

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10 ES	11 NÚMERO 435.199	16 A
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	

**PATENTE DE INVENCION**

50 PRIORIDADES:		
51 NÚMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 24 09 753.8	1 de marzo de 1.974	ALEMANIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D//A01N	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PIRAZOLES SUSTITUIDOS		
71 SOLICITANTE (ES)		
BASF AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Adolf Fischer, Dr. Franz Reicheneder.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME GOMEZ-ACEBO		

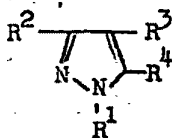


La presente invención se refiere a nuevos y valiosos pirazoles sustituidos, herbicidas conteniendo los mismos, así como a su empleo como herbicidas.

5 Es conocido el emplear el metilsulfato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-pirazolio como herbicida (publicación de solicitud de patente alemana DOS 2 260 485). Sin embargo, su efecto es malo.

Se ha encontrado que son compuestos de efecto herbicida valiosos los pirazoles sustituidos de fórmula

10



en la que

R<sup>1</sup> significa hidrógeno, un radical alquilo, cicloalquilo o aralquilo, un grupo fenilo en caso dado sustituido, o un radical acilo de fórmula  $-\text{CO}-\text{R}^6$  ó  $-\text{CO}-\text{N} \begin{matrix} \text{R}^7 \\ \text{R}^8 \end{matrix}$

15

y

R<sup>6</sup> significa hidrógeno, un radical alquilo en caso dado sustituido, un radical alcoxi o fenoxi, o un radical fenilo,

y

R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son iguales o desiguales y representan hidrógeno, al-



quilo, fenilo o alquinilo en caso dado sustituido

5  $R^2$  es un radical alquilo en caso dado sustituido, un radical cicloalquilo, o un radical fenilo en caso dado sustituido, o un radical heterocíclico con átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre en el anillo,

$R^3$  significa hidrógeno, cloro, bromo o un radical alquilo inferior,

$R^4$  significa los radicales de  $-S-R^5$ ,  $-SO-R^5$  ó  $-SO_2-R^5$ , y

10  $R^5$  es un radical alquilo, cicloalquilo, aralquilo o un radical fenilo en caso dado sustituido, o un radical heterocíclico con átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre en el anillo.

Se prefieren los compuestos en cuyas fórmulas

15  $R^1$  significa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, terc.-butilo, un grupo ciclohexilo, un radical bencilo, un radical fenilo, 2-clorofenilo, 2-fluorofenilo, 4-fluorofenilo, 3-trifluorometilfenilo, 4-trifluorometilfenilo, 4-clorofenilo, 4-bromofenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 20 3,4-diclorofenilo, 3,5-diclorofenilo, 2-metil-4-clorofenilo ó 3-cloro-4-metoxifenilo.

$R^1$  significa, además el grupo  $-COR^6$  y  $-CON\begin{matrix} R^7 \\ R^8 \end{matrix}$  en donde

$R^6$  es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, etilo, pro-



pilo, isopropilo, clorometilo, dibromometilo, triclorometilo, 4-clorofenoximetilo, 2,4-dicloro-fenoximetilo, 2,4,5-tricloro-fenoxi-metilo, 2-metil-4-cloro-fenoxi-metilo, 2,4-dicloro-fenoxi-propilo, metoxi, etoxi o fenoxi y  $R^7$  y  $R^8$   
5 son iguales o desiguales y representan un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, isobutilo, un radical fenilo, 3-clorofenilo, 2,4-dimetilfenilo, 4-fluoro-fenilo, 3-trifluorometilfenilo, 4-trifluoro-metilfenilo, 2,4-diclorofenilo, 3,4-diclorofenilo, 3,5-diclorofenilo ó 3-cloro-4-metoxi-fenilo, respectivamente.  
10

$R^2$  representa un grupo etilo, propilo, isopropilo, clorometilo, dibromometilo, trifluorometilo,  $\alpha, \delta$ -dicloropropilo, ciclohexilo o ciclopentilo, un radical fenilo, 2-clorofenilo, 2-fluorofenilo, 4-bromofenilo, 4-fluorofenilo, 2,4-diclorofenilo, 2,6-diclorofenilo, 3,5-diclorofenilo; 2-metil-4-clorofenilo, 3-metilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo ó 3-cloro-4-metoxifenilo, así como el grupo tienilo(2) ó 2,5-dimetil-furanilo(3).  
15

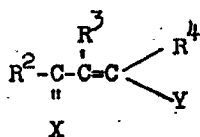
$R^3$  significa un átomo de hidrógeno, cloro o bromo, un grupo metilo, etilo, propilo o isopropilo y  
20

$R^5$  significa un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, dodecilo, ciclohexilo, bencilo, feniletilo ó 4-clorobencilo, el

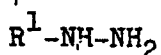


radical fenilo, 4-clorofenilo, 4-fluorofenilo ó 4-metoxifenilo, así como el grupo benzotiazolilo(2), benzimidazolilo(2) o pirimidilo(2).

5 Los nuevos compuestos pueden obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar una vinilacetona sustituida de la fórmula general:

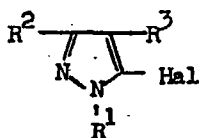


con una hidracina de fórmula



10 en la que  $\text{R}^1$  hasta  $\text{R}^4$  tienen los significados arriba indicados, X significa un átomo de oxígeno o azufre, e Y es un átomo de halógeno o el radical  $\text{R}^4$ .

