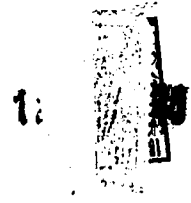


4-10-57

PATENTES DE INVENCION

O.S. 26 038

S:		
Cl.:	e-07	A-01
Subcl.:	D	M



*Memoria Descriptiva* **377406**

sobre:

Procedimiento para la obtención de composiciones herbicidas.

-----

*Solicitante* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en  
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

-----

La presente invención se refiere a nuevos y valiosos derivados de la piridazona que tienen un buen efecto herbicida y a los herbicidas que contienen estos compuestos.

5. Ya es sabido que la 1-fenil-4-amino-5-cloro-

**POOR  
QUALITY**

377406

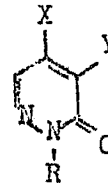
-2-



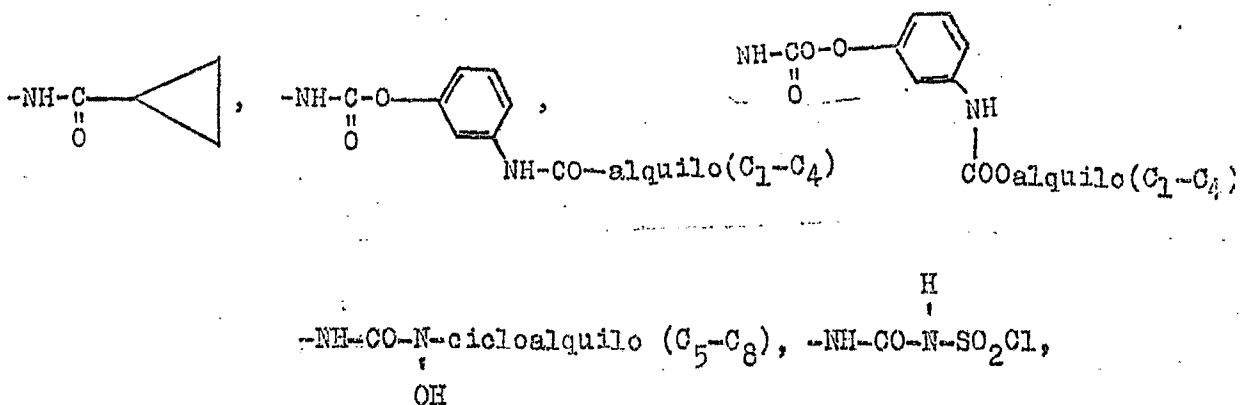
-piridazona-6 se puede emplear para combatir las plantas indeseadas. Su efecto, sin embargo, no satisface plenamente.

Se ha descubierto que los derivados de

5. piridazona de fórmula:



en la que R significa un radical fenilo o aralquilo (bencilo) en caso dado sustituido por halógeno (fluor, cloro, bromo), alquilo (metilo), alcoxi (metoxi, etoxi), haloalquilo (trifluormetilo), un radical ciclohexilo, en caso dado sustituido por halógeno (cloro, bromo) o alquilo (metilo), Y significa hidrógeno, halógeno (cloro, bromo, yodo, fluor), alcoxi (metoxi) o mercaptoalquilo (tiometilo), X significa los grupos:



15. y cuando Y significa hidrógeno o R significa aralquilo, X significa adicionalmente el grupo amino o acetilamino, tienen un buen efecto herbicida. El buen efecto se evidencia ante todo contra las clases de hierbas indeseadas.



