

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



| | | |
|---------|-----------------------|----------|
| (18) ES | (11) NUMERO | (10) A 1 |
| (21) | 436.124 | |
| (22) | FECHA DE PRESENTACION | |
| | 27-3-75 | |

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|----------------------------------|------------|-----------|
| (30) PRIORIDADES: (31) NUMERO | (32) FECHA | (33) PAIS |
| 34939/1974 | 28-3-74 | Japón |

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|--|
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (51) CLASIFICACION INTERNACIONAL | (62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | CO7D/A01N | |

| |
|--|
| (64) TITULO DE LA INVENCION |
| UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE PIRAZOL |

| |
|------------------------|
| (71) SOLICITANTE (ES) |
| SANKYO COMPANY LIMITED |

| |
|--|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| 1-6, 3-Chome, Nihonbashi Honcho, Chuo-ku, TOKYO, Japón |

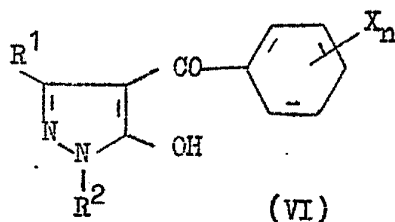
| |
|---|
| (72) INVENTOR (ES) |
| Takuo Konotsune; Katsuhiko Kawakubo, ambos de nacionalidad japonesa, los cuales han cedido sus derechos a la entidad solicitante. |

| |
|-------------------|
| (73) TITULAR (ES) |
| |

| |
|----------------------------|
| (74) REPRESENTANTE |
| D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU |

1 Esta invención se refiere a la preparación de nuevos
derivados del pirazol útiles como herbicidas y también a un
cierto grupo de nuevos derivados del pirazol.

5 Los compuestos de esta invención responden a la fórmula:



10 (en la que

R^1 representa el átomo de hidrógeno o un radical alquilo;

15 R^2 representa un radical alquilo o un radical alqueno;

X representa un átomo de halógeno, un grupo nitro, un radical alquilo, un radical alquilo halogenado, un radical alcoxi, un radical alcanosulfonilo, un grupo ciano, un radical alquiltio, un radical acilo alifático o un radical benzóilo;

20

n es 1, 2, 3 o 4 y cuando n es 2, 3 o 4, los sustituyentes X pueden ser iguales o diferentes; y

25 o una sal de éste o un éster de ácido orgánico de éste, junto con un soporte o diluyente aceptable desde el punto de vista agrícola.

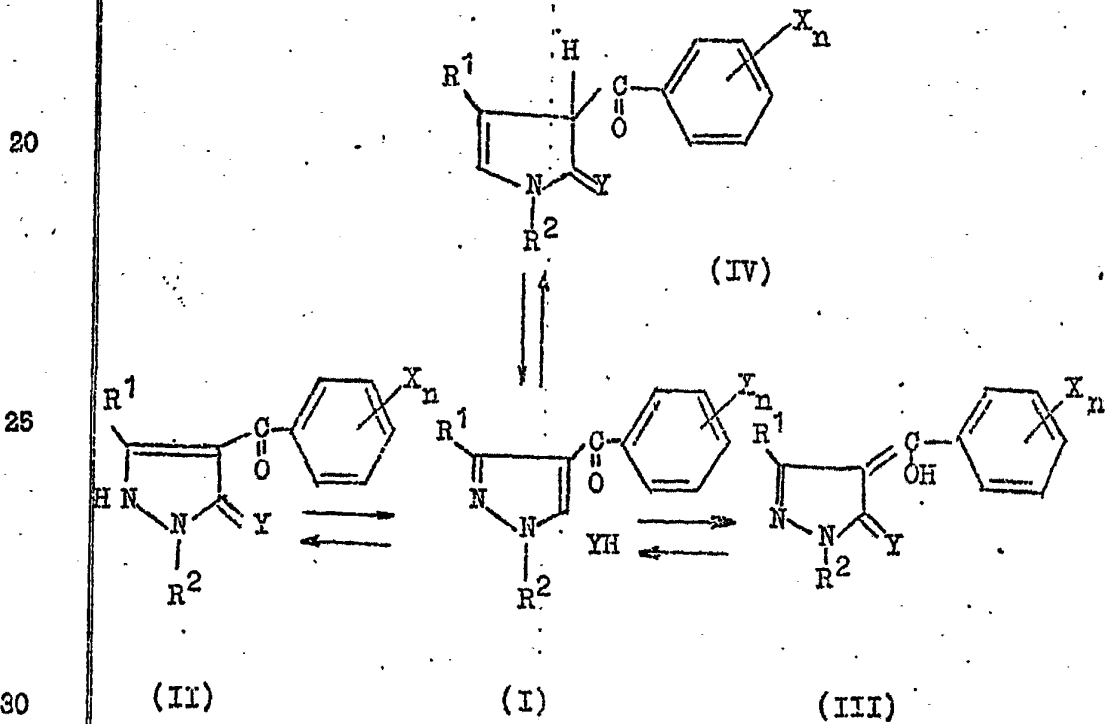
30 De acuerdo con otro aspecto de esta invención se proporciona un método para el control de plantas indeseadas que

1 comprende la aplicación a dichas plantas o al suelo de un
compuesto que tiene la fórmula (I) o una sal o éster de és-
te como se definió anteriormente.

5 De acuerdo con otro aspecto de esta invención se pro-
porcionan nuevos derivados del pirazol que tienen la fórmu-
la (I) y sales y ésteres de éstos como se definió anterior-
mente, previendo que X no representa un sustituyente 2-clo-
ro o 4-nitro cuando R¹ y R² representan radicales metilo, n
es 1 y Y representa un átomo de oxígeno.

10 (Las síntesis de 1,3-dimetil-4-(2-clorobenzoil)-5-hi-
droxipirazol y 1,3-dimetil-4-(4-nitrobenzoil)-5-hidroxipira-
zol son ampliamente expuestas sin indicación alguna de sus
propiedades en "The Chemistry of Heterocyclic Compounds"
(de procedencia rusa, 1972, Nº 6, 799-804)).

15 Los compuestos de la fórmula (I) antes mencionados se
pueden indicar en la forma de tautomerismo como se muestra
a continuación



1 (en las que R^1 , R^2 , X, Y y n tienen el mismo significado
que anteriormente).

5 En la fórmula (I) anteriormente mencionada, R^1 es pre-
ferentemente un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de
cadena recta o ramificada que tiene 1 a 6 átomos de carbono,
especialmente 1 a 3 átomos de carbono, por ejemplo, un radi-
cal metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobu-
tilo, s-butilo, t-butilo, n-pentilo, isopentilo, s-amilo,
2-metilbutilo, t-amilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo,
10 3-metil pentilo, 4-metilpentilo, 3-hexilo, 2-etilbutilo, 2-
metil-2-pentilo o 2,2-dimetilbutilo.

15 R^2 es preferiblemente un radical alquilo de cadena
recta o ramificada que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, es-
pecialmente 1 a 3 átomos de carbono como se ejemplificó con
relación a R^1 o un radical alqueno de cadena recta o ra-
mificada que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, particular-
mente de 3 a 4 átomos de carbono, tales como radical alilo,
1-propenilo, isopropenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 1-metil-
2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-me-
20 til-2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-
butenilo, 3-metil-2-butenilo, 3-pentenilo, 2-hexenilo, 3-
hexenilo o 4-hexenilo.

25 X es preferentemente un átomo de halógeno tal como un
átomo de cloro, bromo, fluor o yodo; un grupo nitro; un ra-
dical alquilo de cadena recta o ramificada que tiene de 1 a
4 átomos de carbono tal como radical metilo, etilo, n-propi-
lo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, particularmen-
te un radical metilo; un radical alquilo que tiene de 1 a 2
átomos de carbono y sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno
30 tal como un radical trifluormetilo, 2,2,2-tricloretilo, 2,2-

1 dibrometilo, 2,2,2-tribrometilo, 2-yodetilo o 2,2-diyodeti-
lo; un radical alcoxi de cadena recta o ramificada que tie-
ne de 1 a 4 átomos de carbono tal como un radical metoxi,
etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi o isobutoxi, parti-
5 cularmente un radical metoxi; un radical alcanosulfonilo de
cadena recta o ramificada que tiene 1 a 4 átomos de carbono
tal como metanosulfonilo, etanosulfonilo, 1-propanosulfoni-
lo, 2-propanosulfonilo; 1-butanosulfonilo o 2-butanosulfo-
nilo, particularmente un radical metanosulfonilo; un grupo
10 ciano; un radical alquiltio de cadena recta o ramificada tal
como un radical metiltio, etiltio, n-propiltio, isopropiltio,
n-butiltio o isobutiltio; un radical acilo alifático tal co-
mo un radical alcanilo de cadena recta o ramificada que
tiene de 2 a 5 átomos de carbono tal como un radical aceti-
15 lo, propionilo, butirilo o pivaloilo.

El grupo de los compuestos de fórmula (I) mas preferi-
ble en vista de sus propiedades herbicidas son aquéllos en
los que R¹ es un radical metilo, R² es un radical metilo o
2-propenilo, X es un átomo de cloro, un radical nitro, un
20 grupo ciano, un radical metilo, un radical metoxi, un radi-
cal metanosulfonilo o un radical trifluormetilo y n es 1, 2
o 3, siendo, cuando n es 2 o 3, los sustituyentes X el mis-
mo o diferentes.

Las sales de los compuestos de fórmula (I) anteriormen-
25 te mencionada son las sales con iones metálicos mono a tri-
valentes tales como sodio, potasio, calcio, magnesio, alumi-
nio, hierro, manganeso, cinc, níquel, cobalto o cobre; las
sales con iones complejos tales como $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$,
 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$, $[\text{Al}(\text{OH})]^{++}$, $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$, $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{++}$,
30 o $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]^{++}$; las sales con ion amonio tales co-

1 NH_4^+ , $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3^+$, $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{NH}_3^+$, o
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$; las sales con ácidos minerales tales como
ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido
bromhídrico.

5 Los ésteres de ácidos orgánicos de los compuestos de
la fórmula (I) anteriormente mencionada en particular son
ésteres capaces de liberar los compuestos originales (I)
por descomposición por aplicación. Los ácidos que proporcio-
nan tales ésteres son:

10 (1) un ácido carboxílico alifático, alicíclico o aromático
de fórmula R^3COOH

en el que R^3 es un radical alquilo de cadena recta o ramifi-
cada que tiene de 1 a 17 átomos de carbono tal como radical
metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo,
15 t-butilo, heptilo, undecilo, tetradecilo o heptadecilo;

un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbo-
no, particularmente de 1 a 2 átomos de carbono, y sustitui-
do con 1 a 4 átomos de halógeno, tal como radical clorometi-
lo, bromometilo, yodometilo, 2,2,2-tricloretilo, 2,2-dibro-
20 metilo, 2,2,2-tribrometilo, 2-yodetilo, 2,2-diyodetilo o
1,2,2-tetrafluoretilo;

un radical alqueno de cadena recta o ramificada que
tiene de 2-17 átomos de carbono, particularmente de 3-5 áto-
mos de carbono, tal como un radical vinilo, isopropenilo,
25 propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 2-bute-
nilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-butenilo,
1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 2-heptenilo, 2-unde-
cenilo, 2-tetradecenilo, 2-heptadecenilo, 3-heptadecenilo,
o 8,11-heptadecadienilo;

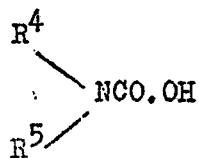
30 un radical cicloalquilo de 5-7 miembros tal como ra-

1 dical ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo;
un radical fenilo que puede tener de 1 a 3 sustituyentes elegidos de un grupo nitro, un átomo de halógeno y un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, particularmente 1 átomo de carbono, tal como fenilo, 2-nitrofenilo, 4-nitrofenilo, 2-tolilo, 3-tolilo, 4-tolilo, 2-clorofenilo, 4-clorofenilo, 2-bromofenilo, 4-bromofenilo, 2,4-diclorofenilo, 2,4,6-triclorofenilo o 2-cloro-4-nitrofenilo;

un radical fenilalquilo que puede tener de 1 a 3 sustituyentes elegidos de grupos nitro y átomos de halógeno en el radical fenilo y que tiene 1-5 átomos de carbono, particularmente 1 o 2 átomos de carbono, en el radical alquilo, tal como radical bencilo, fenetilo, fenilpropilo, fenilbutilo, fenilpentilo, 4-nitrobencilo, 4-nitrofenetilo, 2-clorobencilo, 4-clorofenetilo, 2-bromobencilo, 4-bromofenetilo, 3-(2,4-diclorofenil)propilo o 4-(2,4,6-triclorofenil)butil;

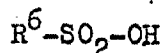
un radical estirilo;
o un radical fenoxialquilo que puede tener 1 o 2 sustituyentes elegidos de átomos de halógeno y radicales metilo en el radical fenilo y tiene 1 a 3 átomos de carbono en el radical alquilo;

(2) un ácido carbámico de fórmula



en la que R⁴ y R⁵ representan individualmente un radical alquilo de cadena recta o ramificada que tiene de 1-4 átomos de carbono tal como un radical metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo o isobutilo o R⁴ y R⁵ representan conjuntamente el radical pentametileno

1 (3) un ácido sulfónico de fórmula



5 en la que R^6 representa un radical alquílico de cadena recta o ramificada que tiene de 1-4 átomos de carbono tal como radical metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo o isobutilo;

10 un radical alquilo sustituido con 1-3 átomos de halógeno y que tiene 1-3 átomos de carbono, particularmente 1 o 2 átomos de carbono tal como radical clorometilo, bromometilo, yodometilo, trifluormetilo, 1-cloretilo, 1-brometilo o 1,1-dicloroetilo;

15 o un radical fenilo que puede estar sustituido por un radical alquilo de cadena recta o ramificada de 1-12 átomos de carbono, particularmente 1 o 2 átomos de carbono, por ejemplo, un radical metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo o dodecilo o por un átomo de halógeno, por ejemplo, cloro;

(4) un diéster de ácido tiosulfónico de fórmula



25 en la que los sustituyentes R^7 pueden ser el mismo o diferentes y representan un radical alquilo inferior de cadena recta o ramificada que tiene de 1-4 átomos de carbono tal como radical metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo o isobutilo;

(5) un monoéster de ácido carbónico o tiocarbónico de fórmula



en la que R^8 representa un radical alquilo inferior de cade-

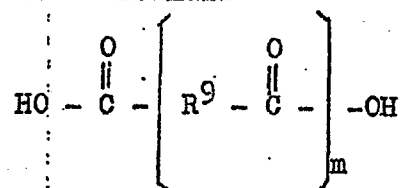
1 na recta o ramificada que tiene de 1-4 átomos de carbono tal como un radical metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo o s-butilo;

un radical fenilo;

5 o un radical fenilalquilo que puede tener 1-3 sustituyentes elegidos de grupos nitro y átomos de halógeno en el radical fenilo y que tiene 1 o 2 átomos de carbono en el radical alquilo, tal como radical bencilo, fenetilo, 4-nitrobencilo, 2-clorobencilo, 4-clorofenetilo, 2-bromobencilo, 10 2,4-diclorobencilo o 2,4,6-triclorobencilo;

y Y representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre

(6) un ácido dibásico de fórmula



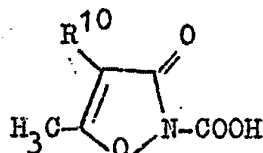
15

en la que m es 0 o 1;

R⁹ es un radical alquileno que tiene de 1 a 10 átomos de carbono tal como un radical metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, octametileno o decametileno; un radical 20 vinileno; un radical o-, m-, o p-fenileno; o un enlace carbono-carbono; y

(7) un ácido 3-oxo-4-isoxazolin-2-il carboxílico de fórmula

25



en la que R¹⁰ es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno.

