

443536

3.ª COPIA

PRESENTE DE INVENCION

Ref. O.Z. 586.

Ent. Cl.ª: C.075//A01N

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES
HERBICIDAS.

=====

Solicitante: CHEMIE LINZ AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
austriaca, residente en St. Peter-Strasse 25, Linz,
Austria.

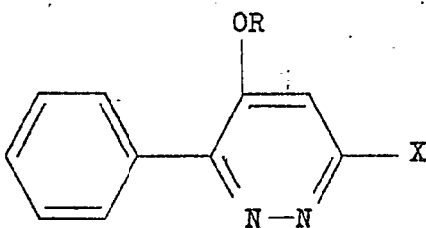
=====

La invención se refiere a un procedi-
miento para preparar medios herbicidas que como
sustancias activas, contienen derivados de fenil
piridazina.

5

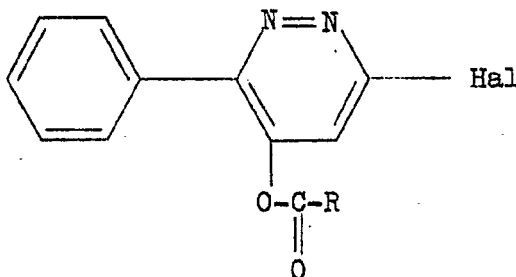
Ya es conocido que los derivados de fe-

nilpiridazinas de fórmula general:



5 donde X se elige entre un átomo de cloro y de bromo y R se elige entre hidrógeno y los grupo $-CH_3$ y CH_3CO- , tienen propiedades herbicidas. En especial, aquellos derivados en los cuales R significa un átomo de hidrógeno, han demostrado tener, en una cantidad de aplicación de 2,0 Kg de sustancia activa por hectárea, un efecto herbicida muy bueno contra una serie de malas hierbas de hojas anchas, mientras los cultivos de trigo son tolerantes con respecto a estas sustancias. Esta circunstancia permite combatir selectivamente las hierbas malas de hojas anchas.

10 Por la publicación alemana DOS 2.256.172 se conoce, además, que los derivados de fenilpiridazina de fórmula general:

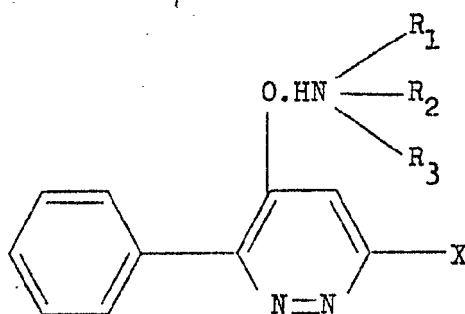


15 donde Hal se elige entre un átomo de cloro y de bromo, R se

elige entre un resto alquilo de cadena tanto recta como rami-
ficada y el grupo OR', donde R' significa un resto alquilo,
que puede ser de cadena tanto recta como ramificada, poseen
una propiedad herbicida muy favorable. Estos compuestos son
5 en parte muy costosos en su obtención y en presencia de agua
se descomponen fácilmente en el compuesto hidroxil libre y en
el correspondiente compuesto ácido. Esta dificultad se pre-
senta especialmente cuando estos ésteres se ponen en su for-
ma de aplicación, que generalmente se denominan formulacio-
10 nes.

Se ha descubierto ahora que las sales amónicas de
la 3-fenil-4-hidroxi-6-cloro(ó bien bromo)-piridazina presen-
tan un efecto herbicida considerablemente incrementado en
comparación con el correspondiente compuesto libre de OH y
15 que en comparación con los compuestos mencionados en la pu-
blicación alemana DOS 2.256.172 son mas fáciles de obtener y
en solución son mas estables. Esto resulta sorprendente ya
que las correspondientes sales alcalinas ó amónicas tienen
una eficacia herbicida solo muy reducida.

20 El objeto de la presente invención es, por lo tan-
to, un medio herbicida para combatir selectivamente las hier-
bas malas en los cultivos, que se caracteriza porque como
sustancia activa se incorporan una ó varias sales amónicas
de fórmula general:



(I)

donde X significa cloro ó bromo, R_1 significa un grupo alqui-
lo, alqueno ó cicloalquilo, que puede estar sustituido por
grupos hidroxilo, grupos éter, grupos nitrilo, en caso dado
por grupos amino ó grupos amino mono- ó disustituídos, R_2 y
5 R_3 tienen el mismo significado como R_1 ó significan hidróge-
no, ó R_1 y R_2 junto con el átomo de nitrógeno de la amina
forman un anillo heterocíclico, en mezcla con un agente de
carga ó diluyente inerte sólido y/ó líquido, y/ó agentes de
humectación.