- Las nuevas piridazonas se pueden obtener en forma sencilla mediante reacción de 4-isocianatopiridazonas con m-acilaminofenoles o hidroxilaminas o 4-aminopiridazonas con clorosulfonilisocianato o cloruro de ciclopropancarboxilo o 4,5-dihalopiridazonas con amoniaco o 4-amino-5-cloropiridazonas con hidrógeno.
5. Otro procedimiento para su obtención es la reacción de una 4-isocianatopiridazona, por ejemplo, la 1-fenil-4-isocianato-5-cloro-piridazona-6 con un m-acilaminofenol, por ejemplo, el m-acetilaminofenol.
10. Mediante reacción de los dos compuestos arriba mencionados se obtiene el derivado de piridazona indicado en la lista dada a continuación con un punto de fusión de 145 a 149°C.
15. Las sustancias activas se pueden obtener, además, por reacción de una 4-isocianatopiridazona, por ejemplo, de la 1-fenil-4-isocianato-5-cloropiridazona-6 con un m-carbamoiloxi-fenol, por ejemplo, con el m-carboetoxi-aminofenol. Mediante reacción de los
20. dos compuestos arriba mencionados se obtiene el derivado de piridazona indicado en la lista dada a continuación con un punto de fusión de 138 a 142°C.
- A continuación se describe con más detalle la obtención de 1-ciclohexil-4-amino-piridazona-(6):
25. 100 partes de 1-ciclohexil-4-amino-5-cloropiridazona-(6) (Publicación de solicitud de patente alemana DAS 1 105 232) se suspenden en 1000 partes de metanol y se mezcla con 100 partes de solución acuosa al 25% de amoniaco. Bajo adición de 200 partes de níquel
30. Raney se trata la mezcla con hidrógeno, en un autoclave



377406

con agitación, a 130°C y una presión de 200 atmósferas. Después de 6 horas se retira la presión, se separa por filtración del níquel y el filtrado se concentra por evaporación. Se obtienen 80 partes (= 94,4% de la teoría) de 1-ciclohexil-4-amino-piridazona-(6), P.f. 195 - 197°C (recristalizado en acetonitrilo).

5.

De los compuestos según la presente invención sean mencionados, por ejemplo, los siguientes:

R	X	Y	P.f.
	-NH'CO'N-	-Br	152 hasta 153°C
"	-NH'CO'O-	-Br	186 hasta 188°C
"	-NH'CO'O-	-Cl	138 hasta 142°C
"	-NH'CO-	-Br	159 hasta 161°C
"	-NH'CO'NH'SO2Cl	-Cl	a partir de 110° (descomp.)
-CH2-	-NH2	-Br	217 hasta 219°C
	-NH2	-H	195 hasta 197°C
R	X	Y	
	-NH-CO-O-	Br	131 hasta 136°C
	-NH-CO-O-	Cl	145 hasta 149°C

377406



-5-

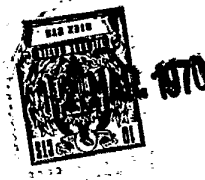
Los agentes de la presente invención se pueden emplear como soluciones, emulsiones, suspensiones o agentes de espolvoreo. Las formas de aplicación dependen totalmente de las finalidades de empleo; en todos los casos deben garantizar una fina distribución de la sustancia activa.

- 5.
- Para la preparación de soluciones directamente pulverizables, entra en consideración la disolución en agua. Pero también se pueden emplear como líquidos pulverizables los hidrocarburos con puntos de ebullición superiores a los 150°C, por ejemplo el tetrahidronaftaleno o los naftalenos alquilados, o los líquidos orgánicos con puntos de ebullición superiores a los 150°C y uno o varios grupos funcionales, por ejemplo, el grupo ceto, el grupo éter, el grupo éster o el grupo amida, en cuyo caso este grupo puede ser sustituyente en una cadena hidrocarbonada o componente de un anillo heterocíclico.
- 10.
- 15.

- Las formas de aplicación acuosas se pueden preparar a partir de concentrados emulsionables, pastas o polvos humectables (polvos pulverizables), mediante adición de agua. Para la preparación de emulsiones se pueden homogeneizar las sustancias como tales o disueltas en un disolvente, mediante agentes de humectación o de dispersión, por ejemplo, productos de adición de óxido de polietileno en agua o disolventes orgánicos. Pero también se pueden preparar con la sustancia activa, agentes de emulsión o dispersión y eventualmente disolvente, concentrados que sean adecuados para ser diluidos con agua.
- 20.
- 25.
- 30.