Otra posibilidad de obtener los compuestos consiste en hacer reaccionar un 5-halógeno-pirazol de la fórmula general



15 con un mercaptano de la fórmula general



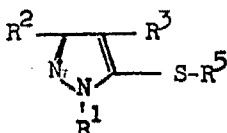
en las que  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^5$  tienen los significados arriba indicados y Hal significa cloro, bromo o yodo.



Se prefiere el procedimiento de obtención con hidracina y sus derivados.

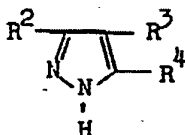
Los 5-halógeno-pirazoles pueden prepararse, por ejemplo, por halogenación de un pirazol sustituido en la posición 5, por ejemplo, con bromo o ácido acético glacial.

Los pirazoles con  $R^4 = -SOR^5$  y  $-SO_2R^5$  pueden obtenerse, oxidando pirazoles de la fórmula general



teniendo  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^5$  los significados arriba indicados.

Finalmente se pueden obtener, partiendo de pirazoles de la fórmula general



en la que  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  tienen los significados arriba indicados, por reacción con agentes de alquilación o con cloruros o

hidruros de ácido o con isocianatos, unos pirazoles en los que el hidrógeno está sustituido en la posición 1 por un grupo alquilo o bencilo, o el radical  $-COR^6$  y  $-CO-N \begin{matrix} R^7 \\ / \\ R^8 \end{matrix}$ . Los

radicales  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  tienen los significados



arriba indicados.

Los siguientes datos de ensayo ilustran la obtención:

EJEMPLO 1

70 partes (partes en peso) de  $\beta, \beta$ -di-(fenil-tio)-vinil-fenil-  
5 cetona (A.E. Pohland y W.R. Benson, Chem. Review 66;161 a  
197 (1966)) se mezclan en 700 partes de dioxano con 20 partes  
de hidrato de hidracina por 3 horas a 90 a 100°C. Después de  
eliminar el dioxano por destilación se mezcla el aceite rema-  
nente con 200 partes de una sosa cáustica acuosa al 10 % (%  
10 en peso). Se obtienen 46 partes (= 91 % de la teoría) de 3-  
fenil-5-fenil-tio-pirazol. Después de recristalizar a partir  
de ciclohexano, la sustancia funde a 99 a 100°C.

EJEMPLO 2

280 partes de  $\beta$ -cloro- $\beta$ -(fenil-tio)-vinil-fenil-cetona (A.G.  
15 Gudkowa, Izv. Akad. SSSR 1962, 1248 a 1254) se mezclan con  
55 partes de hidrato de hidracina y 42 partes de hidróxido só-  
dico en 1200 partes de metanol por 3 horas a 60 a 65°C. Después  
de agregar 1 000 partes de agua se obtienen 240 partes (=   
95,3 % de la teoría) de 3-fenil-5-fenil-tio-pirazol. p.f.  
20 99 a 100°C (a partir de ciclohexano).



EJEMPLO 3

13,7 partes de  $\beta$ -cloro- $\beta$ -(fenil-tio)-vinil-fenil-cetona se  
hierven por 3 horas con 5 partes de metilhidracina en 150  
partes de dioxano. Después de destilar el dioxano y mezclar  
5 el residuo con 100 partes de agua se obtienen 11,5 partes  
(= 86,5 % de la teoría) de 1-metil-3-fenil-5-fenil-tio-pira-  
zol. Recristalizado a partir de petroléter, la sustancia funde  
a 61 a 62°C.

EJEMPLO 4

10 10 partes de 3-fenil-5-fenil-tio-pirazol se mezclan en 100  
partes de anhídrido acético a 20 a 25°C con algunas gotas de  
ácido sulfúrico concentrado. La solución se concentra al vá-  
cío después de 15 horas y el residuo se mezcla con 50 partes  
de agua. Se obtienen 10,5 partes (= 90 % de la teoría) de  
15 1-acetil-3-fenil-5-fenil-tio-pirazol. p.f. 83 a 84,5°C (re-  
cristalizado a partir de metanol).

EJEMPLO 5

12,6 partes de 3-fenil-5-fenil-tio-pirazol disueltos en 50  
partes de cloroformo se introducen dentro de una media hora  
20 en una mezcla de 20 partes de ácido m-cloro-benzoico (al 85 %)  
en 150 partes de cloroformo, con lo que la temperatura sube  
de 25°C a 40°C. La solución se agita con 20 partes de bicarbo-



nato sódico, suspendidos en 200 partes de agua. La solución de cloroformo desacidificado se separa y se concentra al vacío. Se obtienen 13 partes (= 91,5 % de la teoría) de 3-fenil-5-fenilsulfon-pirazol. p.f. 172 a 174°C (recristalizado a partir de metanol).

EJEMPLO 6

12,6 partes de 3-fenil-5-fenil-tio-pirazol se mezclan en 150 partes de ácido acético glacial y a 25°C lentamente con 8 partes de bromo. Al cabo de 12 horas se concentra la solución al vacío y el residuo se trata con aproximadamente 50 partes de agua. Se obtienen 16 partes (= 96,7 % de la teoría) de 3-fenil-4-bromo-5-fenil-tio-pirazol. p.f. 121 a 122°C (recristalizado a partir de ciclohexano).