10 La obtención del agente herbicida de la presente
invención se logra haciendo reaccionar 3-fenil-6-cloro-(res-
pectivamente bromo)-4-hidroxipiridazina con una amina de fór-
mula general:



15 donde R_1 , R_2 y R_3 tienen la definición indicada en la fórmu-
la I, en cantidades estequiométricas, tanto en presencia co-
mo en ausencia de un disolvente, a temperaturas entre tempe-
ratura ambiente y 100° C., y la sal así obtenida se mezcla
con un agente de carga ó diluyente inerte, sólido y/ó líqui-
do, y/ó agentes de humectación.

20 La formulación de los medios de la presente inven-
ción es muy sencilla. Las sales amínicas son, por lo general,
solubles en agua; algunas de ellas también en disolventes or-
gánicos. Al emplear un disolvente orgánico se puede poner me-
25 diante adición de emulsionantes y/ó humectantes muy fácilmen-
te en una forma extraordinariamente finamente repartida en

agua.

Las formulaciones sólidas se pueden obtener mediante una simple mezcla de las sales amínicas con diluyentes y agentes de carga sólidos bajo adición de un dispersante.

5 Por el contrario, el compuesto hidroxilo libre correspondiente es prácticamente insoluble en agua, así como también en disolventes orgánicos, y por esta razón, antes de su aplicación, se ha de pulverizar a una granulometría muy fina.

10 Resultados muy favorables se obtienen si como componente de sustancia activa se emplea una mezcla de las sales amínicas de fórmula I.

Asimismo es posible una combinación del medio de la presente invención con otras sustancias herbicidas conocidas, tal como, especialmente, con:

15 ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D),
ácido 2-metil-4-clorofenoxi-acético (MCPA),
ácido 2,4,5-triclorofenoxi-acético (2,4,5-T),
ácido 2-(2-metil-4-clorofenoxi)-propiónico (CMPP),
20 ácido 2-(2,4-diclorofenoxi)-propiónico (2,4-DP),
ácido 4-(2-metil-4-clorofenoxi)-butírico (MCPB),
ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)-butírico (2,4-DB),
ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi)-propiónico (2,4,5-TP),
ácido 4-cloro-2-oxobenzotiazolin-3-il-acético,
25 ácido 3,6-dicloro-2-metoxi-benzóico,

y sus sales amínicas y ésteres, ya que las sustancias activas de la presente invención, al contrario que las conocidas por la publicación alemana DOS 2.256.172 no son sensibles a los ácidos.

Ejemplo 1

20,6 g. de 3-fenil-4-hidroxi-6-cloropiridazina se suspenden en 100 cc. de etanol, se agregan 12,9 g. de n-octilamina y se calienta durante breve tiempo a 80° C. La solución formada se evapora. Quedan 32,8 g. de residuo que, al enfriar, cristaliza. Después de recrystalizar en acetato de etilo se obtienen 25,8 g. de sal n-octilamínica de la 3-fenil-4-hidroxi-6-cloropiridazina de p.f. 90 - 95° C.

5

10

| | | | | |
|-----------|-----------|----------|-----------|------------|
| Calculado | C 64,56 % | H 7,53 % | N 12,55 % | Cl 10,59 % |
| Hallado | 63,9 % | 7,7 % | 12,1 % | 10,2 % |
| Calculado | O 4,78 % | | | |
| hallado | 5,0 % | | | |

Ejemplo 2

20,6 g. de 3-fenil-4-hidroxi-6-cloropiridazina se suspenden en 100 cc. de agua, se agregan 8,4 g. de N-metil-N-(β -cianetilamina y se calienta durante 15 minutos a 80° C. Después se enfría, el cristalizado se separa por succión, se seca y se recrystaliza en acetato de etilo. Se obtienen 26,6 g. de sal N-metil-N-(β -cianetilamínica de la 3-fenil-4-hidroxi-6-cloropiridazina del p.f. 110° C.

15

20

| | | | | | |
|--------------|---------|--------|---------|----------|--------|
| Calculado %: | C 57,83 | H 5,20 | N 19,27 | Cl 12,20 | O 5,50 |
| Hallado %: | 57,6 | 5,1 | 19,0 | 12,0 | 6,0 |

Ejemplo 3

20,6 g. de 3-fenil-4-hidroxi-6-cloropiridazina se suspenden en 100 cc. de xileno, se agregan 11,3 g. de N-metil-N-ciclohexilamina y se calienta durante 15 minutos a unos 90° C. bajo agitación.

25

El aceite formado se separa, se mezcla con acetona,

el cristalizado se separa por succión y se seca.

Se obtienen 27,4 g. de sal N-metil-N-ciclohexilamínica de la 3-fenil-4-hidroxi-6-cloropiridazina del p.f. 110 - 112° C.

5 Calculado %: C 63,84 H 6,93 N 13,14 Cl 11,09 O 5,0
Hallado %: 64,1 6,9 13,1 11,0 5,2

En igual forma se pueden obtener, por ejemplo, los siguientes compuestos de fórmula I:

10 Sal N-n-propil-N-(β -cianetilamínica de la 3-fenil-4-hidroxi-6-cloropiridazina. P.f. a partir de 150° C., bajo descomposición.