377406

-6-



Los agentes de espolvoreo se pueden preparar mezclando o molturando conjuntamente la sustancia activa con un material de carga sólido, por ejemplo, tierra de infusorios, talco, arcilla o abonos.

5. Ejemplo 1 -

Se llenaron recipientes de ensayo con tierra de arena arcillosa y se sembraron las semillas de trigo (*Triticum vulgare*), maíz (*Zea mays*), remolacha (*Beta vulgaris*), mostaza silvestre (*Sinapia arvensis*), hierba pajarera (*Stellaria media*), ortiga (*Urtica urens*), espiguilla anual (*Poa annua*) alopecuro (*Alopecurus myosuroides*), mijo (*Echinochloa crus-galli*) y a continuación se trató el suelo con 2 kg/ha de las sustancias activas N-(1-fenil-5-bromo-piridazon-6-il-4-N'-hidroxi)-N'-ciclohexilúrea I, 1-fenil-4-( $\beta$ -carboxi-metoxi-propionil)-amino-5-bromo-piridazona-(6) II, 1-bencil-4-amino-5-bromo-piridazon-(6) III, 1-fenil-4-ciclopropionilamino-5-bromo-piridazona-(6) IV y como comparación con 1-fenil-4-amino-5-cloro-piridazona-(6) V, cada vez en dispersión en 500 litros de agua por hectárea.

Después de 4 hasta 5 semanas se observó que las sustancias activas I, II, III y IV tenían un efecto herbicida más fuerte que la sustancia activa V.

25. El resultado de los ensayos se desprende de la tabla dada a continuación:

377406

-7-



	<u>Sustancia activa</u>				
	I	II	III	IV	V
Trigo	10	10	0-10	10	20
Maíz	0	0	0	0-10	10
5. Remolacha	0	0	0-10	0	0
Mostaza silvestre	90-100	90-100	90-100	90-100	90
Hierba pajarera	90-100	90-100	90-100	90-100	80-90
Ortiga	90-100	90-100	90	90-100	90
Espiguilla anual	90-100	80	80	90	70-80
10. Alopecuro	80	70-80	70	80	50-60
Mijo	80	70-80	70	80	30-40

0 = ningún efecto

100 = efecto total

Ejemplo 2 -

15. Las plantas trigo (*Triticum vulgare*), maíz (*Zea mays*), remolacha (*Beta vulgaris*), mostaza silvestre (*Sinapis arvensis*), hierba pajarera (*Stellaria media*), ortiga (*Urtica urens*), espiguilla anual (*Poa annua*), alopecuro (*Alopecurus myosuroides*), mijo (*Echinochloa crus-galli*), se trataron, a una altura de crecimiento de 3 hasta 15 cm, con 2 kg/ha de las sustancias activas N-(1-fenil-5-bromopiridazon-6-il-4-N'-hidroxi)-N'-ciclohexilúrea I, 1-fenil-4-( $\beta$ -carboximetoxipropionil)-amino-5-bromo-piridazona-(6) II, 1-bencil-4-amino-5-bromo-piridazona-(6) III, 1-fenil-4-ciclopropionil-amino-5-bromo-piridazona-(6) IV, N-(1-fenil-5-bromo-piridazon-6)-il-4-carbamato de m-acetilamino-fenilo V, 1-ciclohexil-4-aminopiridazona-(6) VI, N-4-(1-fenil-5-cloro-piridazon-6-il)-N'-clorosulfonil-
- 20.
- 25.

377406

-8-



-área VII y como comparación con 1-fenil-4-amino-5-cloro-  
-piridazona-6 VIII, cada vez en dispersión en 500 li-  
tros de agua por hectárea.

Después de 3 hasta 4 semanas se observó  
5. que los compuestos I, II, III, IV, V, VI, VII tenían  
un efecto herbicida más fuerte que la sustancia activa  
VIII.