Los ácidos preferidos para la esterificación son los 30 ácidos carboxílicos que tienen la fórmula anterior en la que

1 R³ es un radical haloalquilo que tiene 1-2 átomos de carbono y 1-4 átomos de halógeno, un radical alqueno que tiene
3-5 átomos de carbono, un radical cicloalquilo de 5 o 6 miembros, un radical fenilo, que tenga opcionalmente 1-3 sustituyentes elegidos de grupos nitro, radicales metilo, y átomos de halógeno; un radical fenilalquilo que tiene 1 o 2
5 átomos de carbono en el radical alquilo que tiene opcionalmente 1-3 sustituyentes elegidos de grupos nitro y átomos de halógeno en el radical fenilo; o un radical fenoxialquilo que tiene 1 o 2 átomos de carbono en el radical alquilo y que tiene opcionalmente 1 o 2 sustituyentes elegidos de átomos de halógeno y grupos nitro; los ácidos sulfónicos que tienen la fórmula de mas arriba en la que R⁶ es un radical alquilo de 1-3 átomos de carbono, un radical haloalquilo de 1 o 2 átomos de carbono y 1-3 átomos de halógeno o un radical fenilo que tiene opcionalmente sustituyentes alquilo C₁ o C₂ o halógeno; y los ácidos dibásicos que tienen la fórmula de mas arriba en la que R⁹ es un radical alqueno de 1-3 átomos de carbono y m es cero o 1.

20 Los compuestos que tienen la fórmula (I) anteriormente mencionada que se pueden utilizar en la presente composición herbicida son ilustrativamente ejemplificados como sigue (Compuesto N° será frecuentemente referido como aquí mas adelante).

| 25 | <u>Compuesto N°</u> | <u>Compuesto</u> |
|----|---------------------|---|
| | 1 | 1,3-dimetil-4-(3-clorobenzoil)-5-hidroxi-pirazol |
| | 2 | 1,3-dimetil-4-(4-clorobenzoil)-5-hidroxi-pirazol |
| | 3 | 1,3-dimetil-4-(2-clorobenzoil)-5-hidroxi-pirazol |
| | 4 | 1,3-dimetil-4-(3,4-diclorobenzoil)-5-hidroxi-pirazol. |

- | | | |
|----|----|--|
| 1 | 5 | 1,3-dimetil-4-(4-metilbenzoil)-5-hidroxi-pirazol |
| | 6 | 1,3-dimetil-4-(3-metilbenzoil)-5-hidroxi-pirazol |
| | 7 | 1,3-dimetil-4-(3-trifluo metilbenzoil)-5-hidroxi-pirazol. |
| 5 | 8 | 1,3-dimetil-4-(2-metoxibenzoil)-5-hidroxi-pirazol |
| | 9 | 1,3-dimetil-4-(nitrobenzoil)-5-hidroxi-pirazol |
| | 10 | 1,3-dimetil-4-(3-nitrobenzoil)-5-hidroxi-pirazol |
| | 11 | 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxi-pirazol. |
| 10 | 12 | 1,3-dimetil-4-(3,5-dinitrobenzoil)-5-hidroxi-pirazol |
| | 13 | 1,3-dimetil-4-(4-bromobenzoil)-5-hidroxi-pirazol |
| | 14 | 1,3-dimetil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-5-hidroxi-pirazol. |
| 15 | 15 | 1,3-dimetil-4-(3,5-diclorobenzoil)-5-hidroxi-pirazol. |
| | 16 | 1,3-dimetil-4-(2-clorobenzoil)-5-metoxicarbonil-oxipirazol. |
| | 17 | 1,3-dimetil-4-(2-clorobenzoil)-5-(N,N-dimetilcarbamoiloxi)pirazol. |
| 20 | 18 | 1,3-dimetil-4-(2-clorobenzoil)-5-acetoxipirazol |
| | 19 | 1,3-dimetil-4-(2-nitrobenzoil)-5-hidroxi-pirazol |
| | 20 | 1,3-dimetil-4-(3,4,5-trimetoxibenzoil)-5-hidroxi-pirazol. |
| 25 | 21 | 1,3-dimetil-4-(2-fluo benzoil)-5-hidroxi-pirazol |
| | 22 | 1,3-dimetil-4-(2-bromobenzoil)-5-hidroxi-pirazol |
| | 23 | 1,3-dimetil-4-(2,5-diclorobenzoil)-5-hidroxi-pirazol. |
| | 24 | 1,3-dimetil-4-(4-metoxibenzoil)-5-hidroxi-pirazol |
| 30 | 25 | 1,3-dimetil-4-(4-metiltiobenzoil)-5-hidroxi-pirazol |

- 1 26 1,3-dimetil-4-(3,4-dimetoxibenzoil)-5-hidroxi-
pirazol.
- 27 1,3-dimetil-4-(4-t-butilbenzoil)-5-hidroxi-
pirazol.
- 5 28 1,3-dimetil-4-(3,4-dimetilbenzoil)-5-hidroxi-
pirazol.
- 29 1,3-dimetil-4-(3,5-dimetilbenzoil)-5-hidroxi-
pirazol.
- 30 Sebacato de bis-[1,3-dimetil-4-(2,4-dicloroben-
zoil)-5-pirazolilo].
- 10 31 Maleato de bis-[1,3-dimetil-4-(2,4-dicloroben-
zoil)-5-pirazolilo].
- 32 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-hidro-
xi-
pirazol.
- 15 33 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(4-metilben-
zoiloxi)-pirazol.
- 34 1-metil-3-n-propil-4-(2-clorobenzoil)-5-hidroxi-
pirazol.
- 35 1-metil-4-(2-clorobenzoil)-5-hidroxi-
pirazol.
- 36 1,3-dimetil-4-(3,5-dimetoxibenzoil)-5-hidroxi-
pirazol.
- 20 37 1-metil-3-etil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxi-
pirazol.
- 38 1,3-dimetil-4-(2-nitro-5-metilbenzoil)-5-hidroxi-
pirazol.
- 25 39 1,3-dimetil-4-(4-metanosulfonilbenzoil)-5-hidro-
xi-
pirazol.
- 40 1-isopropil-3-metil-4-(2-clorobenzoil)-5-hidroxi-
pirazol.
- 41 1,3-dimetil-4-(2-yodobenzcil)-5-hidroxi-
pirazol.
- 30 42 1,3-dimetil-4-(4-fluo benzoil)-5-hidroxi-
pirazol.

- 1 43 1,3-dimetil-4-(4-cianobenzoil)-5-hidroxi-pirazol
- 44 1-etil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxi-pirazol.
- 5 45 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-lauroiloxi-pirazol.
- 46 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-estearoiloxi-pirazol.
- 47 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-crotoniloxi-pirazol.
- 10 48 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-benzoiloxi-pirazol.
- 49 Metanosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolilo.
- 15 50 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-cianobenzoil)-5-hidroxi-pirazol.
- 51 4-toluensulfonato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolilo.
- 52 1,3-dimetil-4-(2-acetilbenzoil)-5-hidroxi-pirazol
- 53 1,3-dimetil-4-(2,4,5-triclorobenzoil)-5-hidroxi-pirazol.
- 20 54 1,3-dimetil-4-(2,3,4,5-tetraclorobenzoil)-5-hidroxi-pirazol.
- 55 tereftalato de bis-[1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-pirazolilo].
- 25 56 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-acetoxipirazol
- 57 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-propioniloxi-pirazol.
- 58 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-isobutirilo-pirazol.
- 30 59 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(5-metil-3-

- 1 oxo-4-isoxazolin-2-ilcarboniloxi)-pirazol.
- 60 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(3-oxo-4-clo-
ro-5-metil-4-isoxazolin-2-ilcarboniloxi)-pirazol.
- 5 61 Clorhidrato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-
5-hidroxi-
pirazol.
- 62 1,3-dimetil-4-(2,3-dicloro-4-nirtobenzoil)-5-hi-
droxi-
pirazol.
- 63 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-metoxicarbo-
niloxi-
pirazol.
- 10 64 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-n-propoxicar-
bonilo-
xi-
pirazol.
- 65 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-benciloxicar-
bonilo-
xi-
pirazol.
- 15 66 Carbonato de bis- [1,3-dimetil-4-(2,4-dicloroben-
zoil)-5-pirazolilo].
- 67 Sal cálcica de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-
5-hidroxi-
pirazol.
- 68 Sal magnésica de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-
5-hidroxi-
pirazol.
- 20 69 Sal de isopropilamina de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclo-
robenzoil)-5-hidroxi-
pirazol.
- 70 1,3-dimetil-4-(2,4-dicloro-5-metilbenzoil)-5-hi-
droxi-
pirazol.
- 71 Clorhidrato de 1,3-dimetil-4-(3,4-dimetoxibenzoil)-
5-hidroxi-
pirazol.
- 25 72 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-fenoxicarbo-
niloxi-
pirazol.
- 73 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-linoliloxi-
pirazol.
- 30 74 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-cloracetoxi-

- 1 pirazol.
- 75 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(2-metil-4-clorofenoxiacetoxi)-pirazol.
- 5 76 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-benzoil-oxipirazol.
- 77 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-(4-clorobenzoiloxi)-pirazol.
- 78 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-(2-cloro-4-nitrobenzoiloxi)-pirazol.
- 10 79 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-cinnamoil-oxipirazol.
- 80 Succinato de bis-[1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-pirazolilo].
- 81 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-acetoxi-pirazol.
- 15 82 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-pivaloil-oxipirazol.
- 83 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pivaloiloxi-pirazol.
- 20 84 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-feniltiocarboniloxipirazol.
- 85 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-n-butiltiocarboniloxipirazol.
- 86 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-fenilacetoxi-pirazol.
- 25 87 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(4-clorofenilacetoxi)-pirazol.
- 88 1,3-dimetil-4-(3-metil-4-nitrobenzoil)-5-hidroxi-pirazol.
- 30 89 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitro-5-metilbenzoil)-5-

1

5

10

15

20

25

30

- hidroxipirazol.
- 90 1,3-dimetil-4-(2-metilbenzoil)-5-hidroxipirazol
- 91 1,3-dimetil-4-(2,4-dimetilbenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 92 1,3-dimetil-4-(2,6-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 93 4-clorobencenosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolilo.
- 94 1,3-dimetil-4-(4-nitrobenzoil)-5-acetoxipirazol
- 95 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-ciclohexilcarboniloxipirazol.
- 96 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(2,4-diclorofenoxiacetoxi)-pirazol.
- 97 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(2,4-diclorobenzoiloxi)-pirazol.
- 98 Fosfotioato de O,O-dietil-O-[1,3-dimetil-4-(2-clorobenzoil)-5-pirazolilo].
- 99 Clorometanosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolilo.
- 100 Sal de aluminio de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 101 Sal de hierro de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 102 Sal cúprica de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 103 Sal sódica de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 104 Bencenosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolilo.
- 105 4-toluensulfonato de 1,3-dimetil-4-(2-nitro-4-clo-

- 1 robenzoil)-5-pirazolilo.
- 106 Bencenosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2-nitro-4-clo-
robenzoil)-5-pirazolilo.
- 107 4-toluensulfonato de 1-etil-3-metil-4-(2,4-diclo-
5 robenzoil)-5-pirazolilo.
- 108 1-etil-3-metil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-5-hidro-
xipirazol.
- 109 4-toluensulfonato de 1-etil-3-metil-4-(2-nitro-4-
clorobenzoil)-5-pirazolilo.
- 10 Metanosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2-clorobenzoil)-
5-pirazolilo.
- 111 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-etiltiocar-
boniloxipirazol.
- 112 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-benciltiocar-
boniloxipirazol.
- 15 113 1-alil-3-metil-4-(4-clorobenzoil)-5-hidroxipirazol
- 114 1-alil-3-metil-4-(2-clorobenzoil)-5-hidroxipirazol
- 115 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(4-cloro-
benzoiloxi)-pirazol.
- 20 116 1-(2-hexenil)-3-metil-4-(4-bromobenzoil)-5-hidro-
xipirazol.
- 117 1-(3-metil-2-butenil)-3-metil-4-(2-nitro-4-clo-
benzoil)-5-hidroxipirazol.
- 118 1-(3-pentenil)-3-metil-4-(2-clorobenzoil)-5-meto-
xicarboniloxipirazol.
- 25 119 1-alil-3-metil-4-(2-clorobenzoil)-5-(N,N-dimetil-
carbamoiloxi)-pirazol.
- 120 1-alil-3-metil-4-(2-clorobenzoil)-5-acetoxipirazol
- 121 1-(2-metil-2-propenil)-3-metil-4-(2-fluorobenzoil)-
5-hidroxipirazol.
- 30

- 1 122 1-(2-butenil)-3-metil-4-(2-bromobenzoil)-5-hidroxi-
pirazol.
- 123 Sebacato de bis-[1-alil-3-metil-4-(2,4-dicloroben-
zoil)-5-pirazolilo].
- 5 124 Maleato de bis-[1-alil-3-metil-4-(2,4-dicloroben-
zoil)-5-pirazolilo].
- 125 4-toluensulfonato de 1-alil-3-metil-4-(2-cloro-4-
nitrobenzoil)-5-hidroxi-
pirazolilo.
- 126 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(4-metil-
benzoiloxi)-pirazol.
- 10 127 1-alil-4-(2-clorobenzoil)-5-hidroxi-
pirazol.
- 128 1-alil-3-etil-4-(2-clorobenzoil)-5-hidroxi-
pirazol.
- 129 1-(2-butenil)-3-metil-4-(2-yodobenzoil)-5-hidroxi-
pirazol.
- 15 130 1-(1-metil-2-butenil)-3-metil-4-(4-fluobenzoil)-
5-hidroxi-
pirazol.
- 131 1-(2-butenil)-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-
hidroxi-
pirazol.
- 132 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-lauroilo-
xi-
pirazol.
- 20 133 1-alil-3-n-propil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-benzoil-
oxi-
pirazol.
- 134 Metanosulfonato de 1-alil-3-metil-4-(2,4-dicloro-
benzoil)-5-pirazolilo.
- 25 135 4-toluensulfonato de 1-alil-3-metil-4-(2,4-dicloro-
benzoil)-5-pirazolilo.
- 136 1-(2-butenil)-3-metil-4-(2,4,5-triclorobenzoil)-
5-hidroxi-
pirazol.
- 137 1-alil-3-metil-4-(2,3,4,5-tetraclorobenzoil)-5-
hidroxi-
pirazol.
- 30