Calculado %: C 60,28 H 6,01 N 17,58 Cl 11,12 O 5,02
Hallado %: 59,9 6,0 17,4 11,1 5,3

15 Sal N-isopropil-N-2-cianetilamínica de la 3-fenil-4-hidroxi-6-cloropiridazina, p.f. 138 - 140° C., bajo descomposición.

Sal trietilamínica de la 3-fenil-4-hidroxi-6-cloropiridazina.

20 Sal N-isobutil-N-2-cianetilamínica de la 3-fenil-4-hidroxi-6-cloropiridazina, p.f. 220° C.

Sal 1-(2'-etil-hexiloxi)-propilamínica de la 3-fenil-4-hidroxi-6-cloropiridazina.

25 Además, se pueden obtener, según los métodos de los ejemplos 1 - 3, todas las demás sustancias activas mencionadas en los ejemplos siguientes.

Las sustancias activas obtenidas según los ejemplos 1 - 3 se pueden formular como sigue.

Ejemplo 4

20 partes de 3-fenil-4-hidroxi-6-cloropiridazina

se mezclan con la cantidad equivalente de una amina definida en la descripción y con 5 partes de alquilarilpoliglicoléter y se completa con un diluyente, tal como agua, glicerina, ciclohexanona ó xileno a 100 partes y bajo ligero calentamiento se agita hasta que se forme una solución clara. Los concentrados así obtenidos dan, después de su agitación en la cantidad de agua necesaria para la aplicación sobre las plantas, unas soluciones ó emulsiones claras.

Ejemplo 5

287,6 partes de sal monometílica y 321,5 partes de sal trimetilamínica de la 3-fenil-4-hidroxi-6-cloropiridazina se moltura con 40 partes de sulfonato de lignina sódica, 230,9 partes de tierra de sílice y 120 partes de complejo de polioxietileno-alquiléter-úrea. Este polvo pulverizable se suspende en agua y se pulveriza sobre las plantas.

Ejemplo 6

215,6 partes de sal metilamínica y 241,1 partes de sal trimetilamínica de la 3-fenil-4-hidroxi-6-cloropiridazina se mezclan con 381,3 partes de sal de magnesio del ácido 2-metil-4-cloro-fenoxipropiónico y se moltura con 30 partes de sulfonato de lignina sódica, 31 partes de tierra de sílice y 100 partes de complejo de polioxietileno-alquiléter-úrea

El efecto de las sales amínicas ó bien de las mezclas de las sales amínicas de la presente invención sobre las hierbas malas y la compatibilidad de los compuestos para las plantas útiles se describe con mas detalle en los ejemplos siguientes:

Ejemplo 7

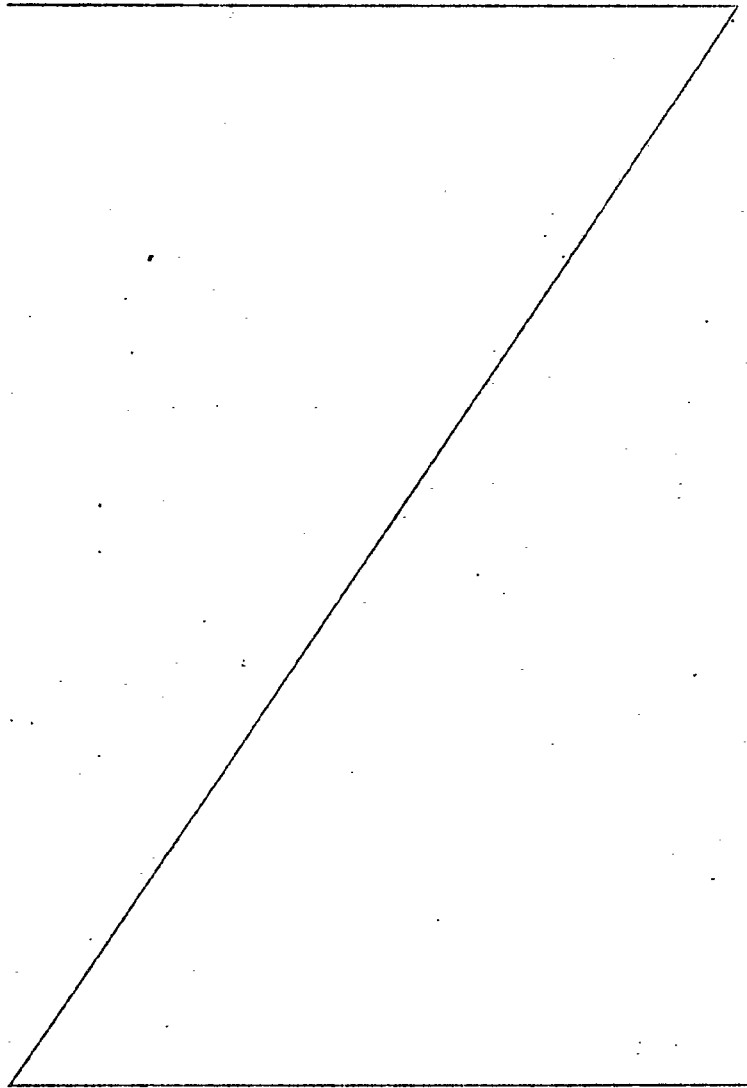
Hierbas malas cultivadas en el invernadero

