



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION	
			30-4-76

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
574.067	2 de Mayo de 1975	EE.UU. de A.
574.068	2 de Mayo de 1975	" "

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COD: A01N	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE PIRAZOLIO.

71 SOLICITANTE (S)
AMERICAN CYANAMID COMPANY.

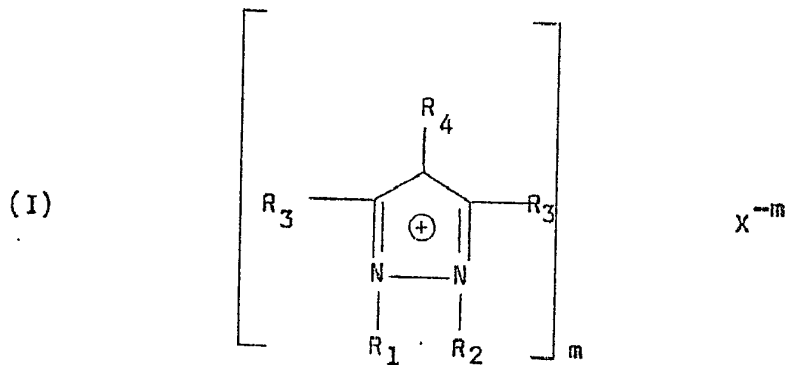
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE.UU de A.

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)
Barrington Cross, Bryant Leonidas Walworth.

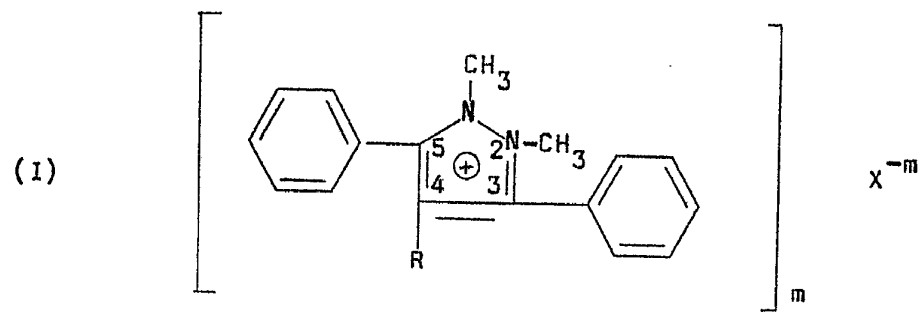
74 REPRESENTANTE
D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.

El producto de la presente invención se utiliza para el control de especies de plantas indeseables y hongos con aplicación al follaje de dichas plantas indeseables o al suelo que contiene semillas de las plantas indeseables, siendo dicha aplicación de una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto que tiene la fórmula:

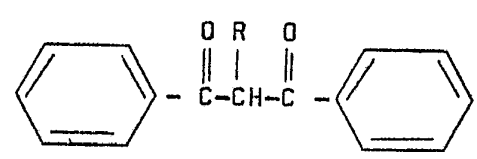


donde  $R_1$  y  $R_2$  representan cada uno alquilo  $C_1-C_4$ ;  $R_3$  representa un alquilo  $C_2-C_4$ , cicloalquilo  $C_3-C_7$ ; fenilo o bencilo;  $R_4$  representa un miembro seleccionado del grupo que consiste en alquilo  $C_1-C_5$ , alilo, propargilo, carbetoximetilo y bencilo;  $R_5$  representa un miembro seleccionado del grupo que consiste en cicloalquilo  $C_3-C_7$ , alquilo  $C_2-C_4$  y fenilo; X representa un anión que tiene la carga de 1, 2 ó 3, y m es 1, 2 y 3.

La presente invención se refiere concretamente a un procedimiento para preparar compuestos de pirazolio representados por la fórmula:



5 donde R es un miembro seleccionado del grupo que consiste en alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, alilo, propargilo, bencilo y carbetoximetilo; X re presenta un anión con una carga de 1, 2 ó 3 y de preferencia 1; m representa un entero seleccionado entre 1, 2 ó 3, caracteriza do porque comprende hacer reaccionar una dicetona, de fórmula:



10 en la que R es según se define anteriormente, con una hidrazina, de fórmula CH<sub>3</sub>NH-NH<sub>2</sub>, para formar el pirazolio, que a continua ción se somete a alquilación para formar la correspondiente sal de pirazolio.

15 Tal como es conocido, ciertas sales de 1,2-dialquil -3,5-difenilpirazolio y el método para el control de postemergen cia de ciertas especies de plantas indeseables se revelan en la solicitud de patente holandesa No. 7.217.015. Adicionalmente, Elguero et al., Bull. Soc. Chim. Fr., 1121 (1970) describe el compuesto yoduro de 1,2,4-trimetil-3,5-difenilpirazolio. Sin em bargo, no se revela ni sugiere utilidad para el compuesto. Ade-

más, la patente norteamericana No. 3.818.096 concedida el 18 de junio de 1974 a Margaret Sherlock, prevee las composiciones de sales de 1,2-dialquilo inferior arilpirazolio cuaternario y un método para bajar niveles de azúcar en la sangre con dichos compuestos. De ningún modo sugiere el titular en alguna actividad herbicida de preemergencia o postemergencia utilizando cualquier sal de pirazolio 4-bencil, 4-propargil o 4-carbetoximetil-1,2-dialquil-3,5-disustituída que tiene actividad notablemente herbicida.

