5	2	5	4
5	4	4-5	5	0	4-5	4
5	3	4	5	0	4	3
5	5	5	5	3	4-5	2
5	5	5	5	2	4	0
5	4	5	5	1	4	0
5	5	5	5	2-3	5	0
5	5	5	5	1	5	0
5	4-5	5	5	0	4-5	0

Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados se desprenden de la siguiente tabla:

**377366**

T A B L A I

Ensayo de pre-germinación

Sustancia activa	Cantidad de aplicación de sustancia activa	Sinapis	Echinochloa	Chenopodium	Steri
 <p>conocido</p>	5	5	5	5	
	2,5	5	4-5	5	
	1,25	4-5	4	4	
	5	5	5	5	
	2,5	5	4-5	5	
	1,25	4-5	4	5	
	5	5	5	5	
	2,5	5	4-5	5	
	1,25	5	4	5	
	5	5	5	5	
	2,5	5	4-5	5	
	1,25	5	3-4	4-5	

11 MAR



377366

Stella-      Lolium      Galin-      Matri-      Algodón      Trigo      Maiz  
ria                    soga      caria

---

5	4	4-5	5	1	4	4-5
5	3	4	5	0	4	4
4	2	3	5	0	3	3
5	4-5	5	5	2	5	4
5	4	4-5	5	0	4-5	4
5	3	4	5	0	4	3
5	5	5	5	3	4-5	2
5	5	5	5	2	4	0
5	4	5	5	1	4	0
5	5	5	5	2-3	5	0
5	5	5	5	1	5	0
5	4-5	5	5	0	4-5	0

377366



Ejemplo B

Ensayo de post-germinación

Disolvente: 5 partes por peso de acetona

emulsivo: 1 parte por peso de alquilaril-poliglicoléter.

5. Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte por peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10. La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de ensayo que tienen una altura de unos 5 a 15 cm, hasta su estado justamente húmedo de rocío. Al cabo de tres semanas, se determina el grado de daños en las plantas y se clasifica con los índices 0 a 5, significando:

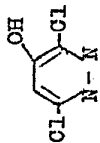
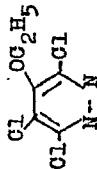
15. 0 ningún efecto  
1 manchas aisladas de leve quemadura  
2 daños marcados en las hojas  
3 hojas aisladas y partes de tallo parcialmente muertas  
20. 4 planta parcialmente destruída  
5 planta totalmente muerta.

Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas y los resultados se desprenden de la siguiente tabla:

377366

T A B L A II

Ensayo de post-germinación

Sustancia activa	Cantidad de aplicación de sustancia activa	Sina-pis	Lehino chloa	Cheero-podium	Galinsoga	Stellaria	Urtica	Matri-caña	Algodón	Zanahorias
 conocido	5	5	5	5	4	5	5	4	4	5
	2,5	4-5	4	5	4	4	4	3	5	4
	1,25	4	2-3	4	3	4	3	2	2	3
	5	5	5	5	4	5	5	5	3-4	1-2
	2,5	5	4	5	4	4-5	4-5	4-5	3	0
	1,25	4	2	4	3	4	3	4	3	0

377366

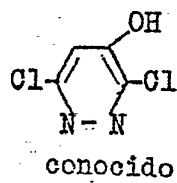


377366

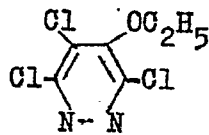
T A B L A II

Ensayo de post-germinación

Sustancia activa	Cantidad de aplicación de sustancia activa	Sinapis	Echinochloa	Chenopodium
------------------	--	---------	-------------	-------------



5	5	5	5
2,5	4-5	4	5
1,25	4	2-3	4



5	5	5	5
2,5	5	4	5
1,25	4	2	4

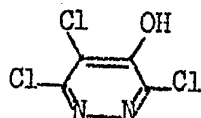
377366



Galinsoga	Stella- ria	Urtica	Matri- caria	Algodón	Zanahorias
-----------	----------------	--------	-----------------	---------	------------

4	5	5	4	4	5
4	4	4	3	3	4
3	4	3	2	2	3
4	5	5	5	3-4	1-2
4	4-5	4-5	4-5	3	0
3	4	3	4	3	0

Ejemplo 1

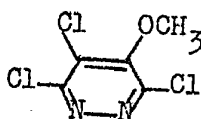


5. 44 g de tetracloropiridazina se disuelven en 100 cc de dioxano y se mezcla con una solución de 8 g de hidróxido sódico en 100 g de agua. Se agita durante 2-3 horas a 60-70°C, se diluye con agua, se acidifica con ácido clorhídrico diluido y el precipitado se separa por succión. La
10. 3,4,6-tricloro-5-hidroxipiridazina se recristaliza en acetonitrilo.

Rendimiento: 31 g

P.f. 245 - 247°C.

Ejemplo 2



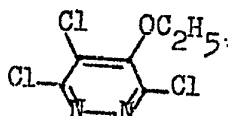
15.

20. En la mezcla de 1310 g de tetracloropiridazina y 3 litros de metanol se gotea una solución de 240 g de hidróxido sódico en 1,5 litros de agua. Se agita durante 4 horas a 50 - 60°C, se diluye con agua y el precipitado se separa por succión. La 3,4,6-tricloro-5-metoxi-piridazina secada se recristaliza en bencina de lavado.

Rendimiento: 1020 g

P.f. 45 - 47°C.

Ejemplo 3



25.

La realización es como en el ejemplo 1, pero en lugar de metanol se emplea etanol.

30.

P.f. 43 - 45°C.



- N O T A -

5. 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, con fecha 12 de marzo de 1969, bajo el número P 19 12 472.2, 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 OBTENCION DE DERIVADOS DE 3,4,6-TRICLOROPIRIDAZINA; caracterizándose por lo siguiente:

10.

15.

1ª.- Procedimiento para la obtención de derivados de 3,4,6-tricloropiridazina de fórmula:



en la que R significa hidrógeno, metilo o etilo, caracterizado porque se hace reaccionar tetracloropiridazina de fórmula:



en presencia de aceptores de ácido con compuestos de



fórmula:

**377366**

R - OH

(III)

en la que R tiene el significado anteriormente indicado.

- 2ª.- Procedimiento para la obtención de derivados de 3,4,6-tricloropiridazina; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 5.

Esta Memoria consta de trece hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 11 MAR. 1970

FABRIK F. BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

L. GOMEZ ACEBO Y MODER  
Firmado F. Hernández Rúa