- 1 138 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(4-nitrobenzoiloxicarboniloxi)-pirazol.
- 139 Tereftalato de bis-[1-alil-3-metil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-pirazolilo].
- 5 140 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-propioniloxipirazol.
- 141 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-isobutiloxipirazol.
- 142 1-(2-metil-2-propenil)-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-ilcarboniloxi)-pirazol.
- 10 143 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(3-oxo-4-cloro-5-metil-4-isoxazolin-2-ilcarboniloxipirazol.
- 144 Clorhidrato de 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 15 145 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-metoxicarboniloxipirazol.
- 146 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-n-propoxicarboniloxipirazol.
- 20 147 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-benciloxicarboniloxipirazol.
- 148 Carbonato de bis-[1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolilo].
- 149 Sal cálcica de 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 25 150 Sal magnésica de 1-(2-metil-2-propenil)-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 151 Sal de isopropilamina de 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 30 152 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-linoleil-

- 1 oxipirazol.
- 153 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-cloraceto-
xipirazol.
- 5 154 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(2-metil-
4-clorofenoxiacetoxi)-pirazol.
- 155 1-(2-metil-2-propenil)-3-metil-4-(2-cloro-4-nitro-
benzoil)-5-benzoiloxipirazol.
- 156 1-alil-3-metil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-(4-
clorobenzoiloxi)-pirazol.
- 10 157 1-alil-3-metil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-cin-
namoiloxipirazol.
- 158 Succinato de bis-[1-alil-3-metil-4-(2-cloro-4-ni-
trobenzoil)-5-pirazolilo].
- 159 1-alil-3-metil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-piva-
loiloxipirazol.
- 15 160 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pivaloil-
oxipirazol.
- 161 1-(2-metil-2-propenil)-3-metil-4-(2,4-dicloroben-
zoil)-5-feniltiocarboniloxipirazol.
- 20 162 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-n-butiltio-
carboniloxipirazol.
- 163 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-fenilace-
toxipirazol.
- 164 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(4-cloro-
fenilacetoxi)-pirazol.
- 25 165 1-alil-3-metil-4-(2,6-diclorobenzoil)-5-hidroxi-
pirazol.
- 166 4-clorobencenosulfonato de 1-alil-3-metil-4-(2,4-
diclorobenzoil)-5-pirazolilo.
- 30 167 1-(1-metil-2-propenil)-3-metil-4-(4-nitrobenzoil)-

- 1 5-acetoxipirazol.
- 168 1-(2-butenil)-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(2,4-diclorobenzoiloxi)-pirazol.
- 5 169 Fosfotioato de O,O-dietil-O-[1-alil-3-metil-4-(2-clorobenzoil)-5-pirazolilo].
- 170 Clorometanosulfonato de 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolilo.
- 171 Sal de aluminio de 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 10 172 Sal de hierro de 1-(2-metil-2-propenil)-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 173 Sal cúprica de 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 15 174 Sal sódica de 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 175 Bencenosulfonato de 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolilo.
- 176 4-toluensulfonato de 1-alil-3-metil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-5-pirazolilo.
- 20 177 Bencenosulfonato de 1-(2-butenil)-3-metil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-5-pirazolilo.
- 178 1-alil-3-metil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 179 4-toluensulfonato de 1-alil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-5-pirazolilo.
- 25 180 Metanosulfonato de 1-(2-hexenil)-3-metil-4-(2-clorobenzoil)-5-pirazolilo.
- 181 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-etiltiocarboniloxipirazol.
- 30 182 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-benciltio-

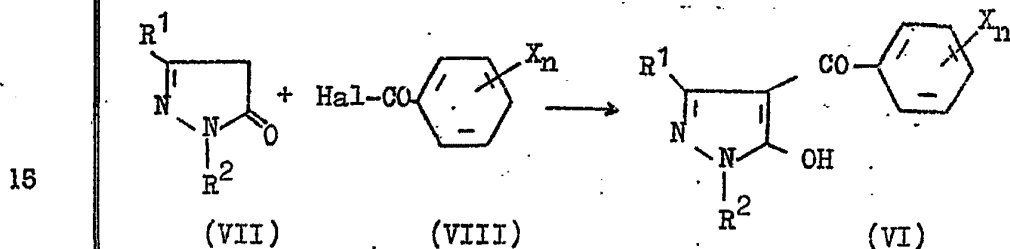
- 1 carboniloxipirazol.
- 183 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxi-
pirazol.
- 5 184 1-alil-3-metil-4-(3-clorobenzoil)-5-estearoiloxi-
pirazol.
- 185 1-(3-butenil)-3-metil-4-(3,4-diclorobenzoil)-5-
crotoniloxipirazol.
- 186 1-alil-3-metil-4-(3-nitrobenzoil)-5-hidroxipirazol
- 187 1-alil-3-metil-4-(3,5-dinitrobenzoil)-5-fenoxicar-
boniloxipirazol.
- 10 188 1-alil-3-metil-4-(4-bromobenzoil)-5-(2-cloro-4-
nitrobenzoiloxi)-pirazol.
- 189 1-(3-butenil)-3-metil-4-(3,5-diclorobenzoil)-5-
hidroxipirazol.
- 15 190 4-toluensulfonato de 1-alil-3-metil-4-(2-nitroben-
zoil)-5-pirazolilo.
- 191 1-alil-3-metil-4-(2,5-diclorobenzoil)-5-(2,4-di-
clorofenoxiacetoxi)-pirazol.
- 192 1-alil-3-metil-4-(2,3-dicloro-4-nitrobenzoil)-5-
ciclohexilcarboniloxipirazol.
- 20 193 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-mercaptopi-
razol.
- 194 1,3-dimetil-4-(4-benzoilbenzoil)-5-hidroxipirazol
- 195 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-acetiltiopi-
razol.
- 25

De los compuestos de pirazol expuestos anteriormente,
se puede mencionar como una clase preferible la de los com-
puestos que tienen los Nos. de Compuesto 11, 14, 19, 22, 23,
26, 32, 33, 35, 38, 39, 41, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 51, 56,
30 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 67, 68, 69, 72, 73, 74, 80,

1 83, 84, 85, 86, 90, 96, 97, 100, 101, 102, 103, 104, 105,
106, 107, 108, 109, 111, 125, 141, 183, 193 y 195.

5 Los compuestos que tienen la fórmula (I) anterior,
sus sales y los ésteres de ácidos orgánicos de los mismos
se pueden obtener fácilmente, mediante el siguiente procedi-
miento.

10 Los derivados del 5-hidroxipirazol (VI) se pueden obte-
ner fácilmente por reacción de los derivados de la 5-pira-
zolona (VII) con los haluros de acilo (VIII), en presencia
de un agente fijador de ácido como en la ecuación siguiente:



(en la que R¹, R², X y n tienen los mismos significados que
anteriormente y Hal significa un átomo de halógeno).

20 La reacción anterior se puede llevar a cabo preferente-
mente en presencia de un disolvente. Como disolvente utili-
zable, puede ser cualquier disolvente sin limitación parti-
cular si no participa en la reacción y se pueden mencionar,
por ejemplo, éteres o mezclas de éstos tal como éter dietí-
lico, tetrahidrofurano, éter dietílico/dioxano, tetrahidrofu-
25 rano/dioxano; hidrocarburos halogenados tales como dicloro-
metano, tetracloruro de carbono; alcoholes secundarios o
terciarios tales como isopropanol, isobutanol, t-butanol; y
similares. En particular, se emplean preferiblemente éteres
y alcoholes secundarios. La reacción también se efectúa pre-
30

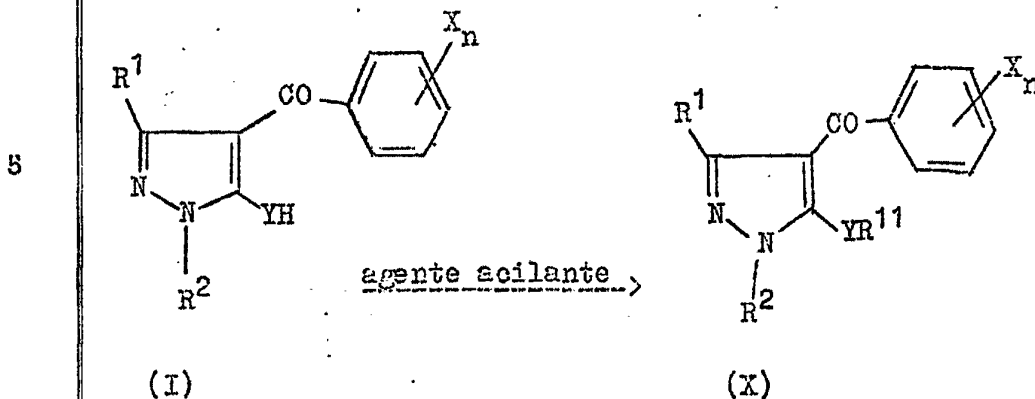
1 feriblemente en presencia de un catalizador.

5 El catalizador puede ser un hidróxido de metal alcali-
notérrico tal como hidróxido cálcico. En particular, se uti-
liza preferiblemente el hidróxido cálcico. La cantidad de
catalizador que se utiliza es preferiblemente 1-2 moles por
10 mol de material de partida (VII). La temperatura de reac-
ción no es particularmente crítica y la reacción se puede
llevar a cabo a temperatura ambiente o a la temperatura
de reflujo del disolvente empleado. Particularmente, la
reacción se puede efectuar preferiblemente a la temperatura
de reflujo del disolvente empleado. El tiempo de reacción
15 puede variar dependiendo principalmente de la temperatura
de la reacción y la clase de reactivo empleado, pero normal-
mente está dentro de un intervalo de aproximadamente 1 a
10 horas. Los haluros de acilo que se pueden utilizar en la
20 reacción anteriormente mencionada pueden ser, por ejemplo,
cloruros de ácido o bromuros de ácido.

25 Después que se ha completado la reacción, los compues-
tos deseados se pueden recuperar a partir de la mezcla de
reacción por un método convencional. Los productos de par-
tida de la fórmula (VII) se pueden obtener siguiendo el mé-
todo descrito en Chemische Berichte, 43, 2106 (1910).

30 Los ésteres de ácidos orgánicos de los compuestos que
tienen la fórmula (I) se preparan fácilmente por reacción
de los compuestos de la fórmula (I) con un agente acilante

1 como se muestra en el siguiente esquema



10 en la que R¹, R², X, Y y n tienen los mismos significados que anteriormente y R¹¹ representa el resto de un ácido orgánico.

15 La reacción antes mencionada se puede llevar a cabo preferiblemente en presencia de un disolvente. Como disolvente que se puede utilizar, no hay limitación particular sobre un disolvente si no participa en la reacción presente y, por ejemplo, se emplean preferiblemente éteres o sus mezclas tales como éter dietílico, tetrahidrofurano, éter dietílico/dioxano, tetrahidrofurano/dioxano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno; hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono y, en particular, los hidrocarburos aromáticos y éteres. Los agentes acilantes que se pueden utilizar son haluros de acilo tales como cloruros de ácido y bromuros de ácido; ácidos carboxílicos en presencia de carbodiimidas tales como 1,3-diclorohexilcarbodiimida; o anhídridos de ácido. Son preferibles los cloruros de ácido y la reacción se efectúa en presencia de un agente fijador de ácido. La temperatura de reacción no es particularmente crítica y la reacción normalmente se lleva a cabo a la temperatura

20

25

30

1 tura ambiente a la temperatura de reflujo del disolvente.
El tiempo de la reacción puede variar dependiendo principal-
mente de la temperatura de reacción y del reactivo utilizado
pero normalmente es aproximadamente 1-24 horas.

5
Las sales del compuesto que tiene la fórmula (I) con
un ion metálico, un ion complejo y ion amonio se obtienen
ajustando el pH de una disolución del compuesto de la fór-
mula (I) a no menos que aproximadamente 3 en presencia del
10 cation. Como disolvente que se puede utilizar para la obten-
ción de las sales antes mencionadas, no hay limitación espe-
cial y, por ejemplo, se emplean preferiblemente agua; alco-
holes tales como metanol o etanol; éteres tales como tetra-
hidrofurano o dioxano; hidrocarburos aromáticos tales como
15 benceno; hidrocarburos halogenados tales como diclorometano
o cloroformo o mezclas de estos disolventes orgánicos con
agua. Dependiendo de cambios en la valencia del cation y
disolvente, se obtienen varias sales que tienen diferentes
proporciones de coordinación del compuesto que tiene la fór-
20 mula (I) y el cation de 1:1, 1:2, 1:3 y similares.

Las sales del compuesto que tiene la fórmula (I) y un
ácido mineral se obtienen fácilmente mezclando el compuesto
que tiene la fórmula (I) con el ácido mineral en un disol-
25 vente adecuado. Como disolvente que se puede utilizar no hay
limitación particular y se pueden mencionar preferiblemente,
por ejemplo, agua; alcoholes tales como metanol o etanol;
éteres tales como tetrahidrofurano o dioxano; hidrocarburos
aromáticos tales como benceno; hidrocarburos halogenados ta-
30 les como diclorometano o cloroformo; o mezclas de estos di-

1 solventes orgánicos y agua. En general, las sales con el
ácido mineral se forman a un pH no mayor que aproximadamen-
te 3.

5 Los compuestos de la fórmula (I) anteriormente mencio-
nada y sus sales y sus ésteres de ácidos orgánicos se ha en-
contrado que poseen una toxicidad selectiva para las malas
hierbas.

10 En un arrozal, se pueden obtener efectos herbicidas
particularmente fuertes contra las malas hierbas perennes
tales como las de la familia Cyperaceae, por ejemplo, "Hotaru-
rui" (Scirpus hotarui Ohwi), juncia (Cyperus serotinus Lott) y simila-
res y las de la familia Alismataceae, por ejemplo, sagitaria (Oxadactylis
15 (Sagittaria trifolia L.) y sagitaria (Urikawa), (Sagittaria pymeae Mig.)
que son difíciles de controlar mediante herbicidas convencione-
les, por pre- y postratamiento de emergencia en suelo sin ningún e-
fecto perjudicial sobre plantas de arroz trasplantadas de
nuevo o plantas de arroz brotando. Además, malas hierbas de
hoja ancha tales como malas hierbas monocotiledóneas tales
como las de la familia Gramineae, por ejemplo, hierba de
20 corral, zahina y similares, malas hierbas de la familia
Scrophulariaceae, por ejemplo, falsa pamplina, "Murasakisa-
gigoke" (Dazus miqueli Makino), "Abunome" (Dopatrium junceum
Hamilt) y similares, malas hierbas de la familia Cruciferae
por ejemplo, berro ondulado, berro amarillo, "Mizutagarashi"
25 (Cardamine lyrata Bunge) y similares, malas hierbas de la
familia Lythraceae, por ejemplo, caliz dentellado, "Mizumat-
suba" (Rotala Mexicana Cham.) y similares, y malas hierbas
de la familia Compositae, por ejemplo, hierba lombriguera,
falsa margarita americana y similares.