EJEMPLO 7

12,6 partes de 3-fenil-5-fenil-tio-pirazol se agitan en 100 partes de tolueno con 6 partes de fenilisocianato por 12 horas a 20°C. Después de destilar el tolueno se obtienen 13 partes (= 70 % de la teoría) de 1-(fenil-carbamoil)-3-fenil-5-fenil-tio-pirazol. p.f. 138 a 139,5°C (recristalizado a partir de acetonitrilo).

En forma correspondiente se obtienen los siguientes compuestos:



	3-fenil-5-metil-tio-pirazol	p.f. 76 a 77°C
	3-fenil-5-dodecil-tio-pirazol	p.f. 45,5 a 46,5°C
	3-fenil-5-bencil-tio-pirazol	p.f. 84,5 a 86°C
	3-fenil-5-p-clorofenil-tio-pirazol	p.f. 159 a 160°C
5	3-fenil-5-fenil-sulfoxi-pirazol	p.f. 175 a 177°C
	3-p-clorofenil-5-fenil-tio-pirazol	p.f. 128 a 129,5°C
	3-p-bromofenil-5-fenil-tio-pirazol	p.f. 140 a 141°C
	3-(2,4-diclorofenil)-5-fenil-tio-pirazol	p.f. 87 a 89°C
	3-m-tolil-5-fenil-tio-pirazol	p.f. 148 a 149°C
10	3-(3,5-dimetil-fenil)-5-fenil-tio-pirazol	p.f. 93 a 94°C
	1,3-difenil-5-fenil-tio-pirazol	aceite n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,6301
	1-bencil-3-fenil-5-fenil-tio-pirazol	p.f. 76 a 77°C
	3-ciclohexil-5-fenil-tio-pirazol	p.f. 93 a 94°C
15	3-isopropil-5-fenil-tio-pirazol	p.f. 75 a 76°C
	3-(2-tienil)-5-fenil-tio-pirazol	p.f. 94 a 95°C
	1-benzoil-3-fenil-5-fenil-tio-pirazol	p.f. 101 a 102°C
	1- <del>α</del> -(2,4-diclorofenoxi)-propionil-3-fenil-5-fenil-tio-pirazol	p.f. 107,5 a 108,5°C
20	1-carbetoxi-3-fenil-5-fenil-tio-pirazol	p.f. 104,5 a 105,5°C
	1-(metil-carbamoil)-3-fenil-5-fenil-tio-pirazol	p.f. 91 a 92°C
	3-fenil-5-(2-benzotiazolil)-tio-pirazol	p.f. 143 a 144°C

25 Los compuestos muestran un fuerte efecto herbicida por lo que se pueden emplear como herbicidas, o bien para combatir el crecimiento de plantas indeseadas. Que los agentes tengan un



efecto selectivo o total depende en primera línea de la cantidad aplicada por unidad de área.

Por malas hierbas o bien plantas indeseadas se entiende toda planta mono o dicotiledónea que crece en lugares donde no se desea.

5

Así pueden combatirse con los agentes conforme a la invención

gramíneas, tales como

	Cynodon spp.	Dactylis spp.
10	Digitaria spp.	Avena spp.
	Echinochloa spp.	Bromus spp.
	Setaria spp.	Uniola spp.
	Panicum spp.	Poa spp.
	Alopecurus spp.	Leptochloa spp.
15	Lolium spp.	Brachiaria spp.
	Sorghum spp.	Eleusine spp.
	Agropyron spp.	Cenchrus spp.
	Phalaris spp.	Eragrostis spp.
	Apera spp.	Phragmites communis
20	y otros	
	Cyperaceae, tales como	
	Carex spp.	Eleocharis spp.
	Cyperus spp.	



Scirpus spp.

y otros;

malas hierbas dicotiledóneas, tales como  
malvaceae, por ejemplo

Abutilon theophrasti

Hibiscus spp.

5

Sida spp.

etc.

Malva spp.

Compositae, tales como

Ambrosia spp.

Centaurea spp.

Lactuca spp.

Tussilago spp.

10

Senecio spp.

Lapsana communis

Sonchus spp.

Tagetes spp.

Xanthium spp.

Erigeron spp.

Iva spp.

Anthemis spp.

Galinsoga spp.

Matricaria spp.

15

Taraxacum spp.

Artemisia spp.

Chrysanthemum spp.

etc.

Bidens spp.

Cirsium spp.

Convolvulaceae, tales como

20

Convolvulus spp.

Cuscuta spp.

Ipomoea spp.

etc.