| | | | |
|----|-----------------------|-------------------|-----|
| | Galium aparine | amor de hortelano | = A |
| | Erodium cicutarium | erodio | = B |
| 5 | Centaurea jacea | centaurea | = C |
| | Lapsana communis | lampsana | = D |
| | Anthemis arvensis | arthemis | = E |
| | Lamium purpureum | lamiero | = F |
| | Stellaria media | hierba pajarera | = G |
| 10 | Veronica hederaefolia | verónica | = H |
| | Galinsoga parviflora | galinsoga | = I |
| | Raphanus raphanistrum | rabaniza | = K |

se pulverizaron, después de haber alcanzado las hierbas malas el estado de 4 a 6 jomas, con una solución acuosa ó bien una suspensión acuosa de la correspondiente sal amónica ó bien mezcla de sales amónicas de la presente invención. La dosificación correspondió a 1,0 Kg. por hectárea, referido al compuesto de OH libre. 14 días después del tratamiento se determinó el efecto herbicida sobre las hierbas malas según el esquema de evaluación EWRC (EWRC = European Weed Research Council). Los valores 1 a 9 corresponden a los siguientes valores de destrucción ó bien de enjuiciamiento del resultado:

| Número del efecto herbicida. | % de destrucción correspondiente. | Enjuiciamiento del efecto herbicida. |
|------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 100 | excelente |
| 2 | 97,5 | muy bueno |
| 3 | 95 | bueno |
| 4 | 90 | satisfactorio |
| 5 | 85 | aún suficiente |
| 6 | 75 | insuficiente |

| <u>Número del efecto herbicida.</u> | <u>% de destrucción correspondiente.</u> | <u>Enjuiciamiento del efecto herbicida.</u> |
|-------------------------------------|--|---|
| 7 | 65 | reducido |
| 8 | 32,5 | muy reducido |
| 9 | 0 | ineficaz |



T A B L A 1

| Compuestos de fórmula I, X = Cl | | | | | | | | | | | |
|--|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----------------------------------|
| Efecto herbicida (valores 1 a 9) | | | | | | | | | | | |
| $\begin{matrix} R_1 \\ N \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix}$ | B | C | D | A | E | F | G | H | I | K | Ø del efecto her- bicida en % |
| Trietilemina | 1 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 97,5 |
| Trietanolemina | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 4 | 2 | 2 | 2 | 95,5 |
| Pirrolidina | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 | 3 | 3 | 3 | 95,2 |
| Etanolemina | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 | 3 | 3 | 3 | 95,2 |
| 2-etilhexilemina | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 3 | 2 | 2 | 3 | 96,0 |
| 3-(2'-etilhexiloxi)pro- pilamino(1) | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 99,0 |
| n-propilamina | 1 | 2 | 3 | 3 | 2 | 3 | 3 | 4 | 3 | 2 | 95,7 |
| Etilamina | 1 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 3 | 96,0 |
| Dietilemina | 1 | 3 | 2 | 4 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 95,7 |
| Tri-n-propilamina | 1 | 3 | 2 | 3 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 96,5 |
| Tri-n-butilamina | 1 | 3 | 2 | 3 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 96,5 |
| Piperidina | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 95,5 |
| 2-metilpiperidina | 1 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 | 2 | 3 | 2 | 2 | 96,5 |
| 2,6-dimetilpiperidina | 1 | 3 | 2 | 2 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 96,2 |
| 2-etilpiperidina | 1 | 3 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 2 | 3 | 2 | 96,5 |
| Morfolina | 1 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 | 2 | 3 | 2 | 3 | 96,2 |

T A B L A 1

| Compuestos de fórmula I, X = Cl | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Efecto herbicida (valores 1 a 9) | | | | | | | | | |
| $\begin{array}{l} \diagup R_1 \\ N - \\ \diagdown R_2 \\ \quad \quad R_3 \end{array}$ | B | C | D | A | E | F | G | H | I |
| Trietilamina | 1 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 |
| Trietanolamina | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 4 | 2 | 2 |
| Pirrolidina | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 | 3 | 3 |
| Etanolamina | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 | 3 | 3 |
| 2-etilhexilamina | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 3 | 2 | 2 |
| 3-(2'-etilhexiloxi)propilamina(1) | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 |
| n-propilamina | 1 | 2 | 3 | 3 | 2 | 3 | 3 | 4 | 3 |
| Etilamina | 1 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 |
| Dietilamina | 1 | 3 | 2 | 4 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| Tri-n-propilamina | 1 | 3 | 2 | 3 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| Tri-n-butilamina | 1 | 3 | 2 | 3 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| Piperidina | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| 2-metilpiperidina | 1 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 | 2 | 3 | 2 |
| 2,6-dimetilpiperidina | 1 | 3 | 2 | 2 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| 2-etilpiperidina | 1 | 3 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 2 | 3 |
| Morfolina | 1 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 | 2 | 3 | 2 |