Sustancia activa

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Trigo	10	20	10	10-20	10-20	10	10-20	20
Maíz	0	0-10	0-10	0	10	0-10	10	10
Remolacha	10	0	10	0	0	10-20	10-20	0
Mestaza silvestre	90	90	90-100	90	90-100	90	90	80
Hierba pajarera	90	90	90-100	90	90-100	90	80	70-80
Ortiga	90	90	90-100	90-100	90-100	90	90	80-90
Espiguilla anual	80	70	80-90	70-80	90-100	70-80	70-80	60-70
Alopecuro	80	70	80	70	70-80	70	70	60
Mijo	70-80	70	100	70	80	70-80	60-70	40

0 = ningún efecto

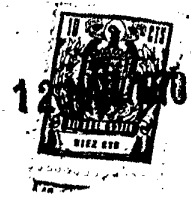
100 = efecto total

De igual eficacia biológica que las sus-  
tancias activas de los ejemplos 1 y 2, con excepción  
10. de la 1-fenil-4-amino-6-cloro-piridazona 6, son las  
sustancias activas siguientes:

N-(1-fenil-5-cloro-piridazon-6)-il-4-carbamato de  
m-acetilamino-fenilo

15. N-(1-fenil-5-cloropiridazon-6)-il-4-carbamato de  
m-carboetoxiamino-fenilo

N-(1-fenil-5-bromopiridazon-6)-il-4-carbamato de  
m-carbometoxiamino-fenilo



-9- 377406

Ejemplo 3 -

Las plantas *Triticum vulgare*, *Zea mays*,

*Beta vulgaris*, *Sinapis arvensis*, *Stellaria media*,

*Urtica urens*, *Poa annua*, *Alopecurus myosuroides* y

5. *Echinochloa crus-galli*, se trataron, a una altura de crecimiento de 3 - 14 cm, cada vez con 2 kg/ha de las sustancias activas N-(1-fenil-5-cloro-piridazon-6)-il-4-carbamato de m-acetilamino-fenilo A, N-(1-fenil-5-bromopiridazon-6)-il-4-carbamato de m-carbometoxiamino-fenilo B y N-(1-fenil-5-cloropiridazon-6)-il-4-carbamato de m-carboetoxiamino-fenilo C, cada vez en dispersión en 500 litros de agua por hectárea. Después de 3-4 semanas se obtuvo el resultado mencionado a continuación en %.

Sustancia activa

	A	B	C
<i>Triticum vulgare</i>	5	5	10
<i>Zea mays</i>	0	0	5
<i>Beta vulgaris</i>	0	0	0
<i>Sinapis arvensis</i>	85	90	85
<i>Stellaria media</i>	90	95	90
<i>Urtica urens</i>	85	90	85
<i>Poa annua</i>	75	80	75
<i>Alopecurus myosuroides</i>	65	65	60
<i>Echinochloa crus-galli</i>	55	60	55

0 = ningún efecto

100 = efecto total



377406

Ejemplo 4 -

5. Se mezclan 50 partes en peso del compuesto I del ejemplo 1, con 50 partes en peso de N-metil- $\alpha$ -pirrolidona y se obtiene una mezcla que es adecuada para su aplicación en forma de gotas minúsculas.

Ejemplo 5 -

10. 20 partes en peso del compuesto II del ejemplo 1, se disuelven en una mezcla que se compone de 80 partes en peso de xileno, 10 partes en peso del producto de adición de 8 a 10 moles de óxido de etileno a 1 mol de N-monoetanolamida de ácido oleico, 5 partes en peso de sal cálcica del ácido dodecibenzenosulfónico y 5 partes en peso del producto de adición de 40 moles de óxido de etileno a 1 mol de aceite de ricino. Vertiendo y distribuyendo finamente la solución en 100.000 partes en peso de agua se obtiene una dispersión acuosa que contiene un 0,02% en peso de sustancia activa. ]

15.