Jaquemontia tamnifolia

Cruciferae, tales como

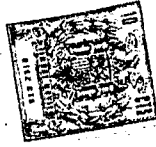
Barbarea vulgaris

Arabidopsis thaliana



- |    |                              |                   |
|----|------------------------------|-------------------|
|    | Brassica spp.                | Descurainia spp.  |
|    | Capsella spp.                | Draba spp.        |
|    | Sisymbrium spp.              | Coronopus didymus |
|    | Thlaspi spp.                 | Lepidium spp.     |
| 5  | Sinapis arvensis             | etc.              |
|    | Raphanus spp.                |                   |
|    | Geraniaceae, tales como      |                   |
|    | Erodium spp.                 | etc.              |
|    | Geranium spp.                |                   |
| 10 | Portulacaceae, tales como    |                   |
|    | Portulaca spp.               | etc.              |
|    | Primulaceae, tales como      |                   |
|    | Anagallis arvensis           | etc.              |
|    | Lysimachia spp.              |                   |
| 15 | Rubiaceae, tales como        |                   |
|    | Richardia spp.               | Diodia spp.       |
|    | Galium spp.                  | etc.              |
|    | Scrophulariaceae, tales como |                   |
|    | Linaria spp.                 | Digitalis spp.    |
| 20 | Veronica spp.                | etc.              |
|    | Solanaceae, tales como       |                   |
|    | Physalis spp.                | Nicandra spp.     |
|    | Solanum spp.                 | etc.              |
|    | Daturá spp.                  |                   |





- Polygonaceae, tales como  
Polygonum spp. Fagopyrum spp.  
Rumex spp. etc.
- Aizoaceae, tales como  
5 Mollugo verticillata etc.
- Amaranthaceae, tales como  
Amaranthus spp. etc.
- Boraginaceae, tales como  
Amsinchia spp. Anchusa spp.  
10 Myostis spp. etc.  
Lithospermum spp.
- Caryophallaceae, tales como  
Stellaria spp. Silene spp.  
Spergula spp. Cerastium spp.  
15 Saponaria spp. Agrostemma githago  
Scleranthus anuus etc.
- Chenopodiaceae, tales como  
Chenopodium spp. Atriplex spp.  
Kochia spp. Monolepsis nuttalisana  
20 Salsola Kali etc.
- Lythraceae, tales como  
Cuphea spp. etc.
- Oxalidaceae, tales como  
Oxalis spp.



- Ranunculaceae, tales como  
    Ranunculus spp.                      Adonis spp.  
    Delphinium spp.                     etc.
- Papaveraceae, tales como  
5      Papver spp.                        etc.  
    Fumaria officinalis
- Onagraceae, tales como  
    Jussiaea spp.                        etc.
- Rosaceae, tales como  
10     Alchemillia spp.                    etc.  
    Potentilla spp.
- Potamogetonaceae, tales como  
    Potamogeton spp.                    etc.
- Najadaceae, tales como  
15     Najas spp.                         etc.
- Marsileaceae, tales como  
    Marsilea quadrifolia                etc.
- Polypodiaceae, tales como  
    Pteridium aquilinum
- 20     Alismataceae, tales como  
    Alisma spp.                         etc.  
    Sagittaria sagittifolia
- Equisetaceae, tales como  
    Equisetaceae spp.                  etc.



La cantidad de aplicación de los agentes conforme a la invención puede variar y depende en primer lugar de la clase de efecto deseado.

5 La cantidad de aplicación asciende, generalmente, a 0,1 a 15 kg o más, preferentemente 0,2 a 6 kg de sustancia activa por hectárea.

Los nuevos agentes pueden emplearse en cultivos de cereales, tales como

	Avena spp.	Sorghum
10	Triticum spp.	Zea mays
	Hordeum spp.	Panicum miliaceum
	Secale spp.	Oryza spp.

y en cultivos de dicotiledóneas, tales como

	Cruciferae, por ejemplo	
15	Brassica spp.	Raphanus spp.
	Sinapis spp.	Lepidium spp.
	Compositae, por ejemplo	
	Lactuca spp.	Carthamus spp.
	Helianthus spp.	Scorzonera spp.
20	Malvaceae, por ejemplo	
	Gossypium hirsutum	



- Leguminosae, por ejemplo
- |                |                |
|----------------|----------------|
| Medicago spp.  | Phaseolus spp. |
| Trifolium spp. | Arachis spp.   |
| Pisum spp.     | Glycine Max    |
- 5 Chenopodiaceae, por ejemplo
- |               |  |
|---------------|--|
| Beta vulgaris |  |
| Spinacia spp. |  |
- Solanaceae, por ejemplo
- |              |                 |
|--------------|-----------------|
| Solanum spp. | Capsicum annuum |
|--------------|-----------------|
- 10 Nicotiana spp.
- Linaceae, por ejemplo
- |            |  |
|------------|--|
| Linum spp. |  |
|------------|--|
- Umbelliferae, por ejemplo
- |                   |                  |
|-------------------|------------------|
| Petroselinum spp. | Apium graveolens |
|-------------------|------------------|
- 15 Daucus carota
- Rosaceae, por ejemplo
- |  |          |
|--|----------|
|  | Fragaria |
|--|----------|
- Cucurbitaceae, por ejemplo
- |              |                |
|--------------|----------------|
| Cucumis spp. | Cucurbita spp. |
|--------------|----------------|
- Liliaceae, por ejemplo
- |             |  |
|-------------|--|
| Allium spp. |  |
|-------------|--|
- 20 Vitaceae, por ejemplo
- |                |  |
|----------------|--|
| Vitis vinifera |  |
|----------------|--|
- Bromeliaceae, por ejemplo
- |                |  |
|----------------|--|
| Ananas sativus |  |
|----------------|--|



La aplicación se efectúa, por ejemplo, en forma de soluciones, polvos, suspensiones o dispersiones, emulsiones, dispersiones de aceite, pastas, agentes de espolvoreo, de esparcimiento, granulados directamente pulverizables, pulverizando, atomizando, espolvoreando, esparciendo o regando. Las formas de aplicación vienen determinadas por las finalidades del empleo, pero en todo caso es necesario que esté asegurada la más fina repartición posible de las sustancias activas.