A 1

X = Cl

1 a 9)

| F | G | H | I | K | Ø del efecto her- bicida en % |
|---|---|---|---|---|----------------------------------|
| 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 97,5 |
| 3 | 4 | 2 | 2 | 2 | 95,5 |
| 3 | 4 | 3 | 3 | 3 | 95,2 |
| 3 | 4 | 3 | 3 | 3 | 95,2 |
| 2 | 3 | 2 | 2 | 3 | 96,0 |
| 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 99,0 |
| 3 | 3 | 4 | 3 | 2 | 95,7 |
| 3 | 3 | 3 | 2 | 3 | 96,0 |
| 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 95,7 |
| 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 96,5 |
| 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 96,5 |
| 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 95,5 |
| 3 | 2 | 3 | 2 | 2 | 96,5 |
| 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 96,2 |
| 3 | 3 | 2 | 3 | 2 | 96,5 |
| 3 | 2 | 3 | 2 | 3 | 96,2 |

TABLA I (Continuación)

| $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R_2 \\ \diagdown \\ R_3 \end{matrix}$ | B | C | D | A | E | F | G | H | K | Ø del efecto hereditaria en % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|-------------------------------|
| Di-n-butilamina | 2 | 3 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 | 2 | 3 | 96,2 |
| N,N-dimetil-etanolamina | 2 | 3 | 2 | 4 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 95,5 |
| Bis(2-etilhexil)amina | 3 | 4 | 4 | 3 | 1 | 3 | 4 | 3 | 3 | 94,2 |
| Isobutilamina | 2 | 4 | 2 | 2 | 1 | 3 | 3 | 3 | 4 | 95,5 |
| 2-(N,N-dimetilamino)-etilamina | 2 | 4 | 2 | 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 4 | 95,2 |
| 3-(N,N-dimetilamino)-propil-(1)-amina | 2 | 3 | 2 | 4 | 1 | 3 | 3 | 2 | 3 | 96,0 |
| N,N-dimetil-N-terc.-hidroxi-butilamina | 2 | 3 | 2 | 4 | 1 | 2 | 3 | 3 | 3 | 96,2 |
| 3-(N,N-dibutylamino)-propil-(1)-amina | 3 | 4 | 4 | 4 | 1 | 4 | 4 | 3 | 4 | 92,5 |
| N,N-dimetil-N-(3-hidroxi-propil)-(1)-amina | 1 | 3 | 1 | 3 | 1 | 2 | 4 | 2 | 3 | 96,7 |
| N,N-Di-n-butyl-etanolamina | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 2 | 3 | 98,0 |
| N,N-dimetil-N-(2-hidroxi-isopropil)-amina | 1 | 4 | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 2 | 3 | 97,0 |
| N-metil-ciclohexilamina | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 2 | 2 | 98,2 |
| Diálilamina | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 3 | 97,7 |
| Monometilamina | 2 | 4 | 1 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 | 93,5 |

TABLA I (Continuación)

| $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ N - R_2 \\ \diagup \\ R_3 \end{matrix}$ | B | C | D | A | E | F | G | H | K |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Di-n-butilamina | 2 | 3 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 | 2 | 3 |
| N,N-dimetil-etanolamina | 2 | 3 | 2 | 4 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Bis(2-etilhexil)amina | 3 | 4 | 4 | 3 | 1 | 3 | 4 | 3 | 3 |
| Isobutilamina | 2 | 4 | 2 | 2 | 1 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| 2-(N,N-dimetilamino)-etilamina | 2 | 4 | 2 | 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| 3-(N,N-dimetilamino)-propil-(1)-amina | 2 | 3 | 2 | 4 | 1 | 3 | 3 | 2 | 3 |
| N,N-dimetil-N-terc.-hidroxi-butilamina | 2 | 3 | 2 | 4 | 1 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| 3-(N,N-dibutilamino)-propil-(1)-amina | 3 | 4 | 4 | 4 | 1 | 4 | 4 | 3 | 4 |
| N,N-dimetil-N-(3-hidroxi-propil-(1)-amina | 1 | 3 | 1 | 3 | 1 | 2 | 4 | 2 | 3 |
| N,N-Di-n-butil-etanolamina | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 2 | 3 |
| N,N-dimetil-N-(2-hidroxi-isopropil)-amina | 1 | 4 | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 2 | 3 |
| N-metil-ciclohexilamina | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 2 | 3 |
| Dialilamina | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 |
| Monometilamina | 2 | 4 | 1 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 | |