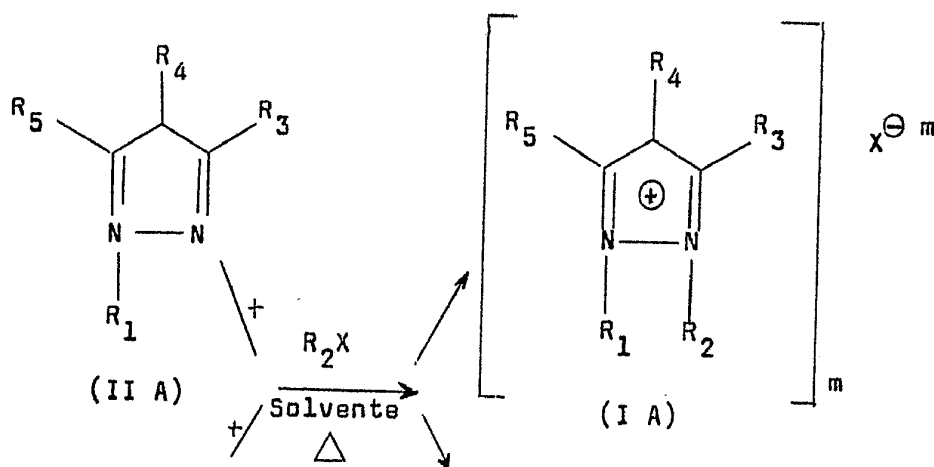
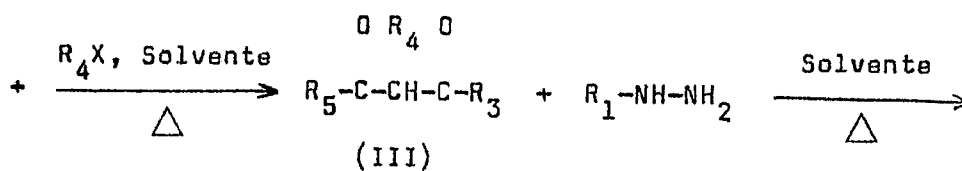
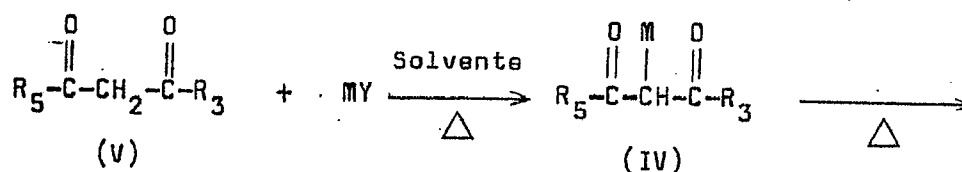
En la práctica en los métodos herbicidas de la presente invención, los compuestos que tienen la estructura anteriormente definida (I) son altamente eficaces para el control de post-emergencia de hierba rastrera y avena salvaje e hierbas de hojas anchas tales como chual americano, mostaza, chual, ambrosía, abutilón y algunas malezas. Además son altamente selectivos en presencia de las cosechas de trigo y arroz. Inesperadamente, los compuestos de 4-alquilo son también eficaces como herbicidas de pre-emergencia y son útiles para el control de pre-emergencia de hierba rastrera y avena salvaje e hierbas de hojas anchas tales como las antes citadas.

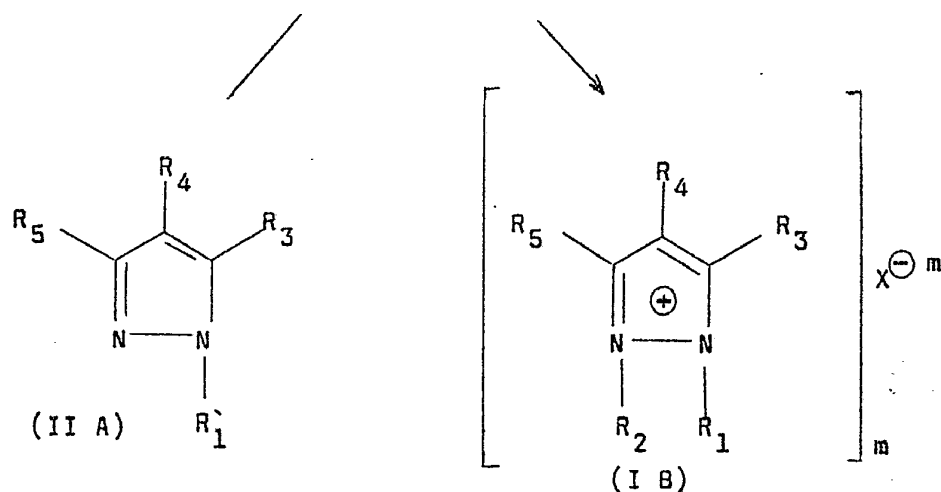
Entre los derivados de 4-alquilo, las sales de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio son especialmente notables por su extraordinario efecto herbicida de post-emergencia en la hierba rastrera y avena salvaje en presencia de trigo y arroz.