30 En un terreno clavado el pre- y postratamiento de emer-

1 gencia en suelo ha mostrado efecto particularmente fuerte
contra las malas hierbas de la familia Cariophyllaceae, por
ejemplo, prímula blanca, espadaña de pantano, oreja
de ratón, margarita y similares, y, además, pueden ser efi-
5 cazmente controladas malas hierbas de la familia Portula-
caceae, por ejemplo, verdolaga común, y similares, malas
hierbas de la familia Amaranthaceae, por ejemplo,
bledos y similares, malas hierbas de la familia
Chenopodiaceae, por ejemplo, "Akaza" (Chenopodium album L.),
10 anserina blanca, "Koakaza" (C. ficifolium Smith) y simila-
res, malas hierbas de la familia Commelinaceae, por ejemplo,
flor de un día asiática y similares, malas hierbas de la
familia Labiatae, por ejemplo, beleño, "Kiranso", (Ajuga
decumbens Thunb.) y similares, malas hierbas de la familia
15 Oxalidaceae, por ejemplo, acederilla cundidora, acederilla
violeta y similares, malas hierbas de la familia Legumino-
sae, por ejemplo, "Nekohagi" (Lespedeza pilos Sieb et Zucc.),
alverja vellosa, alverja común y similares, y malas hierbas
de la familia Euphorbiaceae, por ejemplo, enea de Vir-
20 ginia, verdolaga lechosa y similares. Son eficazmente con-
troladas malas hierbas de hoja estrecha, en especial, las
de la familia Cyperaceae, tales como chufa y similares y
también son eficazmente controladas las de la familia Graminae
tales como hierba de trigo, garranchuelo, Disitaria timorensis
Balansa, "Akinoenokorogusa" (Setaria Faberi Herrmann), halope-
25 curo y similares. Por otra parte, cultivos tales como plan-
tas del arroz, cereales, remolacha azucarera, legumbres,
plantas de algodón, rábanos, tomates, zanahorias, coles chi-
nas, lechugas y similares no padecen de toxicidad.

30 Además, los compuestos que tienen la fórmula (I) an-

1 teriormente mencionada son eficaces como herbicidas en otras
aplicaciones, por ejemplo, en un huerto, un campo que no ha
sido plantado o un bosque.

5 Los compuestos de esta invención se pueden formular
para empleo en las preparaciones comunmente empleadas como
herbicidas, por ejemplo, polvos desmenuzados, polvos grose-
ros, gránulos finos, gránulos, polvos humectables, concen-
trados emulsionables líquidos acuosos, disoluciones acuosas,
10 suspensiones aceitosas y así sucesivamente, mezclados con
un soporte o diluyente y, si se desea, otros ingredientes
auxiliares. El soporte tal y como se utiliza aquí significa
una sustancia inorgánica u orgánica, sintética o natural,
que puede ayudar a un compuesto activo a alcanzar la por-
ción que se dosifique, y hacer cómodo de almacenar, trans-
15 portar o manejar el compuesto activo por mezclado en la com-
posición herbicida.

Como soportes sólidos adecuados se pueden mencionar
sustancias inorgánicas tales como arcillas (que pueden estar
representadas por caolinita, montmorillonita o attapulgita),
20 talco, mica, pirofilita, piedra pómez, vermiculita, yeso,
carbonato cálcico, dolomita, tierra de infusorios, carbonato
magnésico, apatito, zeolita, anhídrido silícico y silicato
cálcico sintético; sustancias orgánicas vegetales tales co-
mo harina de soja, polvo de tabaco, polvo de nogal, harina
25 de trigo, harina de madera, almidón y celulosa cristalina;
compuestos altos polímeros sintéticos o naturales tales co-
mo resina de cumarona, resina de petróleo, resina alquídica,
cloruro de polivinilo, polialquilenglicol, resina cotónica,
goma de éster, goma copal, y goma dámara; ceras tales como
30 cera de carnauba, o cera de abejas; o urea.

1 Como soportes líquidos adecuados se pueden mencionar
hidrocarburos parafínicos o nafténicos tales como queroseno,
aceite mineral, aceite de hueso o aceite blanco; hidrocar-
buros aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, etil-
5 benceno, cumeno, o metilnaftaleno; hidrocarburos clora-
dos tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, tricloro-
etileno, monoclorobenceno o o-clorotolueno; éteres tales
como dioxano o tetrahidrofurano; cetonas tales como acetona,
metiletilcetona, diisobutilcetona, ciclohexanona, acetofe-
10 nona o isoforona; ésteres tales como acetato de etilo, ace-
tato de amilo, acetato de etilenglicol, acetato de dietilen-
glicol, maleato de dibutilo o succinato de dietilo; alcoho-
les tales como metanol, n-hexanol, etilenglicol, dietilen
glicol, ciclohexanol o alcohol bencílico; éter alcoholes ta-
15 les como éter etílico etilenglicol, o éter butílico dieti-
lenglicol; disolventes apróticos polares tales como dimetil-
formamida o dimetil sulfóxido; o agua.

 Como agentes tensoactivos, por ejemplo para emulsifi-
cación, dispersión, humectación, expansión, fijación, desin-
20 tegración controlada, estabilización el ingrediente activo
que mejoran la fluidez o la resistencia al moho se puede
utilizar cualquier tensoactivo no iónico, aniónico, catióni-
co o anfótero, pero son preferibles los agentes no ióni-
cos y/o aniónicos. Como agentes tensoactivos no iónicos ade-
25 cuados se pueden citar, por ejemplo, aductos de polimeriza-
ción de óxido de etileno a alcoholes superiores tales como
alcohol laurílico, alcohol estearílico, alcohol oleílico y
similares, aductos de polimerización de óxido de etileno a
alquil fenoles tales como isoocetil fenol, nonil fenol y si-
30 milares, aductos de polimerización de óxido de etileno a al-

1 quil naftoles tales como butil naftol, octil naftol y simi-
lares, aductos de polimerización de óxido de etileno a áci-
dos grasos superiores tales como ácido palmítico ácido es-
teárico, ácido oleico y similares, aductos de polimerización
5 de óxido de etileno a ácidos mono o dialquil fosfóricos ta-
les como ácido estearil fosfórico, ácido dilauril fosfórico
y similares, aductos de polimerización de óxido de etileno
a aminas tales como dodecil amina, amida del ácido esteáric-
co y similares, aductos de polimerización de óxido de eti-
10 leno a ésteres de ácidos grasos superiores y alcoholes po-
lihídricos tales como ésteres de sorbitán y dichos ácidos
grasos, aductos de polimerización de óxido de etileno a óxi-
do de propileno y así sucesivamente. Como agentes tensoac-
tivos aniónicos adecuados se pueden citar, por ejemplo, sa-
15 les sulfatos de alquilo tales como sulfato lauril sódico,
oleil sulfato de amina y similares, sales de alquilsulfona-
to tales como dioctil sulfosuccinato sódico, 2-etilhexensul-
fonato sódico y similares, sales de aril sulfonato tales co-
mo isopropilnaftalen sulfonato sódico, metilen-bis-naftalen
20 sulfonato sódico, ligninsulfonato sódico, dodecilbenceno
sulfonato sódico y similares.

Además, las composiciones herbicidas de esta invención
se pueden utilizar en combinación con compuestos de elevado
peso molecular u otros agentes auxiliares tales como casei-
25 na, gelatina, albúmina, gluten, alginato sódico, carboxime-
til celulosa, metil celulosa, hidroxietil celulosa, alcohol
polivinílico y similares para mejorar las propiedades y au-
mentar sus efectos biológicos.

los soportes anteriormente mencionados así como los
30 distintos agentes auxiliares se pueden utilizar solos o en

1 cualquier mezcla que depende del tipo de preparación, la
aplicación y otros factores.

En general, la composición herbicida de esta inven-
ción puede contener el compuesto activo (I) en una cantidad
5 de 0,1-99 % en peso, en base a la composición.

Los polvos pueden contener convenientemente, por ejem-
plo, 1 a 25 % en peso de compuesto activo, siendo el resto
un soporte sólido.

Los polvos humectables pueden contener conveniente-
10 mente por ejemplo, 25-90 % en peso de compuesto activo, sien-
do el resto un soporte sólido y un agente dispersante y hu-
mectante, si se desea, juntamente con un agente protector
de coloides, un agente tixotrópico, un agente antiespuma y
similares.

15 Los gránulos pueden contener convenientemente 1-35 %
en peso de compuesto activo, siendo la mayor parte del res-
to un soporte sólido. El compuesto activo se mezcla homoge-
neamente con el soporte sólido o se adhiere o adsorbe sobre
la superficie del soporte y el tamaño del gránulo es de a-
proximadamente 0,2-1,5 mm.

20 Los concentrados emulsionables pueden contener conve-
nientemente, por ejemplo, 5-50 % en peso de compuesto acti-
vo y aproximadamente 5-20 % en peso de un agente emulsionan-
te, siendo el resto un soporte líquido, junto con un inhibi-
25 dor de corrosión si se requiere.

Las composiciones herbicidas de esta invención que se
formulan en varios tipos de preparaciones según se dijo, se
pueden aplicar en un arrozal o en un campo seco a 10-2.000
g, preferiblemente 100-500 g, del ingrediente activo por 10
30 áreas por pre o postratamiento de emergencia del suelo para

1 controlar con eficacia las malas hierbas. Así mismo, con
el fin de controlar las malas hierbas de modo no selectivo
en áreas que no han sido plantadas tales como caminos, par-
ques, solares, ferrocarriles y similares, pueden ser efica-
5 ces proporciones de aplicación del ingrediente activo de
200-4.000 g por 10 áreas.

Las composiciones herbicidas de esta invención se pue-
den mezclar preferiblemente con otros herbicidas para mas
amplios espectros herbicidas y, en algunos casos, se puede
10 observar un efecto sinérgico. Como ejemplos de tales o-
tros herbicidas se pueden mencionar, por ejemplo, herbicidas
del tipo de la triazina tales como 2-metiltio-4,6-bis-etil-
amino-1,3,5-triazina; 2-cloro-4,6-bis-etilamino-1,3,5-tria-
zina; 2-metoxi-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina;
15 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina; 2-metiltio-
4,6-bis-(isopropilamino)-s-triazina; y 2-metiltio-4-etila-
mino-6-isopropilamino-s-triazina, ácido 2,4-diclorofenoxya-
cético y su éster metílico, etílico o butílico; ácido 2-clo-
ro-4-metilfenoxiacético; herbicidas del tipo fenoxi tales
20 como ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético o 2-metil-4-cloro-
fenoxibutirato de etilo; herbicidas del tipo éter difenilo
tales como éter 2,4,6-triclorofenil-4'-nitrofenílico; éter
2,4-diclorofenil-4'-nitrofenílico; o éter 3,5-dimetilfenil-
4'-nitrofenílico, herbicidas del tipo urea tales como 3-(3,
25 4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilurea; 3-(3,4-diclorofenil)-
1,1-dimetilurea; o 3-(4-clorofenil)-1,1-dimetilurea, herbi-
cidas del tipo carbamato tales como N-(3-metilfenil)carba-
mato de 3-metoxicarbonilaminofenilo; N-(3-clorofenil)carba-
mato de isopropilo; o N-(3,4-diclorofenil)carbamato de meti-
30 lo, herbicidas del tipo uracil tales como 5-bromo-3, s-butyl-

1 6-metiluracil; o 1-ciclohexil-3,5-propilenuracil; herbici-
das del tipo tiolcarbamato tales como N,N-dietiltiolcarba-
mato de S-(4-clorobencilo); N-ciclohexil-N-etiltiolcarbama-
5 o N,N-di-n-propil-tiocarbamato de S-etilo; herbicidas del
tipo sal de piridina tales como dicloruro de 1,1'-dimetil-
4,4'-bis-piridinium; herbicidas del tipo fósforo tales como
N-(fosfometil)-glicina; α,α,α -trifluo-2,6-dinitro-N,N-di-
propil-p-toluidina; 4-(metilsulfonil)-2,6-dinitro-N,N-di-
10 propil-anilina; herbicidas del tipo anilida ácida tales como
2-cloro-2',6'-dietil-N-(butoximetil)acetanilida; 2-cloro-2',
6'-dietil-N-(metoximetil)acetanilida; o 3,4-dicloropropio-
nanilida; 5-t-butyl-3-(2,4-dicloro-5-isopropoxifenil)-1,3,
4-oxadiazolin-2-ona; 2-[N-isopropil-N-(4-clorofenil)-carba-
15 moil]-4-cloro-5-metil-4-isoxazolin-3-ona; 3-isopropilbenzo-
2-tia-1,3-diazinona(4)-2,2-dióxido; o 3-(2-metilfenoxi)-pi-
ridazina, pero no son críticos.

Las composiciones herbicidas de esta invención tam-
bién se pueden aplicar mezcladas con reguladores del creci-
20 miento de las plantas tales como naftil acetato sódico; 1,
2-dihidropiridazin-3,6-diona; o giberellinas, fungicidas
tales como 1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo; 1,2-bis-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)benceno; 3-hi-
droxi-5-metilisoxazol; ácido N-2,3-diclorofeniltetraclorof-
25 talámico; 5-metil-s-triazol-(3,4-b)-benzotiazol; S-bencil-
fosfotioato de O,O-diisopropilo; pentacloronitrobenceno; Ka-
sugamicina; brastacidina S; o 4,5,6,7-tetracloroftalida; in-
secticidas tales como O-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidinil)-
fosfotioato de O,O-dietilo; S-2-[(etiltio)etil]fosfoditioa-
30 to de O,O-dietilo; N-metilcarbamato de 1-naftilo; O-(3-metil-

1 4-nitrofenil)-tiofosfato de O,O-dimetilo; S-(N-metilcarba-
moilmetil)-fosfoditioato de O,O-dimetilo; N-[[metilcarbamoil]
oxil]-tioacetimidato de S-metilo; S-(N-metil-N-formilcarba-
moilmetil)fosfoditioato de O,O-dimetilo; S-2-(etiltio)-e-
5 tilfosfoditioato de O,O-dimetilo; S-2-[(etiltio)etil]-fosfo-
ditioato de O,O-diethyl; o 1-hidroxi-2,2,2-tricloroetilfos-
fonato de O,O-dimetilo o fertilizantes.

La obtención de los compuestos que tienen la fórmula
(I) anterior y la preparación de composiciones herbicidas
10 que contienen los compuestos que tienen la fórmula (I) an-
terior se ilustrará mas completamente mediante los ejemplos
siguientes.