| G | H | K | Ø del efecto herbicida en % |
|---|---|---|-----------------------------|
| 3 | 2 | 3 | 96,2 |
| 3 | 3 | 3 | 95,5 |
| 4 | 3 | 3 | 94,2 |
| 3 | 3 | 4 | 95,5 |
| 3 | 3 | 4 | 95,2 |
| 3 | 2 | 3 | 96,0 |
| 3 | 3 | 3 | 96,2 |
| 4 | 3 | 4 | 92,5 |
| 4 | 2 | 3 | 96,7 |
| 3 | 2 | 3 | 98,0 |
| 3 | 2 | 3 | 97,0 |
| 3 | 2 | 2 | 98,2 |
| 3 | 2 | 3 | 97,7 |
| 3 | 3 | 4 | 93,5 |
| 4 | 4 | | |

TABLA I (Continuación)

| $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R_2 \\ \diagdown \\ R_3 \end{matrix}$ | B | C | D | A | E | F | G | I | K | Ø del efecto hereditaria en % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|-------------------------------|
| Dimetilamina | 1 | 3 | 3 | 3 | 1 | 3 | 3 | 2 | 3 | 96,2 |
| Trimetilamina | 2 | 4 | 3 | 3 | 3 | 3 | 4 | 2 | 4 | 94,2 |
| n-ocilamina | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 2 | 3 | 97,5 |
| n-decilamina | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 2 | 3 | 97,7 |
| n-dodecilamina | 2 | 4 | 4 | 4 | 1 | 3 | 4 | 3 | 4 | 93,2 |
| Di-isopentilamina | 2 | 4 | 3 | 4 | 1 | 4 | 4 | 3 | 4 | 93,2 |
| Di-n-ocilamina | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 3 | 96,0 |
| N-(3-(2-etilhexiloxi)-propil)-N-(2-cianetil)-amina | 1 | 3 | 1 | 3 | 1 | 3 | 4 | 2 | 4 | 95,0 |
| N-metil-N-(2-cianetil)-amina | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 2 | 3 | 97,5 |
| N-etil-N-(2-cianetil)-amina | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 1 | 3 | 98,2 |
| N-propil-N-(2-cianetil)-amina | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 3 | 98,7 |
| N-isopropil-N-(2-cianetil)-amina | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 1 | 3 | 97,7 |
| N-butil-N-(2-cianetil)-amina | 1 | 3 | 1 | 3 | 1 | 3 | 4 | 3 | 4 | 95,5 |
| N-isobutil-N-(2-cianetil)-amina | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 2 | 3 | 97,5 |
| N-(octil-(1)-N-(2-cianetil)-amina | 1 | 4 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 2 | 3 | 97,2 |

TABLA I (Continuación)

| $ \begin{array}{l} \diagup R_1 \\ N \text{ --- } \\ \diagdown R_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown R_3 \end{array} $ | B | C | D | A | E | F | G | I |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dimetilamina | 1 | 3 | 3 | 3 | 1 | 3 | 3 | 2 |
| Trimetilamina | 2 | 4 | 3 | 3 | 3 | 3 | 4 | 2 |
| n-ocilamina | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 2 |
| n-decilamina | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 2 |
| n-dodecilamina | 2 | 4 | 4 | 4 | 1 | 3 | 4 | 3 |
| Di-isopentilamina | 2 | 4 | 3 | 4 | 1 | 4 | 4 | 3 |
| Di-n-ocilamina | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 |
| N-(3-(2-etilhexiloxi)- propil)-N-(2-cianetil)- amina | 1 | 3 | 1 | 3 | 1 | 3 | 4 | 2 |
| N-metil-N-(2-cianetil)- amina | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 2 |
| N-etil-N-(2-cianetil)- amina | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 1 |
| N-propil-N-(2-cianetil)- amina | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 |
| N-isopropil-N-(2-cianetil)- amina | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 1 |
| N-butil-N-(2-cianetil)- amina | 1 | 3 | 1 | 3 | 1 | 3 | 4 | 3 |
| N-isobutil-N-(2-cianetil)- amina | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 2 |
| N-(octil-(1))-N-(2-cianetil)- amina | 1 | 4 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |

| F | G | I | K | Ø del efecto herbicida en % |
|---|---|---|---|-----------------------------|
| 3 | 3 | 2 | 3 | 96,2 |
| 3 | 4 | 2 | 4 | 94,2 |
| 2 | 3 | 2 | 3 | 97,5 |
| 2 | 3 | 2 | 3 | 97,7 |
| 3 | 4 | 3 | 4 | 93,2 |
| 4 | 4 | 3 | 4 | 93,2 |
| 3 | 3 | 2 | 3 | 96,0 |
| 3 | 4 | 2 | 4 | 95,0 |
| 2 | 3 | 2 | 3 | 97,5 |
| 2 | 3 | 1 | 3 | 98,2 |
| 2 | 2 | 1 | 3 | 98,7 |
| 2 | 3 | 1 | 3 | 97,7 |
| 3 | 4 | 3 | 4 | 95,5 |
| 2 | 3 | 2 | 3 | 97,5 |
| 2 | 2 | 2 | 3 | 97,2 |