Los compuestos de esta invención son también útiles para el control de hongos que infestan muchas plantas vivas. Son particularmente eficaces para controlar añublo polvoriento especialmente en granos tales como cebada y trigo, en viñas tales como pepinos, uvas y calabazas y en árboles frutales y de nueces, tales como manzanas, peras y pecanas. Sin embargo, son

también efectivos para controlar hongos que son agentes causantes de la roya del arroz, tizón tardío y escabdo de la manzana.

Las sales de pirazolio de esta invención pueden sintetizarse rápidamente haciendo reaccionar una sal de metal alcalino de una dicetona apropiada con un agente alquilante, alquilante, alquinilante o bencilante. La dicetona sustituida así obtenida se hace luego reaccionar con una alquilhidracina C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> para proporcionar el pirazol apropiadamente sustituido, finalmente, el pirazol así obtenido se cuaterniza con el agente alquilante C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> para proporcionar la sal de pirazolio deseado. La secuencia de reacción anterior puede ilustrarse gráficamente tal como sigue:





donde M es un metal alcalino, tal como sodio, potasio o litio e Y es hidrógeno, hidróxido o alcóxido, tal como metóxido, etóxido, propóxido o butóxido; y donde  $R_1$  a  $R_5$ , X y m son tal como se han definido antes. Si  $R_3 = R_5$ , se obtiene el compuesto de pirazolio identificado en la fórmula (IA) anterior.

En general, la sal de metal alcalino de 1,3-difenil-1,3-propandiona u otra dicetona apropiada, puede obtenerse haciendo reaccionar un hidruro de metal alcalino de preferencia hidruro de sodio, con dicha 1,2-difenil-1,3-propano u otra dicetona en presencia de un solvente tal como dietiléter, éter de metiléter o éter de di-n-propiléter. Esta reacción se conduce usualmente a una temperatura relativamente baja, por ejemplo 0° C. a 20° C. y de preferencia entre 5° C. y 15° C. La sal así formada se hace luego reaccionar con un reactivo alquilante. Son reactivos ilustrativos para esta reacción los que incluyen haluro de carboximetil alquilo  $C_1-C_5$ , haluro de alilo, haluro de propargilo, haluro de carboximetilo y haluros de bencilo, de preferencia ioduros, bromuros o cloruros de los mismos.

La reacción se lleva usualmente a cabo a temperatura elevada, generalmente entre aproximadamente 50° C. y 150° C. y de preferencia entre 50° C. y 100° C., en presencia de un solvente anhidro, tal como un éter de dialquilo seco, acetona, me-

tilisobutilcetona, ciclohexanona, dimetilformamida (DMF) o similares. Generalmente, aproximadamente de 2 a 3 moles del reactivo alquilante, por mol de la sal cetónica del metal alcalino son su ficientes para completar esta reacción eficazmente.

5           La 1,3-difenil-1,3-propandiona así formada u otra dicetona sustituida apropiadamente se hace luego reaccionar con una alquilhidrazina  $C_1-C_4$ .

10           Puesto que los compuestos de dicetona y de alquilhidrazina se combinan en cantidades equimolares, en preferible mantener la reacción molar de reactivos a aproximadamente 1 : 1; sin embargo, un leve exceso (de hasta aproximadamente 10 %) de cualquier reactivo puede ser usado.

15           La reacción que forma el anillo entre la dicetona y la alquilhidrazina se lleva a cabo de preferencia combinando los reactivos en un solvente y calentándolo a la temperatura de reacción. Las temperaturas adecuadas se hallan en la gama de des de aproximadamente 70° C. a aproximadamente 150° C., y de preferencia entre 80° C. y 120° C. Entre los solventes adecuados se incluyen, por ejemplo, solventes apróticos, tales como xileno, 20    tolueno, benceno, piridina, DMSO y similares, o solventes próticos, tales como alcoholes  $C_1-C_4$ , de preferencia n y i-propanol. Cuando se emplean estos últimos solventes, se obtienen altos regímenes de conversión a temperaturas dentro de la gama de 80° C. a 85° C.

25           La cuaternización del 1-alquilpirazol se efectúa por reacción del mismo con por lo menos una cantidad equimolar de un agente  $R_2X$  alquilante donde  $R_2$  y X son tal como se han definido antes. Ejemplos de tales agentes son cloruro de metilo, bromuro de metilo, ioduro de metilo, sulfato de dimetilo, sulfato de hidrógeno metilo, sulfato de trimetilo, sulfonato de metil

30

-p-tolueno y sus equivalentes.