EJEMPLO 1

1,3-Dimetil-4-(4-nitrobenzoil)-5-hidroxipirazol

15 Se disuelven 2,24 g de 1,3-dimetil-5-pirazolona en
22 ml de dioxano seco y a continuación se le añaden 2,96 g
de hidróxido potásico. A esto se añaden gota a gota 3,71 g
de cloruro de p-nitrobenzoilo mientras se agita a la tempe-
ratura ambiente. Después de completar la adición gota a go-
20 ta, se calienta la mezcla a reflujo durante 1 hora. Después
de completada la reacción, se deja enfriar la mezcla de reac-
ción y a continuación se añaden a la misma 40 ml de disolu-
ción de ácido clorhídrico 2N. El producto cristalino así
separado se recupera por filtración y se lava con agua para
25 obtener 4,38 g de cristales impuros. Este producto se re-
cristaliza a partir de metanol para obtener 3,62 g del pro-
ducto deseado en forma de prismas amarillo pálido que tie-
nen un punto de fusión de 234-235°C. Rendimiento 69,3 %.

Análisis:

30 Calculado para $C_{12}H_{11}N_3O_4$: C, 55,17; H, 4,24; N, 16,09 %

1 ta a gota, la mezcla se calienta a reflujo durante 1 hora.
Después de completada la reacción, la mezcla de reacción se
deja enfriar y se añaden a la misma 100 ml de disolución
de ácido clorhídrico 2N. Se extrae la mezcla con 70 ml de
5 cloroformo y se separa la capa orgánica. La capa se lava
con agua, se seca sobre sulfato sódico anhidro y se separa
el disolvente por destilación para obtener 2 g de residuo
aceitoso pardo. El residuo así obtenido se disuelve en una
pequeña cantidad de benceno y se adsorbe sobre una columna
10 de gel de sílice, que a continuación se eluye con benceno/e-
tanol (50:1) para obtener 0,6 g de cristales. Los cristales
se recristalizan a partir de metanol/agua (7:3) para obte-
ner 0,25 g del producto deseado en forma de prismas incol-
ros que tienen un punto de fusión de 125-126°C.

15 Rendimiento 9,2 %

Análisis:

Calculado para $C_{14}H_{15}ClN_2O_2$: C, 60,33; H, 5,42; N, 10,05,
Cl, 12,72 %

Encontrado C, 60,44; H, 5,43; N, 10,25,
20 Cl, 12,72 %

Siguiendo el procedimiento como en los Ejemplos 1 a 3
anteriores se obtienen los compuestos siguientes.

1,3-dimetil-4-(3-clorobenzoil)-5-hidroxipirazol
p.f. 176,5-177,5°C

25 1,3-dimetil-4-(4-clorobenzoil)-5-hidroxipirazol
p.f. 202-204°C

1,3-dimetil-4-(2-clorobenzoil)-5-hidroxipirazol
p.f. 154-155°C

30 1,3-dimetil-4-(3,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol
p.f. 255-257°C

- 1 1,3-dimetil-4-(4-metilbenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 114-116°C
- 1,3-dimetil-4-(3-metilbenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 145-146°C
- 5 1,3-dimetil-4-(2-metoxibenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 162,5-163,5°C
- 1,3-dimetil-4-(3-nitrobenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 246-247°C
- 1,3-dimetil-4-(3,5-dinitrobenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 261-262°C
- 10 1,3-dimetil-4-(4-bromobenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 207-208°C
- 1,3-dimetil-4-(3,5-diclorobenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 248-249°C
- 15 1,3-dimetil-4-(2-nitrobenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 233-234°C
- 1,3-dimetil-4-(4-benzoilbenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 194-195°C
- 1,3-dimetil-4-(2-fluobenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 158-159°C
- 20 1,3-dimetil-4-(2-bromobenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 154-156°C
- 1,3-dimetil-4-(2,5-diclorobenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 183-184°C
- 25 1,3-dimetil-4-(4-metoxibenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 214-216°C
- 1,3-dimetil-4-(3,4-dimetoxibenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 154-155°C
- 1,3-dimetil-4-(4-t-butilbenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 172-173°C
- 30

- 1 1,3-dimetil-4-(3,4-dimetilbenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 197-198°C
- 1,3-dimetil-4-(3,5-dimetilbenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 165-167°C
- 5 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 197-197,5°C
- 1-metil-4-(2-clorobenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 107-110°C
- 1,3-dimetil-4-(3,5-dimetoxibenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 181-182°C
- 10 1,3-dimetil-4-(2-nitro-5-metilbenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 257-258°C
- 1,3-dimetil-4-(4-metanosulfonilbenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 257-259°C
- 15 1-isopropil-3-metil-4-(2-clorobenzoil)-5-hidroxi-pirazol
 n_D^{16} 1,5705
- 1,3-dimetil-4-(2-yodobenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 171-172°C
- 1,3-dimetil-4-(4-fluobenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 181°C
- 20 1,3-dimetil-4-(4-cianobenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 208°C
- 1,3-dimetil-4-(2-acetilbenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 142-143°C
- 25 1,3-dimetil-4-(2,4,5-triclorobenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 156-157°C
- 1,3-dimetil-4-(2,3,4,5-tetraclorobenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 225-226°C
- 1,3-dimetil-4-(3-metil-4-nitrobenzoil)-5-hidroxi-pirazol
p.f. 252-254°C
- 30

- 1 1,3-dimetil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-5-hidroxi pirazol
p.f. 223-224°C
- 1,3-dimetil-4-(3,4,5-trimetoxi benzoil)-5-hidroxi pirazol,
p.f. 189-191°C
- 5 1-etil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxi pirazol
p.f. 176-177°C
- 1-etil-3-metil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-5-hidroxi pirazol
p.f. 196-197°C.

EJEMPLO 4

10 1,3-Dimetil-4-(2-clorobenzoil)-5-acetoxi pirazol

En una mezcla de 20 ml de benceno y 0,51 g de trietilamina se disuelven 1,25 g de 1,3-dimetil-4-(2-clorobenzoil)-5-hidroxi pirazol y se añaden 0,4 g de cloruro de acetilo, gota a gota a temperatura ambiente con agitación. Después de completada la adición gota a gota, la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3 horas. Después de completada la reacción, se añade agua a la mezcla de reacción para disolver las sales y separar la capa orgánica. La capa orgánica se seca sobre sulfato sódico anhidro y el disolvente se separa por destilación. La sustancia aceitosa resultante se recristaliza a partir de n-hexano para obtener una sustancia cristalina impura que se recristaliza a partir de metanol para obtener 1,20 g del producto deseado en forma de prismas incoloros que funden a 78-79°C. Rendimiento 82,2 %

1 Análisis:
Calculado para $C_{14}H_{13}ClN_2O_3$: C, 57,45; H, 4,48; N, 9,57;
Cl, 12,11 %
Encontrado C, 57,50; H, 4,45; N, 9,61;
5 Cl, 12,23 %
Espectro IR (parafina líquida) $\nu_{C=O}$ 1793 cm^{-1}

EJEMPLO 5

1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-lauroiloxipirazol

10 En 10 ml de benceno se disuelven 0,285 g de 1,3-dime-
til-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol y a continua-
ción se añaden a ésto 0,2 ml de trietilamina. A ésto se a-
ñade gota a gota, enfriando con hielo, una disolución de
0,27 g de cloruro de lauroilo en 5 ml de benceno. Después
15 de completada la adición gota a gota, la mezcla resultante
se agita a temperatura ambiente durante 19 horas. Después
de completada la reacción, se añade éter a la mezcla de reac-
ción, que a continuación se lava sucesivamente con agua,
ClH 1N, una disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico
y una disolución acuosa saturada de cloruro sódico. A
20 continuación la mezcla de reacción se seca sobre sulfato
sódico anhidro y el disolvente se separa por destilación.
El residuo resultante se recristaliza a partir de n-hexano
enfriando con hielo seco para obtener 0,46 g del producto
deseado en forma de cristales blancos que funden a 56 °C.
25 Rendimiento 98,0 %.

Análisis:
Calculado para $C_{24}H_{32}Cl_2N_2O_3$: C, 61,66; H, 6,90; N, 5,99;
Cl, 15,17 %
Encontrado C, 61,27; H, 6,94; N, 5,84;
30 Cl, 15,11 %

1 Espectro IR (parafina líquida) $\nu_{C=O}$ 1790 cm^{-1}

EJEMPLO 6

1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-cloroacetoxipirazol

5 En una mezcla de 10 ml de benceno y 0,2 ml de trietilamina se disuelven 0,285 g de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol y a continuación se añade una disolución de 0,18 g de cloruro de cloroacetilo en 5 ml de benceno gota a gota enfriando con hielo y agitando. Después de completada la adición gota a gota, la mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 2 horas. Después de completada la reacción, se añade éter a la mezcla de reacción y la mezcla se lava sucesivamente con 3 porciones de 50 ml de agua y se seca sobre sulfato sódico anhidro. A continuación se separa el disolvente por destilación y el residuo resultante se recrystaliza a partir de n-hexano para obtener 0,297 g del producto deseado en forma de cristales blancos que funden a 120-122°C. Rendimiento 82,0 %.

10

15

Análisis:

20 Calculado para $C_{14}H_{11}Cl_3N_2O_3$: C, 46,50; H, 3,07; N, 7,25;
Cl, 29,41 %

Encontrado C, 46,25; H, 3,08; N, 7,81;
Cl, 29,32 %

Espectro IR (parafina líquida) $\nu_{C=O}$ 1790 cm^{-1}

25

Siguiendo los procedimientos de los ejemplos 6 a 8 anteriormente mencionados se obtienen los compuestos siguientes.

1,3-dimetil-4-(2-clorobenzoil)-5-(N,N-dimetilcarbamoiloxi)-pirazol
p.f. 115-116°C

1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-esteariloxipirazol
p.f. 57-61°C

30

- 1 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-crotoniloxipirazol
p.f. 87-89°C
- 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-benzoiloxipirazol
p.f. 138-139°C
- 5 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-acetoxipirazol
p.f. 81-82°C
- 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-acetiltiopirazol
 $n_D^{17,5}$ 1,5890
- 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-propioniloxipirazol
p.f. 48°C
- 10 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-isobutiriloxipirazol
p.f. 101-102°C
- 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-linoleiloxipirazol
 $n_D^{13,8}$ 1,5196
- 15 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-benzoiloxipirazol
p.f. 163°C
- 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-(4-clorobenzoil-oxi)pirazol
p.f. 194°C
- 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-(2-cloro-4-nitrobenzoiloxi)pirazol
p.f. 182-184°C
- 20 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-cinnamoiloxipirazol
p.f. 164°C
- succinato de bis-[1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-pirazolilo]
- 25 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-acetoxipirazol
p.f. 133°C
- 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-pivaloiloxipirazol
p.f. 157-158°C
- 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-fenilacetoxipirazol
p.f. 74-76°C
- 30

1 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(4-clorofenilacetoxi)-
pirazol p.f. 130-131°C

1,3-dimetil-4-(4-nitrobenzoil)-5-acetoxipirazol
p.f. 179-180°C

5 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-ciclohexilcarboniloxi-
pirazol p.f. 98-99°C

1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(2,4-diclorofenoxiace-
toxi)pirazol p.f. 107-108°C

10 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(2,4-diclorobenzoil-
xi)pirazol p.f. 168-169°C

sebacato de bis-[1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pira-
zoli] p.f. 143-144°C

1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(4-metilbenzoi)oxi)pi-
razol p.f. 197-198°C

15

EJEMPLO 7

Metanosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pi-
razoli

20

En una mezcla de 0,1 g de trietilamina y 5 ml de ben-
ceno seco se disuelven 0,29 g de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclo-
robenzoil)-5-hidroxipirazol y a continuación se añaden 0,1
g de cloruro de metanosulfonilo gota a gota a temperatura
ambiente con agitación. Después de completada la adición
gota a gota, la mezcla resultante se agita a temperatura
ambiente durante 12 horas. Después de completada la reacción,
25 se añaden 10 ml de agua a la mezcla de reacción y se separa
la capa orgánica. La capa orgánica se seca sobre sulfato só-
dico seco y el disolvente se separa por destilación. El re-
siduo resultante se recristaliza a partir de n-hexano para
obtener 0,3 g del producto deseado en forma de agujas blan-
cas que funden a 73-74°C. Rendimiento 83,3 %

30

1 Análisis:
Calculado para $C_{13}H_{12}Cl_2N_2O_4S$: C, 42,99; H, 3,33; N, 7,71;
S, 8,83; Cl, 19,25 %
Encontrado C, 42,64; H, 3,37; N, 7,76;
5 S, 9,15; Cl, 19,23 %
Espectro IR (parafina líquida) SO_2 1355
 cm^{-1} , 1180 cm^{-1}

Siguiendo los procedimientos del Ejemplo 7 anterior-
mente mencionado se obtienen los compuestos siguientes

10 4-toluensulfonato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-
pirazolilo p.f. 122-124°C
bencenosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-
pirazolilo p.f. 88-89°C
4-toluensulfonato de 1,3-dimetil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-
15 5-pirazolilo p.f. 129-130°C
bencenosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-
5-pirazolilo p.f. 127-138°C
4-toluensulfonato de 1-etil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-
5-pirazolilo p.f. 115-116°C
20 4-toluensulfonato de 1-etil-3-metil-4-(2-nitro-4-cloroben-
zoil)-5-pirazolilo p.f. 100-101°C
metanosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2-clorobenzoil)-5-pirazo-
lilo p.f. 97-98°C

EJEMPLO 8.

25 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(5-metil-3-oxo-4-iso-
xazolin-2-ilcarboniloxi)-pirazol

En 4 ml de benceno seco se disuelve 0,1 g de 3-hidro-
xi-5-metilisoxazol y a continuación se añaden 0,5 g de fos-
geno líquido. Después de agitar a temperatura ambiente du-
30 rante 1 hora, la mezcla se calienta a reflujo durante 1 ho-

1 ra. Después de completada la reacción, la mezcla de reac-
ción se deja enfriar y se separa el exceso de fosgeno y ben-
ceno por destilación a presión reducida. El residuo se di-
suelve en 5 ml de benceno seco y se añade una disolución
5 de 0,3 g 4-(2,4-diclorobenzoil)-1,3-dimetil-5-hidroxipira-
zol y 0,1 g de trietilamina en 5 ml de benceno seco gota a
gota a temperatura ambiente con agitación. Después de com-
pletada la adición gota a gota, la mezcla se agita a tempe-
ratura ambiente durante otra hora. Después de completada la
10 reacción, se añaden 10 ml de agua a la mezcla de reacción
y se separa una capa orgánica. La capa orgánica se lava su-
cesivamente con ClH 1N, una disolución acuosa saturada de
bicarbonato sódico y agua y se seca sobre sulfato sódico
anhidro. A continuación se separa el disolvente por desti-
lación y el residuo resultante se recrystaliza a partir de
15 benceno/hexano para obtener 0,25 g del producto deseado en
forma de agujas blancas que funden a 180-182°C. Rendimiento
61,0 %.