| $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R_2 \\ \diagdown \\ R_3 \end{matrix}$ | B | C | D | A | E | F | G | Ø del efecto herbicida en % |
|--|------------------------------|---|---|---|---|---|---|-----------------------------|
| | Metoxetilemina | 1 | 4 | 2 | 3 | 1 | 4 | |
| 3-metoxipropil-(1)-amina | 1 | 4 | 2 | 3 | 1 | 3 | 5 | 94,0 |
| 3-etoxipropil-(1)-amina | 1 | 4 | 2 | 4 | 2 | 4 | 5 | 92,7 |
| 3-(n-butoxi)-propil-(1)-amina | 1 | 4 | 3 | 3 | 1 | 4 | 4 | 94,7 |
| Compuesto OH libre (Sustancia comparativa según la patente austríaca 309883) | 5 | 7 | 6 | 6 | 6 | 6 | 7 | 75,5 |
| $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R_2 \\ \diagdown \\ R_3 \end{matrix} \text{ - Mezola}$ | B | C | D | A | E | F | G | Ø del efecto herbicida en % |
| | Dietanolemina + Dimetilemina | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| Moxetanolemina + Metilamina | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 98,5 |
| Monocetilemina + Trietanolemina | 1 | 1 | 3 | 1 | 1 | 3 | 3 | 97,5 |
| Metilamina + Trimetilemina | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 99,7 |

| $\begin{array}{l} \diagup R_1 \\ N - \\ \diagdown R_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown R_3 \end{array}$ | B | C | D | A | E | F | G |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Metoxietilamina | 1 | 4 | 2 | 3 | 1 | 4 | 5 |
| 3-metoxipropil-(1)-amina | 1 | 4 | 2 | 3 | 1 | 3 | 5 |
| 3-etoxipropil-(1)-amina | 1 | 4 | 2 | 4 | 2 | 4 | 5 |
| 3-(n-butoxi)-propil-(1)-amina | 1 | 4 | 3 | 3 | 1 | 4 | 4 |
| Compuesto OH libre (Sustancia comparativa según la patente austriaca 309883) | 5 | 7 | 6 | 6 | 6 | 6 | 7 |
| $\begin{array}{l} \diagup R_1 \\ N - \\ \diagdown R_2 - \text{Mezcla} \\ \quad \quad \quad \diagdown R_3 \end{array}$ | B | C | D | A | E | F | G |
| Dietanolamina + Dimetilamina | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 |
| Monoetanolamina + Metilamina | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 |
| Monoetilamina + Trietanolamina | 1 | 1 | 3 | 1 | 1 | 3 | 3 |
| Metilamina + Trimetilamina | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

| | G | I | K | Ø del efecto herbicida en % |
|--|---|---|---|-----------------------------|
| | 5 | 2 | 4 | 93,5 |
| | 5 | 2 | 4 | 94,0 |
| | 5 | 2 | 4 | 92,7 |
| | 4 | 2 | 3 | 94,7 |

| | | | | |
|---|---|---|---|------|
| 5 | 7 | 4 | 6 | 75,5 |
|---|---|---|---|------|

| | G | I | K | Ø del efecto herbicida en % |
|---|---|---|---|-----------------------------|
| 1 | 3 | 1 | 3 | 98,5 |
| 2 | 3 | 1 | 3 | 98,5 |
| 3 | 3 | 1 | 3 | 97,5 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 99,7 |

| $\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R_2 \\ \diagdown \\ R_3 \end{array}$ - Mezcla | B | C | D | A | E | F | G | H | I | K | Ø del efecto herbicida en % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|-----------------------------|
| | Trietanolamina + Trimetilamina } Monoetanolamina + Metilamina + Trietanolamina } Metilamina + Monoetanolamina + Trietanolamina + Trimetilamina } | 2 | 4 | 3 | 3 | 1 | 4 | 4 | 3 | 2 | 4 |
| Monoetanolamina + Metilamina + Trietanolamina + Trimetilamina } | 1 | 3 | 1 | 3 | 1 | 3 | 3 | 2 | 2 | 3 | 97,0 |
| Metilamina + Monoetanolamina + Trietanolamina + Trimetilamina } | 1 | 3 | 3 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 2 | 3 | 97,0 |
| Compuestos de fórmula I, X = Br | | | | | | | | | | | |
| Efecto herbicida (valores 1 a 9) | | | | | | | | | | | |
| $\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R_2 \\ \diagdown \\ R_3 \end{array}$ | B | C | D | A | E | F | G | H | I | K | Ø del efecto herbicida en % |
| Trietilamina | 1 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 97,5 |
| n-Octilamina | 1 | 4 | 1 | 1 | 1 | 3 | 4 | 4 | 2 | 4 | 96,0 |
| N-metil-N-cianetil-amina | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 2 | 2 | 3 | 98,0 |