Para la obtención de soluciones, emulsiones, pastas y dispersiones de aceite directamente pulverizables entran en consideración, las fracciones de aceite mineral del punto de ebullición medio hasta elevado, tales como querosina o aceite Diesel, además aceites de alquitran de carbón etc., así como aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, xilol, parafina, tetrahidronaftalina, naftalinas alquiladas o sus derivados, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol, cloroformo, tetracloruro de carbono, ciclohexanol, ciclohexanona, clorobenceno, isoforona etc., disolventes fuertemente polares, por ejemplo, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, N-metilpirilidona, agua etc.

Las formas de aplicación acuosas pueden prepararse mediante la adición de agua a concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (povos pulverizables) y dispersiones de



aceite. Para obtener emulsiones, pastas o dispersiones de  
acéite pueden homogeneizarse las sustancias como tales o  
disueltas en un aceite o en un disolvente mediante agentes  
reticulantes, adhesivos, dispersantes, emulsionantes en  
5 agua. Pero también es posible obtener concentrados compues-  
tos de sustancia activa, agentes de reticulación, adhesión,  
dispersión o de emulsión y eventualmente disolventes o  
aceites diluibles con agua.

Como sustancias tensioactivas sean mencionadas:

10 sales alcalinas, alcalinotérreas, sales amónicas de ácido  
ligninosulfónico, ácidos naftalinosulfónicos, ácidos fenosul-  
fónicos, alquilanilsulfonatos, alquilsulfatos, alquilsulfona-  
tos, sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido dibutilnafta-  
linosulfónico, sulfato de lauriléter, sulfatos de alcohol  
15 graso, sales alcalinas y alcalinotérreas de ácidos grasos,  
sales de hexadecanoles sulfatados, heptadecanoles, octade-  
canoles, sales de glicoléter de alcohol graso sulfatado, produc-  
tos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de  
la naftalina con formaldehído, productos de condensación de  
20 la naftalina o bien de los ácidos naftalinosulfónicos con  
fenol y formaldehído, polioxietilen-octilfenoléter, isooctil-  
fenol, octilfenol, nonilfenol etoxilados, alquilfenolpoligli-  
coléter, tributilfenilpoliglicoléter, alcoholes de alquilaril-  
poliéter, alcohol de isotridecilo, condensados de óxido eti-



lénico de alcohol graso, aceite de ricino etoxilado, polioxi-etilenaalquiléter, polioxipropileno etoxilado, acetal de poliglicoléter de laurilalcohol, éster sorbítico, lignina, lejías residuales sulfíticas y metilcelulosa.

- 5 Los polvos, agentes de esparcimiento y de espolvoreo pueden obtenerse mezclando o moliendo las sustancias activas junto con un soporte sólido.

Los granulados, por ejemplo, granulados recubiertos, impregnados y granulados homogéneos pueden producirse mediante enlace de las sustancias activas con soportes sólidos. Soportes sólidos son, por ejemplo, tierras minerales, tales como silcagel, ácidos silícicos, geles de silicio, silicatos, talco, caclín, attaclay, caliza, cal, tiza, talco, bol, loess, arcilla, dolomita, diatomita, sulfato de calcio y de magnesio, óxido de magnesio, sustancias plásticas molidas, abonos, tales como sulfato amónico, fosfato amónico, nitrato amónico, ureas y productos vegetales, tales como harinas de cereales, de corteza, de madera y de cáscara de nuez, polvos de celulosa y otros soportes sólidos.

- 20 Las formulaciones contienen entre 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferentemente entre 0,5 y 90 % en peso.



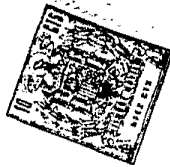
A las mezclas o a cada sustancia activa se puede adicionar, en caso dado inmediatamente antes de aplicarlas (mezcla de tanque), aceites de diferente tipo, herbicidas, fungicidas, nematocidas, insecticidas, bactericidas, elementos pizcas,  
5 abonos, agentes antiespumantes (por ejemplo siliconas), reguladores de crecimiento, antidotos u otros compuestos de efecto herbicida, tales como  
anilinas sustituidas,  
ácidos ariloxicarboxílicos sustituidos, así como sus sales,  
10 ésteres y amidas,  
éteres sustituidos,  
ácidos arsónicos sustituidos, así como sus sales, ésteres y amidas,  
bencimidazoles sustituidos,  
15 benzisotiazoles sustituidos,  
dióxidos de benztiazinona sustituidos,  
benzoxacinas sustituidas,  
benzoxacinonas sustituidas,  
benztiazoles sustituidos,  
20 biuretes sustituidos,  
quinolinas sustituidas,  
carbamatós sustituidos,  
ácidos carboxílicos alifáticos sustituidos, así como sus sales, ésteres y amidas,