Análisis:

20 Calculado para $C_{17}H_{13}Cl_2N_3O_5$: C, 49,78; H, 3,19; N, 10,24;¹/₂
Cl, 17,28 %

Encontrado C, 49,75; H, 3,31; N, 10,31;
Cl, 17,05 %

Espectro IR (parafina líquida) $\nu_{C=O}$ 1785 cm^{-1}

25 Siguiendo los procedimientos del Ejemplo 8) anterior-
mente mencionado se obtiene el compuesto siguiente

1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(3-oxo-4-cloro-5-metil-
4-isoxazolin-2-ilcarboniloxi)-pirazol

p.f. 204-206°C

EJEMPLO 9

1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-metoxicarboniloxipi-
razol

En una mezcla de 20 ml de benceno seco y 0,28 g de trietilamina se disuelven 0,72 g de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol y a continuación se añaden 0,26 g de clorocarbonato de metilo gota a gota a temperatura ambiente con agitación. Después de completada la adición gota a gota, la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 hora. Después de completada la reacción, la mezcla se deja en reposo durante 12 horas y a continuación se añaden a la misma 30 ml de agua. Se separa una capa de benceno y la capa acuosa se extrae con benceno. La capa de benceno y el extracto de benceno se mezclan y la mezcla se lava con agua y se seca sobre sulfato sódico anhidro. A continuación, se separa el disolvente por destilación y el residuo se re-cristaliza a partir de una pequeña cantidad de n-hexano para obtener 0,77 g del producto deseado en forma de cristales blancos que funden a 86-88°C. Rendimiento 92 %.

Análisis:

Calculado para $C_{14}H_{12}Cl_2N_2O_4$: C, 49,00; H, 3,52; N, 8,16;
Cl, 20,66 %

Encontrado C, 49,05; H, 3,56; N, 8,33;
Cl, 20,44 %

Espectro infrarrojo (Parafina líquida) $\nu_{C=O}$ 1771 cm^{-1}

Siguiendo los procedimientos del Ejemplo 9 anteriormente mencionado se obtienen los compuestos siguientes,

1,3-dimetil-4-(2-clorobenzoil)-5-metoxicarboniloxipirazol

p.f. 69-70°C

1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-n-propoxicarboniloxi-

| | | |
|----|---|-------------------|
| 1 | pirazol | p.f. 59-62°C |
| | 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-benciloxicarboniloxi- pirazol | p.f. 87-90°C |
| 5 | Carbonato de bis- 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pi- razolilo. | p.f. 166-168°C |
| | 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-fenoxicarboniloxipi- razol | p.f. 159-160°C |
| | 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-feniltiocarboniloxipi- razol | p.f. 83-84°C |
| 10 | 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-n-butiltiocarboniloxi- pirazol | n_D^{16} 1,5618 |
| | 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-etiltiocarboniloxipi- razol | n_D^{23} 1,5751 |
| 15 | 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-benciltiorcarboniloxi- pirazol | n_D^{23} 1,5904 |

EJEMPLO 10

0-[1,3-dimetil-4-(2-clorobenzoil)-5-pirazolil]fosfotioato
de 0,0-dietilo

Una mezcla de 1,0 g de 4-(2-clorobenzoil)-1,3-dimetil-
20 5-hidroxipirazol, 20 ml de benceno, 0,433 g de trietilamina
y 0,81 g de cloruro de 0,0-dietilfosfórico se calienta a
reflujo con agitación durante 6,5 horas. Después de comple-
tada la reacción, la mezcla de reacción se deja enfriar y
se añade agua para disolver las sales. Se separa la capa
25 orgánica, se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico
anhidro y el disolvente se separa por destilación. La sus-
tancia aceitosa resultante se cromatografía en columna so-
bre 10 g de gel de sílice y a continuación se recristaliza
a partir de n-hexano para obtener 0,28 g del producto desea-
do que funde a 71-74°C. Rendimiento 17,8 %.

1 Análisis:
Calculado para $C_{16}H_{20}ClN_2O_4PS$: C, 47,41; H, 5,00; N, 6,95;
Cl, 8,80; P, 7,69 %
Encontrado C, 47,83; H, 4,94; N, 6,76;
5 Cl, 9,08; P, 7,35 %

EJEMPLO 11

Sal cálcica de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidro-
xipirazol

10 En 50 ml de agua se suspenden 2,85 g de 1,3-dimetil-
4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol y la suspensión se
disuelve en aproximadamente 5 ml de disolución acuosa de
hidróxido sódico 2N. Se añade una disolución de 1,11 g de
cloruro cálcico en 10 ml de agua y se agita la mezcla resul-
15 tante. El precipitado así obtenido se recupera por filtra-
ción y se seca para obtener 2,4 g del producto deseado en
forma de polvo blanco que funde a aproximadamente 260°C.
rendimiento 79,0 %.

Análisis:
Calculado para $C_{12}H_9N_2O_2Cl_2Ca \cdot 2H_2O$: C, 44,73; H, 3,44; N, 8,69%
20 Encontrado C, 47,88; H, 3,23; N, 8,83%

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 11 anteriormente men-
cionado se obtienen los compuestos siguientes.

Sal magnésica de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidro-
xipirazol p.f. aproximadam. 270°C
25 Sal de aluminio de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hi-
droxipirazol p.f. aproximadam. 155°C
Sal de hierro de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidro-
xipirazol p.f. aproximadam. 170°C
Sal cúprica de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxi-
30 pirazol p.f. por encima de 300°C

1 Sal sódica de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxi-
pirazol p.f. por encima de 300°C

EJEMPLO 12

5 Sal de isopropilamina de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-
5-hidroxipirazol

En 50 ml de benceno se suspenden 2,85 g de 1,3-dimetil-
4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol y 0,7 g de isopro-
pilamina se añaden a la suspensión con agitación. A conti-
nuación, la mezcla se agita a temperatura ambiente durante
10 aproximadamente 1 hora. Se separa el disolvente por desti-
lación y se enfría el residuo. El producto sólido se recupe-
ra por filtración, se lava con éter de petróleo y se seca
para obtener 3,2 g del producto deseado en forma de sustan-
cia pulverulenta blanca que funde a 130-140°C. Rendimiento
15 93,2 %.

Análisis:

Calculado para $C_{15}H_{19}Cl_2N_3O_2$: C, 52,34; H, 5,56; N, 12,21

Encontrado C, 52,09; H, 5,72; N, 12,59

EJEMPLO 13

20 Clorhidrato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxi-
pirazol

A 0,3 g de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidro-
xipirazol se añaden 2 ml de ClH concentrado y la mezcla re-
sultante se agita a la temperatura ambiente durante 6 horas.
25 Después de completada la reacción, la mezcla de reacción se
deja enfriar y el producto deseado se recupera por filtra-
ción. El producto se lava con una pequeña cantidad de meta-
nol y luego con n-hexano y se seca para obtener 0,20 g del
producto deseado en forma de un polvo blanco que tiene un
30 punto de fusión de 115-125°C (con descomposición). Rendimien-

1 to 57,1 %.

Análisis:

Calculado para $C_{12}H_{11}N_2Cl_3O_2$: C, 44,82; H, 3,45; N, 8,71;
Cl, 33,07 %

5 Encontrado C, 45,16; H, 3,57; N, 8,85;
Cl, 32,93 %

Siguiendo los procedimientos del Ejemplo 13 anterior-
mente mencionado se obtiene el compuesto siguiente

10 Clorhidrato de 1,3-dimetil-4-(3,4-dimetoxibenzoil)-5-hidro-
xipirazol p. 164-165°C

EJEMPLO 14

1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol

15 Una suspensión de 1,4 g de 1-alil-3-metil-2-pirazolin-
5-ona y 0,74 g de hidróxido cálcico en 20 ml de isopropanol
se calienta a reflujo con agitación durante 1,5 horas. Des-
pués de enfriar, a la mezcla resultante se añaden gota a
gota 2,3 g de cloruro de 2,4-diclorobenzoilo. Después de
completada la adición gota a gota, la mezcla resultante se
20 calienta a reflujo durante 5,5 horas. Después de completada
la reacción, se separa el disolvente por destilación y al
residuo se añaden 3 ml de ácido clorhídrico 2N para ajustar
el pH a 3,0. A continuación la mezcla se extrae con cloro-
formo y el disolvente del extracto se separa por destilación
del extracto. El residuo se disuelve en una pequeña canti-
25 dad de benceno y la disolución se lava con agua, se seca so-
bre sulfato sódico anhidro y el disolvente se separa por des-
tilación. El residuo resultante se recristaliza a partir de
éter isopropílico que contiene una pequeña cantidad de clo-
ruro de metileno para obtener 1,18 g del producto deseado
30 en forma de cristales blancos que funden a 161-163°C. Rendi-

1 miento 40,7 %.

Análisis:

Calculado para $C_{12}H_{16}N_2Cl_2O_3$: C, 47,86; H, 3,35; N, 9,30;

Cl, 23,54 %

5 Encontrado

C, 47,33; H, 3,41; N, 9,06;

Cl, 23,31 %

EJEMPLO 15

4-Toluensulfonato de 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolilo

10 Una disolución de 180 mg de 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol en 6 ml de benceno y 58,4 mg de trietilamina se agita a temperatura ambiente durante 1 hora y se añaden 110 mg de cloruro de 4-toluensulfonilo. A continuación, la mezcla resultante se calienta a reflujo durante 1 hora. Después de completada la reacción, se añade agua a la mezcla de reacción y se separa una capa orgánica. La capa orgánica se seca sobre sulfato sódico anhidro, el disolvente se separa por destilación y la sustancia aceito-
15 sa resultante se recristaliza a partir de benceno/n-hexano para obtener 173 mg del producto deseado en forma de pris-
20 mas incoloros que funden a 113-114°C. Además, el disolvente se separa por destilación del líquido madre y se recristaliza a partir de n-hexano para obtener 26 ml del producto deseado. Rendimiento total 73,9 %.

25 Análisis:

Calculado para $C_{12}H_{18}O_4N_2S_2Cl_2$: C, 54,20; H, 3,90; N, 6,09;

S, 6,89; Cl, 15,24 %

Encontrado

C, 54,45; H, 3,98; N, 6,09;

S, 6,80; Cl, 15,19 %

30 Siguiendo los procedimientos anteriores se obtienen

- 1 los compuestos siguientes
- 4-toluensulfonato de 1-alil-3-metil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-pirazolilo p.f. 96-99°C
- 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(4-clorobenzoiloxi)-
5 pirazol p.f. 155-157°C
- 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-isobutiriloxipirazol
p.f. 62-63°C

10 A continuación se dan ejemplos de las preparaciones de las composiciones herbicidas. En lo que sigue todas las partes se dan en peso a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLO 16

GRANULOS

15 70 partes del compuesto designado como Compuesto Nº 11 se pulverizan finamente y se añaden al mismo 30 partes de arcilla. La mezcla se mezcla bien en un mezclador para obtener un premezclado. 10 partes del premezclado se mezclan homogéneamente con 60 partes de arcilla y 30 partes de bentonita en un mezclador. A la mezcla resultante se añade una cantidad adecuada de agua. La mezcla se amasa en una amasadora, se somete a extrusión a través de un tamiz que tiene un diámetro de 0,8 mm y se seca en un desecador de tiro a 20 50°C. El producto así obtenido se amolda mediante un cambiador para obtener gránulos.

EJEMPLO 17

25 GRANULOS

30 Se pulverizan finamente 70 partes del compuesto designado como Compuesto Nº 182 y 30 partes de bentonita en un mezclador. A la mezcla resultante se añade una cantidad adecuada de agua. La mezcla se amasa en una amasadora, se somete a extrusión a través de un tamiz que tiene un diámetro

1 de 0,8 mm y se seca en un desecador de tiro a 50°C. El producto así obtenido se amolda mediante un cambiador para obtener gránulos.

EJEMPLO 18

5 GRANULOS

Se pulverizan finamente 35 partes del compuesto designado como Compuesto Nº 11 y 35 partes de N,N-diethylolcarbamatato de S-(4-clorobencilo) y a esto se añaden 30 partes de carbonato cálcico precipitado. La mezcla se mezcla en un mezclador para obtener un premezclado. 20 partes de premezclado se mezclan homogéneamente con 50 partes de arcilla y 30 partes de bentonita en un mezclador. A la mezcla resultante se añade una cantidad adecuada de agua. La mezcla se amasa en una amasadora, se somete a extrusión a través de un tamiz que tiene un diámetro de 0,8 mm y se seca en un desecador de tiro a 50°C. El producto así obtenido se amolda mediante un cambiador para obtener gránulos.

EJEMPLO 19

20 POLVO HUMECTABLE

50 partes del compuesto designado como Compuesto Nº 32, 29 partes de arcilla, 10 partes de tierra de infusorios, 5 partes de carbonato cálcico precipitado, 3 partes de ligninsulfonato sódico, 2 partes de "Kewcoal" 1106 (nombre comercial, Nihon Nyukazai K.K.) y 1 parte de alcohol polivinílico se mezclan homogéneamente en un mezclador y se pulverizan tres veces mediante un molino de martillo

EJEMPLO 20

25 CONCENTRADO EMULSIONABLE

20 partes del compuesto designado como Compuesto Nº 18, 65 partes de xileno y 15 partes de "Paracoal" FS (nom-

1 bre comercial, Nihon Nyukazai K.K.) se mezclan y disuelven
homogeneamente para obtener un concentrado emulsionable.

EJEMPLO 21

DISOLUCIONES

5 30 partes del compuesto designado como Compuesto Nº
69, 1 parte de "Newcoal" 565 (nombre comercial, Nihon Nyu-
kazai K.K.) y 69 partes de agua se mezclan y disuelven ho-
mogeneamente para obtener disoluciones.

10 A continuación se dan los resultados experimentales
obtenidos utilizando composiciones herbicidas preparadas de
este modo. Los compuestos ensayados se formulan de acuerdo
con el procedimiento del Ejemplo 19 anteriormente menciona-
do como polvos humectables, conteniendo cada uno el 50 % en
peso del compuesto activo de esta invención.