Ejemplo 6 -

20. 20 partes en peso del compuesto III del ejemplo 1 se disuelven en una mezcla que se compone de 40 partes en peso de ciclohexanona, 30 partes en peso de isobutanol, 20 partes en peso del producto de adición de 7 moles de óxido de etileno a 1 mol de isooctilfenol y 10 partes en peso del producto de adición de 40 moles de óxido de etileno a 1 mol de aceite de ricino. Vertiendo y distribuyendo finamente la solución en 100.000 partes en peso de agua se obtiene una dispersión acuosa que contiene un 0,02% en peso de sustancia activa.
- 25.
- 30.

Ejemplo 7 -**377406**

- 20 partes en peso del compuesto A del ejemplo 3 se disuelven en una mezcla que se compone de 25 partes en peso de ciclohexanol, 65 partes en peso de una fracción de aceite mineral de punto de ebullición 210 hasta 280°C y 10 partes en peso del producto de adición de 40 moles de óxido de etileno a 1 mol de aceite de ricino. Vertiendo y distribuyendo finamente la solución en 100.000 partes en peso de agua se obtiene una dispersión acuosa que contiene un 0,02% en peso de sustancia activa.

Ejemplo 8 -

- 20 partes en peso de la sustancia activa B del ejemplo 3 se mezclan íntimamente con 3 partes en peso de la sal sódica del ácido diisobutil-naftalen-sulfónico; 17 partes en peso de la sal sódica de un ácido ligninsulfónico de una lejía sulfítica y 60 partes en peso de gel de ácido silícico pulverulento y se moltura en un molino de martillos. Distribuyendo finamente la mezcla en 20.000 partes en peso de agua se obtiene un caldo pulverizable que contiene un 0,1% en peso de sustancia activa.

Ejemplo 9 -

- 3 partes en peso del compuesto C del ejemplo 3 se mezclan íntimamente con 97 partes en peso de caolín de finas partículas. Se obtiene de esta manera un agente de espolvoreo que contiene un 3% en peso de sustancia activa.

Ejemplo 10 -

- 30 partes en peso del compuesto I del ejem-

377406

-12-

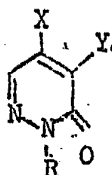


5. plo 1 se mezclan íntimamente con una mezcla de 92 partes en peso de gel de ácido silícico pulverulento y 8 partes en peso de aceite de parafina que se pulverizó sobre la superficie de este gel del ácido silícico. Se obtiene de esta manera un preparado de la sustancia activa con buena adhesión.

N O T A

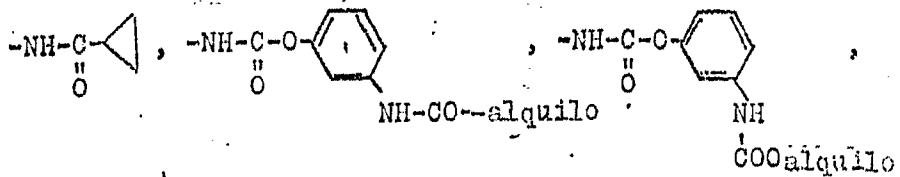
10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania número p 19 12 770.9 de 13 de marzo de 1.969 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES HERBICIDAS; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.

1ª - Procedimiento para la obtención de composiciones herbicidas, que como sustancia activa contienen un derivado de piridazona de fórmula:





en la que R significa un radical fenilo o aralquilo, en caso dado sustituido por halogeno, alquilo, alcoxi, haloalquilo, un radical ciclohexilo, en caso dado sustituido por halogeno o alquilo, Y significa hidrogeno, halogeno, alcoxi o mercapto-alquilo, X significa los grupos:



$\text{-NH-CO-N-cicloalquilo}$  o  $\text{-NH-CO-NH-SO}_2\text{Cl}$ ,

OH

10. y cuando Y significa hidrogeno o R aralquilo, X significa adicionalmente el grupo amino o acetilamino, caracterizado porque en una primera etapa se prepara el derivado de piridazona arriba mencionado y en una segunda etapa se mezcla el compuesto así obtenido con un material de carga sólido o líquido.

15. 2ª - Procedimiento para la obtención de composiciones herbicidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 12 MAR. 1970

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AGRIENGESSELLSCHAFT,

A. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
Firmado F. Hernández Rolo