Esta reacción se lleva de preferencia a cabo en presencia de un solvente tal como un alcohol inferior de  $C_1-C_4$ ; una cetona, tal como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona; un solvente aprótico, tal como dimetilsulfóxido o dimetilformamida; o de preferencia, un solvente aprótico, tal como xileno, tolueno, benceno o 1,2-dicloroetano.

La cuaternización se lleva usualmente a cabo a temperaturas mantenidas entre  $35^\circ C.$  y  $150^\circ C.$ , de preferencia entre  $50^\circ C.$  -  $125^\circ C.$

Generalmente, en la reacción de cuaternización los reactivos se combinan en cantidades equimolares. Se prefiere emplear una relación molar de 1 : 1. Sin embargo, un leve exceso (hasta un 10%) de cualquier reactivo puede ser empleado. Cuando el agente alquilante es colátil a las temperaturas usadas, tal como en el caso de cloruro de metilo, se prefiere conducir la reacción en autoclave. Además, cuando la dicetona seleccionada está asimétricamente sustituida en  $R_3$  difiere de  $R_5$  en el pirazol a ser producido, resultará una mezcla de isómeros del esquema de reacción antes descrito. En tal caso, es generalmente conveniente emplear la mezcla de isómeros en los procedimientos herbicidas de la presente invención. Sin embargo, si se desea cualquier separación de los isómeros ésta puede efectuarse por técnicas de separación convencionales tales como por ejemplo, cristalización fraccionada.

Al llevar a cabo el cierre de anillo anterior y la reacción es de alquilación puede ser conveniente formar inicialmente una sal que tenga un anión distinto del que se desea emplear en el procedimiento herbicida de la presente invención. En tales casos, el intercambio en el anión puede efectuarse tratan-

do la sal formada inicialmente con una resina de intercambio iónico. Entre las resinas de intercambio iónico pueden mencionarse un intercambiador aniónico orgánico de base fuerte. Como ejemplos de intercambiadores se contemplan las sales de amonio cuaternario. Cuando la resina se suministra como sal de un anión distinto del deseado, éste es pretratado con una solución acuosa de una sal del anión deseado. Por ejemplo, si la resina se suministra como cloruro de amonio cuaternario y se desea producir un nitrato de pirazolio, debe pretratarse la resina con una solución acuosa de nitrato de sodio.

Pueden efectuarse modificaciones subsiguientes opcionales del anión en la sal de pirazolio puede convertirse de manera conveniente al bromuro o ioduro correspondiente por tratamiento con bromuro de sodio o ioduro de sodio, en un solvente, tal como acetona. Una sal de pirazolio, tal como el cloruro, puede convertirse al perclorato correspondiente por tratamiento de una solución acuosa de dicha sal con ácido perclórico. Esto da como resultado la preparación de una sal de perclorato menos soluble.

Al aplicar las sales de pirazolio de fórmula (I) al follaje de las especies de plantas indeseables, las sales se formulan de preferencia como composiciones herbicidas de post-emergencia mezclando un coadyuvante herbicida con una cantidad eficazmente herbicida de dicha sal. Entre los coadyuvantes adecuados se incluyen 1 o mas portadores sólidos o líquidos convencionales, diluyentes y cooperadores de formulación particularmente agentes tensio-activos. Las sales pueden formularse solas, en combinación una con otras o con otros agentes pesticidas. Los concentrados miscibles en agua (o emulsionables) indicados a continuación son especialmente ventajosos. Además la presente inven

ción se refiere a métodos para su preparación y uso.

Se prefiere aplicar las sales en forma de polvo, concentrados en polvo, polvos humectables y composiciones miscibles en agua (o emulsionables) usando equipo de aplicación convencional a regímenes de desde 0,27 a 22,4 Kg de compuesto activo (por ejemplo cation) por hectárea.

Los polvos se preparan generalmente triturando con juntamente aproximadamente de 1 % a 25 % en peso del agente activo con desde aproximadamente 99 % a 75 % en peso de un diluyente sólido tal como caolín, atapulgita, talco, pómez, tierra de diatomeas, tierra de fuller, harina de madera o similares. Los concentrados en polvo se preparan de manera similar excepto que aproximadamente 25 % a 95 % en peso del agente activo es triturado con aproximadamente 75 % a 5 % en peso del diluyente.

Los polvos humectables se preparan de la misma manera que los concentrados en polvo excepto que aproximadamente 1 % a 5 % en peso de un agente tensioactivo tal como aceite vegetal polioxietilado, alquilfenoxi polioxietileno etanol, es también mezclado con la formulación.