15 EXPERIMENTO 1

Ensayos de tratamiento de malas hierbas en arrozales sobre
suelos llenos de agua

20 3 tiestos de polietileno (en adelante abreviado como
A, B, y C), teniendo cada uno un área superficial de 45 cm²,
se llenan con suelo de arrozal. En el tiesto A se transplan-
tan brotes de plantas de arroz (dos plantas, variedad: Kin-
maze) en la etapa de 2,5 hojas y dos tubérculos de sagita-
ria como representativa de mala hierba perenne. En el ties-
to B, se mezclan bien con el suelo semillas de monocoria,
25 falsa pamplina, y "abunome" (*Dopatrium junceum* Hamilt) como
representativas de malas hierbas de hoja ancha, se trans-
planta al mismo un delgado espliego desarrollado y dos tu-
bérculos de juncia, como mala hierba perenne, se colocan
en el interior de la tierra. En el tiesto C, se mezclan bien
30 con el suelo semillas de hierba de corral y "Hotarui" (*Scir-*

1 pus hotarui Ohwi) y se introducen en la tierra dos tubércu-
los de sagitaria como mala hierba perenne. Los tiestos A,
B y C se mantienen en un invernadero durante 3 dias en con-
5 diciones de arrozal. Después de prender las plantas, se a-
plican al suelo las suspensiones de las formulaciones obje-
to de ensayo a 10 ml por tiesto en condiciones de anegado
por agua. Después de 20 dias, se observan y evaluan el efec-
to herbicida sobre cada mala hierba y la fitotoxicidad de
la planta del arroz. Los resultados se muestran en la tabla
10 1 en la que la dosis eficaz (g/a) significa la dosis mínima
para un grado de inhibición del crecimiento (area clorótica
sobre la superficie de la planta) de no menos que 70 %.

15

20

25

30

TABLA 1

| Compuesto N° | Actividad herbicida en arrozal (dosis eficaz g/a) | | | | | | | |
|--------------|---|---------------------------|-----------|-----------|------------------|---------------------------|-----------|------------------------------|
| | Hierba de corral | Mala hierba de hoja ancha | "Hotarui" | "Urikawa" | Espliego delgado | Cyperus Sero tinus Rottb. | "Omodaka" | Brote de arroz transplantedo |
| 1 | 100 | 25 | 75 | 100 | 75 | 100 | 50 | >800 |
| 2 | 50 | 25 | 75 | 100 | 25 | 50 | 25 | >800 |
| 3 | 25 | 6,25 | 12,5 | 50 | 12,5 | 12,5 | 25 | 400 |
| 4 | 75 | 25 | 50 | 75 | 200 | 50 | 50 | 400 |
| 5 | 75 | 50 | 75 | 200 | 100 | 75 | 50 | >800 |
| 6 | 75 | 50 | 50 | 75 | 25 | 75 | 50 | 400 |
| 8 | 75 | 50 | 50 | 50 | 50 | 25 | 25 | 400 |
| 9 | 25 | 12,5 | 12,5 | 100 | 6,25 | 6,25 | 100 | 200 |
| 10 | 75 | 75 | 75 | 200 | 25 | 50 | 200 | >800 |
| 11 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 6,25 | 50 | 12,5 | 12,5 | 200 |
| 13 | 25 | 75 | 75 | 50 | 100 | 75 | 100 | 200 |
| 14 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 25 | 6,25 | 12,5 | 100 |
| 15 | 400 | 6,25 | 100 | 75 | 75 | 75 | 100 | >800 |
| 16 | 12,5 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 25 | 6,25 | 25 | 400 |
| 18 | 12,5 | 6,25 | 25 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 50 | 400 |

1

5

10

15

20

25

30

| | | | | | | | | |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 19 | 12,5 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 100 |
| 21 | 25 | 25 | 25 | 12,5 | 25 | 25 | 50 | 400 |
| 22 | 12,5 | 12,5 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 400 |
| 23 | 50 | 12,5 | 25 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | >800 |
| 24 | 50 | 50 | 50 | 50 | 75 | 75 | 50 | 400 |
| 26 | 12,5 | 12,5 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 25 | 12,5 | 100 |
| 28 | 200 | 50 | 100 | 25 | 75 | 400 | 75 | 400 |
| 29 | 50 | 6,25 | 50 | 12,5 | 75 | 25 | 50 | 400 |
| 30 | 50 | 100 | 75 | 50 | 400 | 75 | 200 | >800 |
| 32 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 25 | 50 | 200 |
| 33 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 75 | 100 | 25 | 75 | 400 |
| 35 | 25 | 12,5 | 25 | 12,5 | 50 | 25 | 25 | >800 |
| 36 | 12,5 | 6,25 | 25 | 25 | 75 | 200 | 50 | >800 |
| 38 | 25 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 200 |
| 39 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 50 | 25 | 25 | 100 |
| 40 | 50 | 50 | 75 | 6,25 | 75 | 75 | 50 | >800 |
| 41 | 6,25 | 12,5 | 6,25 | 12,5 | 25 | 12,5 | 25 | 400 |
| 42 | 25 | 12,5 | 50 | 100 | 100 | 400 | 100 | >800 |
| 43 | 6,25 | 25 | 50 | 50 | 100 | 75 | 100 | 200 |

1
5
10
15
20
25
30

| | | | | | | | | |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 44 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 25 | 25 | 25 | 25 | 400 |
| 45 | 25 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 200 |
| 46 | 25 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 400 |
| 47 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 6,25 | 12,5 | >800 |
| 48 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 200 |
| 49 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 25 | 12,5 | 12,5 | 200 |
| 51 | 12,5 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 6,25 | 50 | 400 |
| 52 | 50 | 6,25 | 50 | 75 | 75 | 25 | 75 | >800 |
| 53 | 100 | 6,25 | 50 | 6,25 | 50 | 50 | 50 | >800 |
| 54 | 200 | 6,25 | 200 | 12,5 | 75 | 75 | 100 | >800 |
| 56 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 6,25 | 400 |
| 57 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 200 |
| 58 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 200 |
| 59 | 6,25 | 6,25 | 25 | 12,5 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 400 |
| 60 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 25 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 400 |
| 61 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 6,25 | 25 | 6,25 | 12,5 | 200 |
| 63 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 6,25 | 12,5 | 6,25 | 100 |
| 64 | 12,5 | 6,25 | 12,5 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 25 | 200 |
| 65 | 12,5 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 6,25 | 12,5 | 200 |

1

| | | | | | | | | | |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| 66 | 12,5 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 6,25 | 12,5 | 25 | 200 | |
| 67 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 200 | |
| 5 | 68 | 12,5 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 25 | 6,25 | 12,5 | 200 |
| 69 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 6,25 | 12,5 | 200 | |
| 71 | 12,5 | 6,25 | 12,5 | 25 | 25 | 25 | 75 | 100 | |
| 10 | 72 | 12,5 | 12,5 | 25 | 25 | 100 | 12,5 | 25 | 400 |
| 73 | 12,5 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 50 | 12,5 | 25 | 400 | |
| 74 | 12,5 | 6,25 | 12,5 | 25 | 25 | 12,5 | 25 | 200 | |
| 15 | 76 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 6,25 | 25 | 6,25 | 25 | 400 |
| 77 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 200 | |
| 78 | 12,5 | 6,25 | 25 | 25 | 50 | 50 | 50 | 400 | |
| 79 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 25 | 12,5 | 100 | 400 | |
| 20 | 80 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 25 | 6,25 | 25 | 400 |
| 81 | 6,25 | 6,25 | 25 | 6,25 | 50 | 6,25 | 25 | 200 | |
| 82 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 25 | 200 | 12,5 | 200 | |
| 25 | 83 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 50 | 6,25 | 12,5 | 200 |
| 84 | 12,5 | 12,5 | 25 | 12,5 | 25 | 25 | 12,5 | 200 | |
| 85 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 25 | 6,25 | 25 | 200 | |
| 30 | 86 | 12,5 | 12,5 | 25 | 6,25 | 25 | 6,25 | 25 | 400 |

1

| | | | | | | | | |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 87 | 12,5 | 12,5 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 6,25 | 50 | >800 |
| 88 | 25 | 12,5 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 400 |
| 90 | 25 | 12,5 | 25 | 12,5 | 25 | 12,5 | 12,5 | 400 |
| 91 | 12,5 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 25 | 12,5 | 12,5 | 400 |
| 92 | 200 | 6,25 | 75 | 50 | 75 | 75 | 100 | >800 |
| 94 | 25 | 12,5 | 12,5 | 75 | 12,5 | 25 | 75 | 200 |
| 95 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 25 | 6,25 | 25 | 200 |
| 96 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 12,5 | 6,25 | 100 |
| 97 | 12,5 | 6,25 | 25 | 12,5 | 25 | 12,5 | 12,5 | 200 |
| 98 | 75 | 75 | 75 | 25 | 25 | 50 | 200 | >800 |
| 100 | 12,5 | 12,5 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 400 |
| 101 | 12,5 | 25 | 6,25 | 12,5 | 50 | 25 | 25 | 200 |
| 102 | 25 | 12,5 | 12,5 | 6,25 | 50 | 25 | 50 | 400 |
| 103 | 12,5 | 6,25 | 12,5 | 6,25 | 25 | 50 | 50 | 400 |
| 104 | 12,5 | 12,5 | 25 | 6,25 | 25 | 25 | 12,5 | 400 |
| 105 | 6,25 | 12,5 | 25 | 25 | 25 | 12,5 | 25 | 100 |
| 106 | 12,5 | 12,5 | 25 | 25 | 25 | 12,5 | 25 | 100 |
| 107 | 25 | 50 | 25 | 6,25 | 50 | 50 | 50 | 400 |
| 108 | 25 | 25 | 25 | 12,5 | 50 | 50 | 50 | 100 |

5

10

15

20

25

30

| | | | | | | | | | |
|----|-----|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| 1 | 109 | 25 | 50 | 50 | 12,5 | 50 | 50 | 50 | 400 |
| | 110 | 25 | 12,5 | 75 | 50 | 25 | 50 | 25 | 400 |
| 5 | 111 | 12,5 | 25 | 25 | 12,5 | 50 | 50 | 25 | 400 |
| | 112 | 25 | 25 | 50 | 12,5 | 50 | 50 | 25 | 400 |
| | 115 | 12,5 | 12,5 | 25 | 12,5 | 50 | 25 | 12,5 | 400 |
| 10 | 125 | 6,25 | 12,5 | 12,5 | 25 | 25 | 12,5 | 50 | 200 |
| | 135 | 12,5 | 25 | 50 | 12,5 | 50 | 25 | 25 | 400 |
| | 141 | 12,5 | 12,5 | 25 | 6,25 | 25 | 25 | 12,5 | 400 |
| | 183 | 25 | 12,5 | 25 | 6,25 | 12,5 | 50 | 25 | 400 |
| 15 | 193 | 12,5 | 12,5 | 25 | 12,5 | 50 | 25 | 12,5 | 400 |
| | 195 | 25 | 12,5 | 25 | 12,5 | 50 | 25 | 25 | 400 |

EXPERIMENTO 2

Ensayo de pretratamiento de emergencia en suelos en malas hierbas de campo

Una tierra de campo se coloca en tiestos de polietileno que tienen un area superficial de 150 cm² y se siembran y cubren con la tierra semillas de hierba de corral, garranchuelo, carricera verde, ansarero y chufa como representativas de malas hierbas de hoja estrecha y zurrón de pastor como representativa de mala hierba de hoja ancha.

Tiestos de polietileno similares que tienen un area superficial de 150 cm² se llenan con tierra de campo y se

1 siembran con semillas de flor de un día asática como mala
 hierba de hoja estrecha y de primula blanca, margarita,
 chual, verdolaga común, y anserina blanca, como malas hier-
 bas de hoja ancha.

5 Inmediatamente después de cubrir de tierra, se apli-
 can algunas suspensiones de los compuestos objeto de ensayo
 a la superficie del suelo en cada tiesto. 20 días después
 de la aplicación, se observan los efectos herbicidas contra
 cada hierba mala. Los resultados se muestran en la Tabla 2
 10 en la que las proporciones para la evaluación son las mis-
 mas que en el Experimento 1 y se muestran por medio de la
 dosis eficaz (g/a).

TABLA 2

15

20

25

30

| Compuesto No | Actividad herbicida en campo (dosis eficaz g/a) | | | | | | | | | | | |
|--------------|--|----------------------|--------------------|----------|----------------------|-------------------|---------------------------|------------|--------|--------------------|-------------------|---------------------|
| | Hierba del corral | Hierba ras- trera | Carricera verde | Anserero | "Kayatsu- riyusa" | Pamplina común | Flor de un día asática | Esporcillo | Cenizo | Verdolaga común | Chual blan- co | Zambón de pastor |
| 3 | 50 | 50 | 50 | 50 | 25 | 25 | 400 | 25 | 200 | 100 | 50 | 50 |
| 4 | 100 | 100 | 50 | 50 | 25 | 200 | 400 | 400 | 50 | 50 | 100 | 100 |
| 9 | 50 | 25 | 50 | 25 | 25 | 100 | 100 | 400 | 50 | 200 | 100 | 100 |
| 11 | 50 | 200 | 400 | 400 | 50 | 25 | 400 | 25 | 200 | 50 | 50 | 50 |
| 14 | 25 | 50 | 25 | 25 | 25 | 25 | 100 | 25 | 50 | 50 | 25 | 25 |
| 16 | 200 | 200 | 200 | 200 | 25 | 100 | 800 | 100 | 800 | 25 | 25 | 400 |

1
5
10
15
20
25
30

| | | | | | | | | | | | | |
|----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| 19 | 50 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 100 | 25 | 50 | 25 | 25 | 25 |
| 26 | 100 | 100 | 100 | 25 | 25 | 200 | 200 | 400 | 50 | 25 | 50 | 50 |
| 32 | 25 | 25 | 50 | 25 | 25 | 400 | 100 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 38 | 100 | 200 | 400 | 50 | 25 | 25 | 100 | 25 | 800 | 25 | 100 | 50 |
| 39 | 25 | 25 | 50 | 25 | 25 | 25 | 100 | 25 | 25 | 25 | 100 | 25 |
| 43 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 100 | 25 | 50 | 25 | 25 | 25 |
| 44 | 100 | 50 | 50 | 50 | 25 | 25 | 200 | 50 | 100 | 25 | 25 | 50 |
| 47 | 50 | 50 | 25 | 50 | 25 | 25 | 50 | 25 | 50 | 25 | 25 | 25 |
| 49 | 50 | 100 | 100 | 50 | 25 | 25 | 200 | 25 | 100 | 25 | 25 | 25 |
| 51 | 200 | 200 | 200 | 100 | 25 | 25 | 200 | 25 | 100 | 25 | 25 | 25 |
| 56 | 100 | 400 | 100 | 100 | 25 | 25 | 200 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 57 | 100 | 400 | 100 | 100 | 25 | 25 | 200 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 58 | 100 | 200 | 100 | 200 | 25 | 25 | 50 | 25 | 25 | 25 | 50 | 25 |
| 59 | 100 | 400 | 100 | 200 | 25 | 25 | 400 | 25 | 50 | 25 | 25 | 25 |
| 60 | 100 | 400 | 100 | 100 | 25 | 25 | 200 | 25 | 100 | 200 | 25 | 25 |
| 61 | 100 | 800 | 100 | 100 | 25 | 25 | 200 | 25 | 25 | 50 | 25 | 25 |
| 63 | 100 | 200 | 100 | 100 | 25 | 25 | 100 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 64 | 100 | 400 | 100 | 100 | 25 | 25 | 200 | 25 | 200 | 25 | 25 | 25 |
| 65 | 100 | 800 | 200 | 400 | 25 | 25 | 25 | 200 | 50 | 25 | 25 | 25 |