- ácidos carboxílicos aromáticos sustituidos, así como sus sales ésteres y amidas,  
carbamoilalquiltiol o carbamoilalquilditiofosfatos sustituidos,
- 5 quinazolinas sustituidas,  
ácidos cicloalquilamidocarbotiólicos sustituidos, así como sus sales ésteres y amidas,  
cicloalquilcarbonamidotiazoles sustituidos,  
ácidos dicarboxílicos sustituidos, así como sus sales, ésteres
- 10 y amidas,  
sulfonatos de dihidrobenzofuranilo sustituidos,  
disulfuros sustituidos,  
sales de dipiridilio sustituidas,  
ditiocarbamatos sustituidos,
- 15 ácidos ditiofosfóricos sustituidos, así como sus sales, ésteres y amidas,  
ureas sustituidas,  
hexahidro-1-H-carbotioatos sustituidos,  
hidantoínas sustituidas,
- 20 sales de hidrazonio sustituidas,  
hidracidas sustituidas,  
isooxazolpirimidonas sustituidas,  
imidazoles sustituidos,  
isotiazolpirimidonas sustituidas,
- 25 cetonas sustituidas,



- naftoquinonas sustituidas,  
nitrilos alifáticos sustituidos,  
nitrilos aromáticos sustituidos,  
oxadiaholes sustituidos,  
5 oxadiazinonas sustituidas,  
oxadiazolidindionas sustituidas,  
oxadiazindionas sustituidas,  
fenoles sustituidos, así como sus sales y ésteres,  
ácidos fosfónicos sustituidos, así como sus sales, ésteres  
10 y amidas,  
cloruros fosfónicos sustituidos,  
fosfonalquilglicinas sustituidas,  
fosfitas sustituidas,  
ácidos fosfóricos sustituidos, así como sus sales, ésteres  
15 y amidas,  
piperidinas sustituidas,  
pirazoles sustituidos,  
ácidos pirazolalquilcarboxílicos sustituidos, así como sus  
sales, ésteres y amidas,  
20 sales de pirazolio sustituidas,  
pirazolioalquilsulfatos sustituidos,  
piridacinas sustituidas,  
piridazonas sustituidas,  
ácidos piridincarboxílicos sustituidos, así como sus sales,  
25 ésteres y amidas,



- piridinas sustituidas,  
carboxilatos de piridina sustituidos,  
piridinonas sustituidas,  
pirimidinas sustituidas,  
5 pirimidonas sustituidas,  
ácidos pirrolidincarboxílicos sustituidos, así como sus sales,  
ésteres y amidas,  
pirrolidinas sustituidas,  
pirrolidonas sustituidas,  
10 ácidos arilsulfónicos sustituidos, así como sus sales, ésteres y amidas,  
estirenos sustituidos,  
tetrahidro-oxadiazindionas sustituidas,  
tetrahidro-oxadiazoldionas sustituidas,  
15 tetrahidrometanoindenos sustituidos,  
tetrahidro-oxadiazoltionas sustituidas,  
tetrahidrotiadiazintionas sustituidas,  
tetrahidrotiadiazoldionas sustituidas,  
amidas de ácido tiocarboxílico aromáticas sustituidas,  
20 ácidos tiocarboxílicos sustituidos, así como sus sales,  
ésteres y amidas,  
tiolcarbamatos sustituidos,  
tioureas sustituidas,  
ácidos tiosfóricos sustituidos, así como sus sales, ésteres  
25 y amidas,  
triazinas sustituidas,



triazoles, sustituidos,  
uracilos sustituidos,  
uretindionas sustituidas;

5 los últimos compuestos herbicidas pueden aplicarse tanto  
antes como después de la aplicación de las sustancias activas  
como tales o de las mezclas de las sustancias activas con-  
forme a la invención.

10 La adición de estos agentes a los herbicidas conforme a la  
invención puede efectuarse en una proporción en peso de  
1 : 10 a 10 : 1. Lo mismo puede decirse de aceites, fungici-  
das, nematocidas, insecticidas, bactericidas, antídotos  
y reguladores del crecimiento.

Los agentes conforme a la invención pueden aplicarse uno o  
varias veces entre otros

15                   antes de plantar  
                  después de plantar  
                  antes de la siembra  
                  antes de la emergencia  
                  después de la emergencia  
20                   o durante la emergencia de las plantas  
                  de cultivo o de las plantas indeseadas.



EJEMPLO 8

En el invernadero se tratan diferentes plantas teniendo una altura de crecimiento de 6 a 18 cm con las siguientes sustancias activas

- 5 I 3-fenil-5-feniltio-pirazol  
II 3-fenil-5-bencil-tio-pirazol  
III 1-acetil-3-fenil-5-fenil-tio-pirazol

en comparación con la sustancia activa

IV metilsulfato de 1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio,

10 estando las sustancias activas en cada caso dispersadas o emulsionadas en 500 l de agua por hectárea. La cantidad de aplicación ascendió en cada caso a 0,75 kg/ha de sustancia activa.

15 Al cabo de 2 a 3 semanas se comprobó que las sustancias activas I a III mostraron un mejor efecto herbicida, teniendo la misma compatibilidad con las plantas de cultivo que la sustancia activa IV.