Se preparan los concentrados miscibles en agua (o emulsionables) disolviendo de 15 % a 70 % del compuesto en 85 % a 30 % de un solvente miscible en agua, tal como agua u otro solvente polar miscible en agua, tal como 2-metoxietanol, metanol, propilenglicol, dietilenglicol, dietilenglicol monostiléter, formamida y metilformamida. La aplicación del material se efectúa agregando una cantidad predeterminada del concentrado miscible en agua (o emulsionable) a un tanque de rociado y aplicarlo tal cual o en combinación con un diluyente adecuado tal como después de la adición de una cantidad adicional de agua o uno de los solventes polares antes indicados.

Los resultados del producto en todas las formulaciones precedentes, que son aplicados como rocíos líquidos, se ve inesperadamente mejorada si se agrega un agente tensioactivo o una mezcla de agentes tensioactivos. Pueden emplearse agentes tensioactivos no iónicos convencionales.

Son ejemplos de agentes tensioactivos no iónicos los alquildioxietileno éteres, dioxietileno (20) monolaurato de sorbitán, dioxietileno (20) monooleato de sorbitán, éteres alquilarilpoliglicólicos, etoxilatos de alquildifenol, éteres de trimetilnonil polietilenglicol, condensados de óxido de alquildifenol etileno, octildifenoxi polietoxi etanoles, éteres de nonildifenil polietilenglicol, condensados de dioxietilenos, dioxipropilenos, poliéteres alifáticos, poliésteres alifáticos, alquilarildioxietilenglicoles y similares.

Estos agentes tensioactivos se agregan de manera preferida al tanque de rociado a un régimen de 0,1 % a 5 % en volumen para proporcionar una buena humectación a la solución de rociado sobre el follaje de la planta.

Los concentrados que contienen agentes tensioactivos se formulan de preferencia como rociados acuosos que contienen aproximadamente 29 % en peso de la sal apropiada, aproximadamente 26 % a 50 % en peso de agua y el resto de dicha formulación (26 % - 44 % en peso) de un agente tensioactivo seleccionado. Los agentes tensioactivos que han sido usados para preparar concentrados que contienen agentes tensioactivos adecuados, incluyen un condensado de óxido de octildifenoletileno, una solución etanólica de un alquildifenol etoxilado, un concentrado de éter poliglicólico producido a partir de óxido de etileno y de un alquildifenol y un éter alquilarilpoliglicólico. Son formulaciones típicas, (1) 28,6 % de una sal de pirazolio de la presente inven

ción, 22,0 % de uno de los agentes tensioactivos anteriores y 49,4 % de agua; y (2) 28,6 % de una sal de pirazolio de la presente invención, 46,7 % de uno de los agentes tensioactivos anteriores y 24,7 % de agua.

5                   En el control de la avena salvaje, de preferencia aproximadamente 4,68 litros, del concentrado que contiene el agente tensioactivo (1) se mezclan con 187 litros de agua y se aplican un rocío acuoso diluido para cubrir una hectárea de área tratada. Esta solución de rociado contiene aproximadamente 0,5 % en peso del agente tensioactivo. La formulación (2) se usa de preferencia de manera similar excepto que 4,68 litros de agua y se aplican como un rocío acuoso diluido para cubrir una hectárea de área tratada.

10                   Por supuesto, es óbvio que las formulaciones pueden variar para proporcionar rociados acuosos diluidos que contengan desde aproximadamente 0,1 % a 5,0 % en peso del agente tensioactivo y una cantidad eficaz de la sal de pirazolio.

15                   Tal como se ha indicado previamente, los concentrados miscibles en agua de la presente invención se preparan disolviendo 15 % a 70 % de una sal de pirazolio de la fórmula (I) en 85 % a 30 % de un solvente polar miscible en agua. Estas composiciones se ven inesperadamente mejoradas con referencia a su eficacia por la etapa ulterior de agregarle un agente tensioactivo. Los agentes tensioactivos no iónicos, especialmente aquellos que tienen un equilibrio lipofílico-hidrofílico (ELN) de desde 11 a 25                   16, son los preferidos. Este ensayo de clasificación de agentes tensioactivos convencionales se describe por ejemplo en la pág. 232 y siguientes de Emulsion Theory and Practice por Paul Becher, Rheinolt Publishing Corporation, segunda edición (1965); También asequible bajo el nº 162 en la serie de American Chemical 30

Society's Monograph.

Los métodos preferidos emplean agua como solvente y una de las sales es pirazolio definidas por la fórmula (I) anterior como ingrediente activo.

5 Estas composiciones son eficaces cuando se aplican a un régimen suficiente para proporcionar 0,27 - 22,4 kg/ha del ingrediente activo (por ejemplo catión). La aplicación a regímenes de aproximadamente 0,56 kg por hectárea de dicho material activo que es la preferida.

10 La presente invención y la preparación de los materiales de partida para la misma se ilustran mediante los siguientes ejemplos.

15 A menos que se indique lo contrario todas las partes y porcentajes se dan en peso, en la siguiente ilustración y ejemplos, así como en las reivindicaciones y lo revelado anteriormente.