1

5

10

15

20

25

30

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 66 | 100 | 800 | 100 | 400 | 25 | 25 | 25 | 100 | 50 | 25 | 25 | 25 |
| 67 | 200 | 800 | 50 | 100 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 68 | 100 | 200 | 100 | 100 | 25 | 25 | 200 | 50 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 69 | 100 | 400 | 100 | 100 | 25 | 25 | 200 | 25 | 50 | 25 | 25 | 25 |
| 76 | 100 | 100 | 100 | 50 | 25 | 25 | 200 | 25 | 25 | 50 | 25 | 25 |
| 78 | 100 | 100 | 200 | 200 | 25 | 100 | 800 | 200 | 400 | 200 | 100 | 200 |
| 79 | 100 | 100 | 100 | 100 | 25 | 200 | 800 | 200 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 80 | 25 | 50 | 50 | 50 | 25 | 25 | 200 | 50 | 25 | 25 | 50 | 25 |
| 81 | 50 | 50 | 25 | 25 | 25 | 25 | 100 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 83 | 200 | 100 | 200 | 200 | 25 | 25 | 400 | 25 | 50 | 25 | 25 | 25 |
| 85 | 100 | 400 | 100 | 100 | 25 | 500 | 100 | 25 | 200 | 25 | 50 | 25 |
| 86 | 100 | 400 | 100 | 100 | 50 | 25 | 100 | 25 | 50 | 25 | 25 | 25 |
| 87 | 100 | 400 | 100 | 100 | 25 | 50 | 100 | 50 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 88 | 200 | 100 | 400 | 50 | 25 | 50 | 100 | 25 | 400 | 25 | 100 | 50 |
| 90 | 50 | 50 | 25 | 25 | 50 | 25 | 400 | 25 | 200 | 100 | 50 | 50 |
| 94 | 50 | 25 | 50 | 50 | 25 | 100 | 100 | 400 | 50 | 100 | 50 | 50 |
| 96 | 100 | 200 | 100 | 100 | 25 | 25 | 50 | 25 | 50 | 25 | 25 | 50 |
| 100 | 200 | 200 | 100 | 100 | 50 | 25 | 400 | 25 | 100 | 25 | 50 | 50 |
| 101 | 100 | 200 | 50 | 400 | 50 | 25 | 200 | 25 | 50 | 25 | 25 | 25 |

1
5
10
15
20
25
30

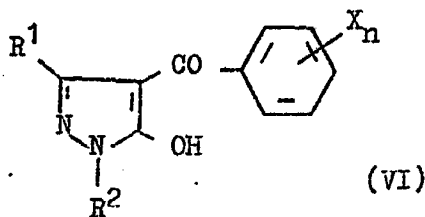
| | | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 103 | 200 | 400 | 400 | 400 | 200 | 25 | 400 | 50 | 100 | 50 | 25 | 50 |
| 105 | 100 | 100 | 50 | 50 | 50 | 25 | 50 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 106 | 50 | 100 | 50 | 50 | 25 | 25 | 100 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 107 | 400 | 200 | 100 | 100 | 100 | 25 | 400 | 50 | 100 | 25 | 25 | 50 |
| 108 | 50 | 50 | 50 | 100 | 25 | 25 | 200 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 109 | 400 | 100 | 100 | 100 | 100 | 25 | 200 | 50 | 200 | 50 | 25 | 25 |
| 110 | 50 | 200 | 100 | 100 | 50 | 50 | 200 | 25 | 100 | 100 | 50 | 50 |
| 115 | 100 | 200 | 200 | 100 | 50 | 25 | 400 | 100 | 200 | 200 | 200 | 100 |
| 125 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 25 | 200 | 25 | 100 | 100 | 50 | 25 |
| 135 | 200 | 200 | 200 | 200 | 100 | 50 | 400 | 25 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 141 | 100 | 100 | 100 | 100 | 50 | 25 | 400 | 100 | 100 | 200 | 100 | 100 |
| 183 | 200 | 200 | 200 | 400 | 100 | 25 | 200 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 193 | 50 | 100 | 400 | 400 | 50 | 25 | 400 | 25 | 200 | 50 | 50 | 50 |
| 195 | 50 | 200 | 400 | 400 | 25 | 25 | 400 | 25 | 100 | 50 | 25 | 25 |

Resulta evidente de los resultados anteriores que los compuestos de pirazol (I) de esta invención tienen actividades herbicidas que los hacen de interés como herbicidas para arrozales, terrenos altos, o tierra de barbecho.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de derivados de pirazol de fórmula VI:



donde

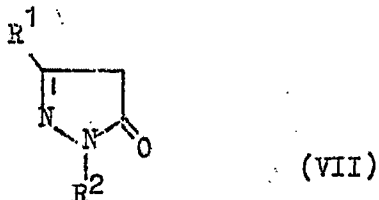
R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo,
R² representa un grupo alquilo o un grupo alquenoilo,
X representa un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo alquilo, un grupo alquilo halogenado, un grupo alcoxi, un grupo alcanosulfonilo, un grupo ciano, un grupo alquiltio, un grupo acilo alifático o un grupo benzilo y

n es 1, 2, 3 o 4 y cuando n es 2, 3 o 4, los sustituyentes X pueden ser iguales o diferentes;

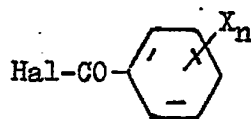
o sales o ésteres de los mismos, cuyo procedimiento consiste en:

a) hacer reaccionar un derivado de 5-pirazolona de fórmula

VII:



donde R¹ y R² son los definidos anteriormente, con un haluro de acilo de fórmula VIII:



(VIII)

5 donde X y n son los definidos anteriormente y Hal representa un átomo de halógeno, en presencia de un agente aceptor de ácido para producir dicho derivado de pirazol VI y

10 b) opcionalmente hacer reaccionar dicho derivado de pirazol VI con un agente acilante para producir un éster del mismo o

c) opcionalmente hacer reaccionar dicho derivado de pirazol VI con un catión o con un ácido mineral para producir una sal del mismo.

15 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde R² solo representa un radical alquilo.

20 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde R¹ es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, R² es un radical alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o un radical alqueno de 3 a 6 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno, un grupo nitro, un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un radical alquilo halogenado de 1 o 2 átomos de carbono y 1-3 átomos de halógeno, un radical alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, un radical alcanosulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo ciano, un radical alquiltio de 1 a 4 átomos de carbono o un radical alcanofilo de 2 a 5 átomos de carbono y n es 1, 2 o 3, siendo los sustituyentes X iguales o diferentes cuando n es 2 o 3.

25 4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde R¹ es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 3 átomos de carbono, R² es un radical alquilo de 1 a 3 átomos de

30

1 carbono o un radical alqueno de 3 o 4 átomos de carbono,
X es un átomo de halógeno, un radical nitro, un radical al-
quilo de 1 a 4 átomos de carbono, un radical alcoxi de 1 a
4 átomos de carbono, un radical alcanosulfonilo de 1 a 4 áto-
5 mos de carbono o un radical trifluormetilo.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde
R¹ es un radical metilo, R² es un radical metilo o un ra-
dical 2-propenilo y X es un átomo de cloro o un radical ni-
tro, ciano, metilo, metoxi, metanosulfonilo o trifluormetilo.

10 6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
el compuesto obtenido es:

- 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2-nitro-4-clorobencil)-5-hidroxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2-nitrobenzoil)-5-hidroxipirazol,
15 1,3-dimetil-4-(2-bromobenzoil)-5-hidroxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2,5-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol,
1,3-dimetil-4-(3,4-dimetoxibenzoil)-5-hidroxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-hidroxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(4-metilbenzoiloxi)pi-
20 razol,
1-metil-4-(2-clorobenzoil)-5-hidroxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2-nitro-5-metilbenzoil)-5-hidroxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2-metanosulfonilbenzoil)-5-hidroxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2-yodobenzoil)-5-hidroxipirazol,
25 1-etil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-lauroiloxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-estearoiloxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-crotoniloxipirazol,
30 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-benzoiloxipirazol,

- 1 metanosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pi-
razolilo,
- 4 toluensulfonato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-
pirazolilo,
- 5 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-acetoxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-propioniloxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-isobutiriloxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(5-metil-3-oxo-4-isc-
xazolin-2-ilcarboniloxi)pirazol,
- 10 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(3-oxo-4-cloro-5-metil-
4-cloro-5-metil-4-isoxazolin-2-ilcarboniloxi)pirazol,
clorohidrato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidro-
xipirazol,
- 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-metoxicarboniloxipi-
15 razol,
- 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-n-propoxicarboniloxi-
pirazol,
- 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-benciloxicarboniloxi-
pirazol,
- 20 sal cálcica de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidro-
xipirazol,
sal magnésica de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidro-
xipirazol,
- 25 sal de isopropilamina de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-
5-hidroxipirazol,
- 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-fenoxicarboniloxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-linoleiloxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-cloroacetoxipirazol,
30 succinato de bis-[1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)]-5-
pirazolilo,

- 1 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pivaloiloxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-feniltiocarboniloxipi-
razol,
5 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-n-butiltiocarboniloxi-
pirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-fenilacetoxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2-metilbenzoil)-5-hidroxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(2,4-diclorofenoxiace-
toxi)pirazol,
10 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(2,4-diclorobenzoiloxi)
pirazol,
sal de aluminio de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hi-
droxipirazol,
sal de hierro de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidro-
15 xipirazol,
sal cúprica de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxi-
pirazol,
sal sódica de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxi-
pirazol,
20 bencenosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-
pirazolilo,
4-toluensulfonato de 1,3-dimetil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-
5-pirazolilo,
bencenosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-
25 5-pirazolilo,
4-toluensulfonato de 1-etil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-
5-pirazolilo,
1-etil-3-metil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-5-hidroxipirazol,
4-toluensulfonato de 1-etil-3-metil-4-(2-nitro-4-cloro ben-
30 zoil)-5-pirazolilo,

1 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-etiltiocarboniloxipi-
razol,

4-toluensulfonato de 1-alil-3-metil-4-(2-cloro-4-nitroben-
zoil)-5-hidroxipirazolilo,

5 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-isobutiloxipirazol y

1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.

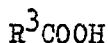
7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
la sal obtenida es una sal con un ion metálico mono- o tri-
valente, un ion complejo, un ion amonio o un ácido mineral.

10 8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
dicho éster de ácido orgánico es un éster con un ácido car-
boxílico alifático, alicíclico o aromático, un ácido carbá-
mico, un ácido sulfónico, un diéster de ácido tiofosfórico,
un ácido carbónico, un monoéster de ácido tiocarbónico, un
15 ácido dibásico o un ácido 3-oxo-4-isoxazolin-2-il-carboxí-
lico.

9. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
dicho éster de ácido orgánico es un éster con:

un ácido carboxílico de fórmula

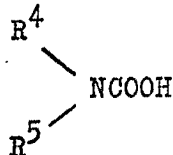
20



donde R^3 es un radical alquilo de 1 a 17 átomos de carbono,
un radical haloalquilo de 1 a 4 átomos de carbono y 1 a 4 áto-
mos de halógeno, un radical alquenilo de 2 a 17 átomos de car-
bono, un radical cicloalquilo de 5 a 7 miembros, un radical
25 fenilo que contiene opcionalmente de 1 a 3 sustituyentes se-
leccionados entre un átomo de halógeno y radicales nitro o
alquilo C_1-C_4 , un radical fenilalquilo de 1 a 5 átomos de
carbono en el radical alquilo que contiene opcionalmente de
1 a 3 sustituyentes seleccionados entre radicales nitro y
30 átomos de halógeno en el radical fenilo, un radical estirilo

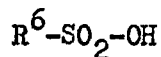
1 o un radical fenoxialquilo de 1 a 3 átomos de carbono en el radical alquilo y que contiene opcionalmente uno o dos sustituyentes seleccionados entre átomos de halógeno y radicales metilo;

5 un ácido carbónico de fórmula



10 donde R^4 y R^5 son radicales alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o representan conjuntamente un radical pentametileno;

un ácido sulfónico de fórmula



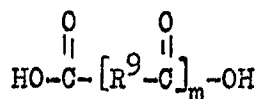
15 donde R^6 es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un radical haloalquilo de 1 a 3 átomos de carbono y 1 a 3 átomos de halógeno o un radical fenilo que contiene opcionalmente alquilo C_1-C_{12} o un sustituyente halógeno;

un ácido carbónico o un monoéster de ácido tiocarbónico de fórmula



25 donde R^8 es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un radical fenilo o un radical fenilalquilo de 1 a 2 átomos de carbono en el radical alquilo y 1 a 3 sustituyentes seleccionados entre radicales nitro y átomos de halógeno en el radical fenilo e Y es un átomo de oxígeno o azufre;

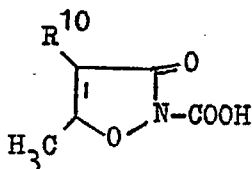
un ácido dibásico de fórmula:



30 donde R^9 es un radical alquilenno de 1 a 10 átomos de carbono, un radical vinileno o un radical fenileno o un enlace

1 carbono-carbono y m es 0 o 1;

o un ácido de fórmula



donde R¹⁰ es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno.

10 10. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde dicho éster de ácido orgánico es un éster con dicho ácido carboxílico donde R³ es un radical haloalquilo de 1 a 2 átomos de carbono y 1 a 4 átomos de halógeno, un radical alqueno de 3 a 5 átomos de carbono, un radical cicloalquilo de 5 o 6 miembros, un radical fenilo que contiene opcionalmente uno a tres sustituyentes seleccionados entre radicales nitro, átomos de halógeno y radicales metilo, un radical fenilalquilo de 1 o 2 átomos de carbono en el radical alquilo y conteniendo opcionalmente 1-3 sustituyentes seleccionados entre radicales nitro y átomos de halógeno en el radical fenilo o un radical fenoxialquilo de 1 o 2 átomos de carbono en el radical alquilo y conteniendo opcionalmente uno o dos sustituyentes seleccionados entre átomos de halógeno y radicales nitro; dicho ácido sulfónico en el que R⁶ es un radical alquilo de 1 a 3 átomos de carbono, un radical haloalquilo de 1 o 2 átomos de carbono y 1-3 átomos de halógeno o un radical fenilo que contiene opcionalmente un radical alquilo, C₁ o C₂ o un sustituyente halógeno; o dicho ácido dibásico donde R⁹ es un radical alqueno de 1 a 3 átomos de carbono y m es 0 o 1.

15 20 25 30 11. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde

1 el agente aceptor de ácido es un hidróxido de un metal alcali-
no-térreo.

5 12. Un procedimiento según la Reivindicación 11, don-
de el hidróxido de metal alcalino-térreo es hidróxido cálcico.

13. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PRO-
CEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE PIRAZOL.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de setenta y cinco
páginas mecanografiadas.

Madrid, 27 marzo 1.975.
BERNARDO UNGRIA
p.p.

15 

20

25

30