El resultado del experimento se indica en la tabla siguiente:



sustancia activa:		I	II	III	IV
kg/ha		0,75	0,75	0,75	0,75
<u>plantas útiles:</u>					
	Triticum aestivum	0	0	0	0
5	Hordeum vulgare	0	0	0	0
	Beta vulgaris	0	0	0	0
	Brassica napus	0	0	0	0
<u>plantas indeseadas:</u>					
	Alopecurus myosuroides	80	70	75	40
10	Avena fatua	90	70	80	30
	Lolium multiflorum	70	50	60	10
	Poa annua	80	60	70	20
0 = sin daño					
100 = destrucción total					

15

EJEMPLO 9

En el invernadero se llenan tiestos experimentales con tierra arenosa y arcillosa y se siembran diferentes semillas.

Inmediatamente después se tratan con las sustancias activas

I 3-fenil-5-fenil-tio-pirazol

20 II 3-fenil-5-bencil-tio-pirazol

III 1-acetil-3-fenil-5-fenil-tio-pirazol

en comparación con la sustancia activa

IV metilsulfato de 1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio,



estando las sustancias activas en cada caso dispersadas o emulsionadas en 500 l de agua por hectárea. La cantidad de aplicación ascendió a 2 kg/ha de sustancia activa.

5 Al cabo de 3 a 4 semanas se comprobó que las sustancias activas I a III mostraron un mejor efecto herbicida, teniendo la misma compatibilidad con las plantas de cultivo que la sustancia activa IV.

El resultado del experimento se indica en la tabla siguiente:

	sustancia activa	I	II	III	IV
10	kg/ha	2,0	2,0	2,0	2,0
	<u>plantas útiles:</u>				
	Triticum aestivum	5	5	5	5
	Hordeum vulgare	0	0	0	0
	Beta vulgaris	0	0	0	0
15	Brassica napus	0	0		0
	<u>plantas indeseadas:</u>				
	Alopecurus myosuroides	90	60	60	20
	Lolium multiflorum	100	70	75	10
	Lolium perenne	90	70	70	10
20	Poa annua	100	80	75	20
	Echinochloa crus-galli	90	-	90	10
	0 = sin daño				
	100 = destrucción total				



EJEMPLO 10

90 partes en peso del compuesto I se mezclan con 10 partes en peso de N-metil-D-pirrolidona obteniendo así una solución apropiada para ser aplicada en forma de gotas minúsculas.

5

EJEMPLO 11

20 partes en peso del compuesto I se disuelven en una mezcla que se compone de 80 partes en peso de xilol, 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 oléico, 5 partes en peso de la sal cálcica del ácido dodecibencenosulfónico 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 la solución finamente en 100 000 partes en peso de agua se obtiene una dispersión acuosa que contiene un 0,02 por ciento en peso de la sustancia activa.

15

EJEMPLO 12

20 partes en peso del compuesto I se disuelven en una mezcla compuesta 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. Vertien-

20



do y distribuyendo finamente la solución en 100 000 partes en peso de agua se obtiene una dispersión acuosa que contiene un 0,02 por ciento en peso de la sustancia activa.

#### EJEMPLO 13

5 20 partes en peso del compuesto I se disuelven en una mezcla compuesta de 25 partes en peso de ciclohexanol, 65 partes en peso de una fracción de aceite mineral del 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  
10 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 por ciento en peso de la sustancia activa.

#### EJEMPLO 14

15 20 partes en peso de la sustancia activa del ejemplo 3 se mezclan bien con 3 partes en peso de la sal sódica del ácido diisobutilnaftalin- $\alpha$ -sulfónico, 17 partes en peso de la sal sódica de un ácido ligninosulfónico de una lejía residual sulfúrica y 60 partes en peso de silicagel pulverulento  
20 y se molturan 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 por ciento en peso de la sustancia activa.



EJEMPLO 15

3 partes en peso del compuesto I se mezclan íntimamente con  
97 partes en peso de caolín finamente particulado. Se ob-  
tiene de esta manera un agente de espolvoreo que contiene un  
5 3 por ciento en peso de la sustancia activa.

EJEMPLO 16

30 partes en peso del compuesto I se mezclan íntimamente  
con una mezcla de 92 partes en peso de silicagel pulveru-  
lento y 8 partes en peso de aceite de parafina pulverizado  
10 sobre la superficie de dicho silicagel. De esta manera se  
obtiene una preparación de la sustancia activa con buena  
adherencia.

EJEMPLO 17

En el invernadero se tratan diferentes plantas, teniendo  
15 una altura de crecimiento de 5 a 16 cm con las siguientes  
sustancias activas

- I 3-(3',5'-dimetil-fenil)-5-fenil-tio-pirazol  
0,75 kg/ha + 2 l/ha de producto de adición de 6 a  
7 moles de óxido etilénico a 1 mol de isooctilfenol
- 20 II 1/2-(2,4-diclorofenoxi)-propionil-3-feniltiopirazol  
0,75 kg/ha + 2 l/ha de producto de adición de 6 a  
7 moles de óxido etilénico a 1 mol de isooctilfenol,



en cada caso dispersadas o emulsionadas en 500 l de agua por hectárea. Al cabo de 2 a 3 semanas se comprobó que las sustancias activas mostraron un buen efecto herbicida y una buena compatibilidad con las plantas de cultivo.