#### EJEMPLO 1

##### Preparación de 2-sodio-1,3-difenil-1,3-propandiona.

20 Se disuelve dibenzoilmetano ( 112,3 g., 0,5 mol) en éter dietílico anhidro (2 litros). Se agita vigorosamente la solución y se agrega hidruro de sodio (21,0 g., 0,5 mol) en porciones mientras se mantiene la temperatura de la mezcla entre 7<sup>o</sup> C. a 12<sup>o</sup> C. Al terminar la adición de la mezcla de reacción se deja agitar durante 3hr. Se agrega éter anhidro adicional, se se  
25 para por filtración el sólido, se rediluye en éter anhidro, se filtra y se seca para dar 109,0 g. (89 %) de la sal de sodio 1,3-difenil-1,3-propandiona.

#### EJEMPLO 2

##### Preparación de 1,3-difenil-2-pentil-1,3-propandiona.

Se agrega *n*-pentilbromuro (22,6 g., 0,15 mol) a una solución anhidra de 2-sodio-1,3-difenil-1,3-propandiona (15,7 g., 0,064 mol) en DMF (150 ml.), y luego se calienta la mezcla de reacción a 80° C. a 90° C. durante 5 días. Se enfría la mezcla de reacción, se vierte sobre agua helada, se agita durante 1 hr., se extrae con cloroformo (3 x 75 ml.). La evaporación de la capa clorofórmica proporciona un aceite que se cristaliza a partir de 95 % de etanol para dar 3,7 g. (20 %) del producto, p.f. 68,5° C. a 69,5° C.

Análisis calculado para  $C_{20}H_{22}O_2$ : C, 81,60; H, 7,53. Hallado: C, 81,50; H, 7,63.

#### EJEMPLO 3

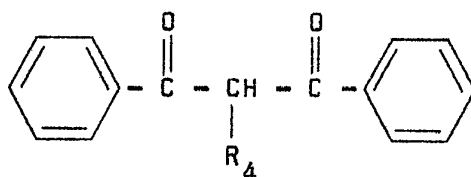
##### Preparación de 2-bencil-1,3-difenil-1,3-propandiona.

Se agrega bencilbromuro (25,6 g., 0,15 mol) a una solución parcial de 2-sodio-1,3-difenil-1,3-propandiona (15,7 g. 0,064 mol) en acetona seca (200 ml.). Se agita a reflujo la mezcla de reacción durante 39 hr. se enfría y se vierte sobre agua helada (600 ml.). Se filtra la suspensión resultante, se seca el sólido recogido y se recristaliza a partir de etanol al 95 % para dar 14,6 g. (75 %) del producto, p.f. 102° C. a 103° C.

Análisis calculado para  $C_{22}H_{18}O_2$ : C, 84,25; H, 5,77. Hallado: C, 83,35; H, 5,89.

#### EJEMPLO 4

Empleando el procedimiento del ejemplo 3 anterior, se preparan 1,3-difenil-1,3-propandionas 2-sustituídas siguientes:



	<u>R<sub>4</sub></u>	<u>Punto de fusión °C.</u>
	CH <sub>3</sub>	82 - 83
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	83 - 84
5	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	61 - 62
	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	81 - 82
	CH <sub>2</sub> -C≡CH	98 - 99
	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	64 - 65
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	82 - 83
10	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	68,5 - 69,5

#### EJEMPLO 5

##### Preparación de 3,5-difenil-4-etil-1-metilpirazol.

Se agrega metilhidrazina (3,86 g., 0,06 mol) a una solución de isopropanol (100 ml.) de 1,3-difenil-2-etil-1,3-propanodiona (11,0 g., 0,044 mol) con agitación constante a 80° C. Se calienta a reflujo la mezcla de reacción durante 3 hr. y 1/2, luego se agita a temperatura ambiente durante 1 noche. Se vierte la mezcla de reacción sobre agua helada, se agita durante 1/2 hr., se extrae la mezcla resultante con cloroformo (3 x 50 ml).

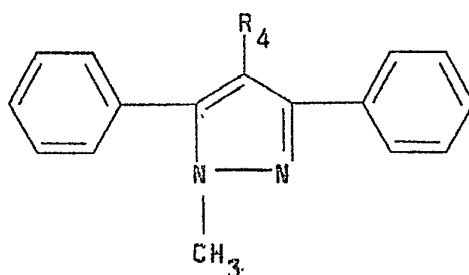
La evaporación de la capa orgánica proporciona un aceite, el cual está cristalizado a partir de hexano con enfria-

miento para dar 6,47 g. (56 %) del producto, p.f. 80° C. a 81° C.

Análisis calculado para  $C_{18}H_{18}N_2$ : C, 82,40; H, 6,92; N, 10,68. Hallado: C, 82,35; H, 7,09; N, 10,75.