| $\begin{array}{l} \diagup R_1 \\ N - \\ \diagdown R_2 \\ \diagdown R_3 \end{array} \text{ - Mezcla}$ | B | C | D | A | E | F | G | H | I |
|--|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Trietanolamina + Trimetilamina | 2 | 4 | 3 | 3 | 1 | 4 | 4 | 3 | 2 |
| Monoetanolamina + Metilamina + Trietanolamina | 1 | 3 | 1 | 3 | 1 | 3 | 3 | 2 | 2 |
| Metilamina + Monoetanolamina + Trietanolamina + Trimetilamina | 1 | 3 | 3 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 2 |
| Compuestos de fórmula I, X = Br | | | | | | | | | |
| Efecto herbicida (valores 1 a 9) | | | | | | | | | |
| $\begin{array}{l} \diagup R_1 \\ N - \\ \diagdown R_2 \\ \diagdown R_3 \end{array}$ | B | C | D | A | E | F | G | H | I |
| Trietilamina | 1 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 |
| n-Octilamina | 1 | 4 | 1 | 1 | 1 | 3 | 4 | 4 | 2 |
| N-metil-N-cianetil-amina | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 2 | 2 |

| F | G | H | I | K | Ø del efecto herbicida en % |
|---|---|---|---|---|-----------------------------|
| 4 | 4 | 3 | 2 | 4 | 94,0 |
| 3 | 3 | 2 | 2 | 3 | 97,0 |
| 2 | 3 | 3 | 2 | 3 | 97,0 |

K = Br

a 9)

| F | G | H | I | K | Ø del efecto herbicida en % |
|---|---|---|---|---|-----------------------------|
| 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 97,5 |
| 3 | 4 | 4 | 2 | 4 | 96,0 |
| 2 | 3 | 2 | 2 | 3 | 98,0 |

Ejemplo 8

En el invernadero se cultivaron trigo, cebada, avena, centeno, maíz y arroz. Al alcanzar las plantas el estado de 3 hojas se pulverizaron con una solución acuosa ó bien una suspensión acuosa de la correspondiente sal amónica ó bien mezcla de sales amónicas de la presente invención. La dosificación correspondió a 2,0 Kg. por hectárea, referido al compuesto OH libre. Las plantas se comprobaron durante 3 semanas en forma continua en los efectos dañinos sufridos (que maduras, inhibición del crecimiento). Todas las sales amónicas ó bien mezclas de sales amónicas mencionadas en el ejemplo 4, de fórmula I demostraron ser totalmente compatibles para las plantas útiles. En ninguno de los casos se pudieron apreciar influencias dañinas.

N O T A

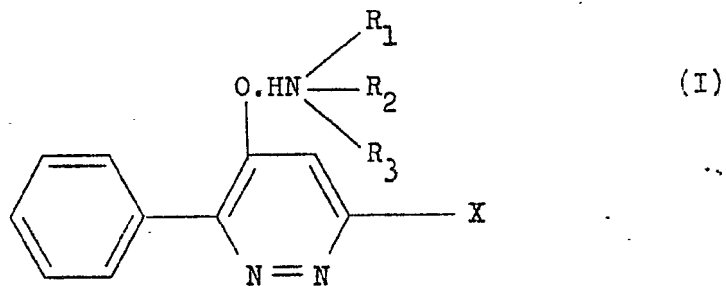
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También debe hacerse constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Austria, con fecha 17 de Diciembre de 1.974, bajo el número A 10073/74, 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, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES HERBICIDAS; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de composicio

nes herbicidas, caracterizado porque se hace reaccionar 3-fenil-6-cloro-(respectivamente bromo)-4-hidroxipiridazina con una amina de fórmula general:



5 donde R_1 significa un grupo alquilo, alquenilo ó cicloalquilo, que puede estar sustituido por grupos hidroxilo, éter, nitrilo, grupos amino ó grupos amino mono- ó disustituídos, R_2 y R_3 tienen el significado de R_1 ó significan hidrógeno, ó R_1 y R_2 junto con el átomo de nitrógeno de la amina forman
10 un anillo heterocíclico, en cantidades aproximadamente estequiométricas, en presencia ó ausencia de disolventes, a temperaturas entre la temperatura ambiente y 100°C ., y una ó varias de las sustancias activas así obtenidas, de fórmula:



15 donde X significa cloro ó bromo y R_1 , R_3 y R_2 tienen el significado definido en la fórmula II, se mezclan con un agente de carga ó diluyente inerte, sólido y/ó líquido, y/ó agente de humectación, así como en caso dado con sustancias activas

herbicidas que tengan funciones ácidas en la molécula.

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

5

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 16 DIC. 1975

CHEMIE LINZ AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y MOGEL
p. y Firmado: L. Gasta Fernández