5 El resultado del experimento se indica en la tabla siguiente:

sustancia activa	I	II
kg/ha	0,75 + 2,0	0,75 + 2,0
<u>plantas útiles</u>		
Triticum aestivum	0	0
10 Hordeum vulgare	0	0
Secale cereale	0	0
Beta vulgaris	0	0
<u>plantas indeseadas</u>		
Avena fatua	80	80
15 Sinapis arvensis	70	90

0 = sin daño  
100 = destrucción total

EJEMPLO 18

En el invernadero se llenan tiestos experimentales con  
20 tierra arenosa y arcillosa y se siembran diferentes semillas.



Inmediatamente después se efectúa el tratamiento con las sustancias activas

I 3-(3',5'-dimetilfenil)-5-fenil-tio-pirazol

II 1- $\alpha$ -(2,4-diclorofenoxi)-propionil-3-fenil-5-fenil-tio-pirazol

5

en cada caso dispersadas o emulsionadas en 500 l de agua por hectárea. La cantidad de aplicación ascendió en cada caso a 2 kg/ha de sustancia activa. Al cabo de 4 a 5 semanas se comprobó que las sustancias activas I y II mostraron un buen efecto herbicida, teniendo una buena compatibilidad con las plantas de cultivo.

10

El resultado del experimento se indica en la tabla siguiente:

sustancia activa	I	II
kg/ha	2	2
<u>plantas útiles</u>		
Triticum aestivum	5	5
Hordeum vulgare	5	5
Beta vulgaris	0	0
<u>plantas indeseadas</u>		
Echinochloa crus galli	50	90
Lolium multiflorum	60	80
Sinapis arvensis	80	90

15

20

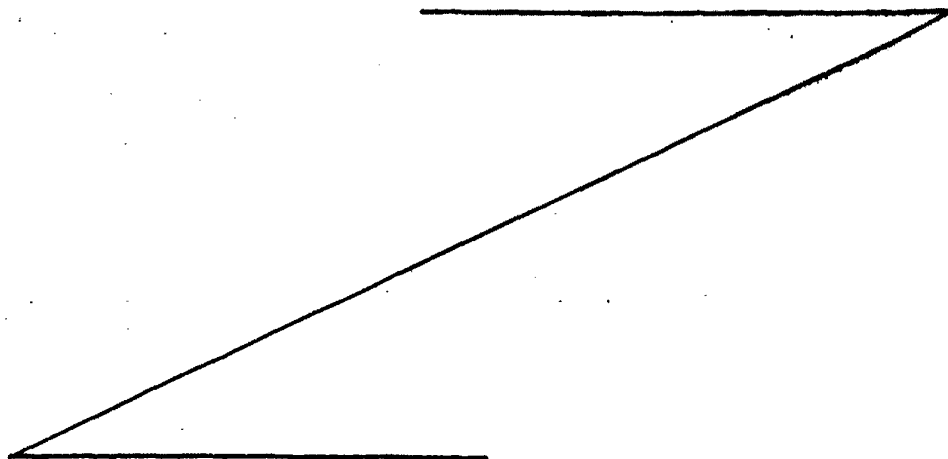
0 = sin daño

100 = destrucción total

Los siguientes compuestos tienen una eficiencia biológica correspondiente a la de los compuestos indicados en los ejemplos 17 y 18:

- 3-fenil-5-metil-tio-pirazol
- 5 3-isopropil-5-fenil-tio-pirazol
- 3-ciclohexil-5-fenil-tio-pirazol
- 3-tiofenil-5-fenil-tio-pirazol
- 1-bencil-3-fenil-5-fenil-tio-pirazol
- 1-fenil-3-fenil-5-fenil-tio-pirazol
- 10 1-benzoil-3-fenil-5-fenil-tio-pirazol
- 1-(N-metil-carbamoil)-3-fenil-5-fenil-tio-pirazol
- 1-(N-fenil-carbamoil)-3-fenil-5-fenil-tio-pirazol.

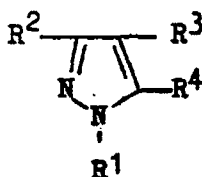
15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para la obtención de pirazoles sustituidos, de la fórmula

5



10

en la que R<sup>1</sup> significa hidrógeno, un radical alquilo, cicloalquilo o aralquilo, un grupo fenilo en caso dado sustituido, o un radical acilo de fórmula -CO-R<sup>6</sup> ó -CO-N<sup>R<sup>7</sup></sup> y R<sup>6</sup> significa hidrógeno, un radical alquilo en caso dado sustituido, un radical alcoxi o fenoxi, o un radical fenilo, y R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son iguales o desiguales y representan hidrógeno, alquilo, fenilo o alquinilo en caso dado sustituido, R<sup>2</sup> es un radical alquilo en caso dado sustituido, un radical cicloalquilo, o un radical fenilo en caso dado sustituido, o un radical heterocíclico con átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre en el anillo, R<sup>3</sup> significa hidrógeno, cloro, bromo o un radical alquilo inferior, R<sup>4</sup> significa los radicales de -S-R<sup>5</sup>, -SO-R<sup>5</sup> ó -SO<sub>2</sub>-R<sup>5</sup>, y R<sup>5</sup> es un radical alquilo, cicloalquilo, aralquilo o un radical fenilo en caso dado sustituido, o un radical heterocíclico con átomos de oxígeno, nitrógeno ó azufre en el anillo, caracterizado porque se hace reaccionar una hidracina de fórmula

25