#### EJEMPLO 6

5 Siguiendo el procedimiento del ejemplo 5, anterior, se preparan los siguientes pirazoles adicionales:



	$R_4$	Punto de fusión °C.
	$CH_3$	115 - 116
10	$n-C_3H_7$	74 - 75
	$i-C_3H_7$	aceite
	$CH_2-C\equiv CH$	159 - 161
	$CH_2-CH=CH_2$	79,5 - 80,5
	$n-C_5H_{11}$	aceite
15	$CH_2-C(=O)-OC_2H_5$	aceite
	$CH_2-C_6H_5$	110

EJEMPLO 7Preparación de sulfato de metilo de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio.

5 Se agrega dimetilsulfato (7,5 g., 0,06 mol) la solución de tolueno anhidro (100 ml.) de 1,4-dimetil-3,5-difenilpirazol (10 g., 0,04 mol) a 80° C. con agitación. Se agita la mezcla de reacción a 100° C. durante 3 hr., se enfría y se separa un sólido higroscópico por filtración. Se disuelve el sólido en cloroformo y se agrega éter gradualmente a la solución. La primera fracción que precipita es extremadamente higroscópica p.f. 10  
10 94° C. a 96° C., la segunda fracción que precipita no es higroscópica, p.f. 103° C. a 105° C. como metil sulfato; rendimiento total del producto 12,6 g. (75 %).

15 Se disuelve una porción de 5,0 g. del producto en agua, se filtra la solución y se trata el filtrado con solución de yoduro de sodio saturado. Se separa por filtración al precipitado a 10° C., se seca al aire y luego se redissuelve en agua caliente. Se extrae la solución acuosa con éter, y luego con cloroformo. La capa clorofórmica se evapora, el aceite residual se  
20 tritura con éter para proporcionar 2,8 g. (54 %) de la sal de yoduro del compuesto de pirazolio anterior como un sólido blanco, p.f. 196° C. a 196,5° C.

25 De manera similar una porción de 3,0 g. del sulfato de metil pirazolio se disuelve en agua, se filtra la solución y se trata con ácido perclórico diluido, se filtra el precipitado formado, se lava con agua y se seca para proporcionar 2,5 g. (85 %) de la sal de perclorato del compuesto de pirazolio anterior.

30 De manera similar se preparan:  
metil sulfato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-etilpirazolio; p.f.

115<sup>o</sup> C. a 118<sup>o</sup> C.;

perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-n-propilpirazolio, p.f.

134<sup>o</sup> C. a 135<sup>o</sup> C.;

perclorato de 1,3-dimetil-3,5-difenil-4-i-propilpirazolio, p.f.

5 149<sup>o</sup> C. a 150<sup>o</sup> C.;

perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-n-pentilpirazolio, p.f.

51<sup>o</sup> C. a 52,5<sup>o</sup> C.;

sulfato de hidrógeno de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-(2-propil)-  
pirazolio, p.f. 145<sup>o</sup> C. a 151<sup>o</sup> C.;

10 sulfato de hidrógeno de 4-alil-1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio,  
cera;

yoduro de 4-(carboximetil)-1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio, éster  
etílico, p.f. 148<sup>o</sup> C. a 149<sup>o</sup> C.;

sulfato de hidrógeno de 4-bencil-1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio,  
15 p.f. 244<sup>o</sup> C. a 264<sup>o</sup> C.;

perclorato de 4-bencil-1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio, p.f.  
180<sup>o</sup> C. a 180,5<sup>o</sup> C.

#### EJEMPLO 8

##### Preparación de 3,5-diciclohexil-1,4-dimetilpirazol.

20 Se agrega metilhidrazina (1,0 g., 0,022 mol) a 60<sup>o</sup>  
C. - 70<sup>o</sup> C. con agitación a una solución de isopropanol (200 ml)  
de 1,3-diciclohexil-2-metil-1,3-propandiona (5,0 g., 0,02 mol)  
que tiene un p.f. 36<sup>o</sup> C. - 37<sup>o</sup> C. y se prepara por el procedi-  
miento del ejemplo 3 anterior.

25 Se calienta la reacción a reflujo durante 4 hr.  
luego se enfría, se agrega agua (300 ml.) y se separa por filtra-  
ción el sólido resultante. Se disuelve el sólido en tolueno anhi-  
dro, se agrega metil hidrazina (1,0 g., 0,022 mol) y se calienta  
la mezcla de reacción a 90<sup>o</sup> C. durante 4 hr. Se agrega luego me-

5 til hidrazina (1,0 g., 0,022 mol) y se continúa el calentamiento durante 3 hr. Se enfría la mezcla de reacción. Se separa el solvente en un evaporador giratorio y el sólido resultante cristalizado desde hexano/benceno da 1,7 g. (32 %) del producto deseado, p.f. 120° C. a 122° C.

Análisis calculado para  $C_{17}H_{28}N_2$ : C, 78,40; H, 10,84; N, 10,76. Hallado: C, 78,38; H, 10,91; N, 10,76.

#### EJEMPLO 9

10 Preparación de metil sulfato de 3,5-diciclohexil-1,2,4-trimetilpirazolio.

15 Se agrega dimetil sulfato (1,26 g., 0,01 mol) a una solución de tolueno anhidro (50 ml.) de 3,5-diciclohexil-1,4-dimetilpirazol (1,7 g., 0,0064 mol) con agitación constante a 80° C. Se calienta luego la mezcla de reacción a reflujo y se mantiene a reflujo, bajo agitación, durante 6 hr. Se enfría la mezcla de reacción, se agrega éter (75 ml.) y se agita la mezcla durante 3 hr. Se filtra el sólido resultante y se seca para dar 1,8 g. del producto deseado. p.f. 176° C. a 177° C.

20 Análisis calculado para  $C_{19}H_{34}N_2O_4S$ : C, 59,04; H, 8,87; N, 7,25; S, 8,30. Hallado: C, 59,62; H, 9,54; N, 7,21; S, 8,04.

#### EJEMPLO 10

25 Se demostró la actividad de pre-emergencia de los compuestos de la presente invención mediante los siguientes ensayos, donde una mezcla de 50/50 de acetona/agua (v/v) y cantidad suficiente del compuesto de ensayo para proporcionar la cantidad por hectárea de dicho compuesto tal como se indica en la Tabla I cuando se aplica a tiestos plantados con semillas o pro-

pagulum de especies de plantas de ensayo.

Los tiestos se preparan el día del tratamiento herbicida colocando 100 ml. de suelo en cada tiesto plástico como base, y luego se plantan semillas de dondiego de día y avena salvaje en esta base y se cubren con 50 ml. (de 1 cm. a 1,37 cm.) de suelo. Semillas de otras 8 especies de plantas identificadas a continuación se mezclan separadamente con tierra y 50 ml. de la mezcla de semillas y tierra agregadas al tiesto. Luego se apisonan ligeramente los tiestos para nivelar la tierra y la tierra se humecta con agua antes de la aplicación herbicida. Esta pre-humectación asegura que la solución del tratamiento herbicida aplicado subsiguientemente se esparce llanamente sobre la superficie del tiesto y protege las semillas de las malezas de perjuicio de la acetona. Cada uno de las diez especies de maleza está en un tiesto separado. Los tiestos se distribuyen luego en parcelas de 25,4 x 30,4 cm. antes del tratamiento químico.

Los tiestos plantados se tratan con 5 ml. de la solución de ensayo y luego se colocan en bancos de invernadero. Se riegan los tiestos luego del tratamiento tanto como sea necesario y se mantienen en el invernadero luego de 3 semanas al final de las cuales se clasifican los resultados, tal como se indican en la Tabla I siguiente.

Especies de plantas utilizadas en la evaluación de herbicida de pre-emergencia.

	<u>Nombre común</u>	<u>Abreviación</u>	<u>Nombre científico</u>
25	Chual americano	ChA	Chenopodium album
	Mostaza salvaje	MS	Brassica kaber
	Chual	Ch	Amaranthus retroflenus
	Ambrosía	Am	Ambrosia artemisiifolia
30	Don Diego de Día	DD	Ipomoea purpurea

	<u>Nombre común</u>	<u>Abreviación</u>	<u>Nombre científico</u>
	Hierba de corral	HC	Echinochloa crusgalli
	Hierba rastrera	HR	Digitaria sanguinalis
	Carricera verde	CV	Setaria yiridis
5	Avena salvaje	AS	Avena fatua
	Abutilón	Ab	Abutilon theophrasti
	Trigo	T	Triticum vulgare
	Arroz	A	Oryza sativa

10 El sistema de clasificación utilizado para la evaluación de los datos experimentales se da a continuación:

	<u>Sistema de Clasificación</u>	<u>% de diferencia en el desarrollo con relación al control*</u>
	0 - Sin efecto	0
15	1 - Efecto posible	1 - 10
	2 - Leve efecto	11 - 25
	3 - Efecto moderado	26 - 40
	5 - Daño definitivo	41 - 60
	6 - Efecto herbicida	61 - 75
20	7 - Buen efecto herbicida	76 - 90
	8 - Cerca de exterminación completa	91 - 99
	9 - Exterminación completa	100
25	4 - Desarrollo anormal, es decir una definida malformación fisiológica pero sin un efecto total menor de 5 en la escala de clasificación.	

\* En base a la determinación visual de posición, tamaño, vigor, malformación de desarrollo de clorosis y apariencia total de la planta.

I A B L A I

Actividad herbicida de pre-emergencia de las sales de pirazolio sustituida en 4.

Compuesto	Tratamiento kg/ha	CHA	Mo	Ch	Am	DD	HC	HR	CV	AS	Ab
metil sulfato de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio	11,2	9	9	9	9	0	4	7	2	4	8
yoduro de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio	11,2	9	9	9	0	0	3	6	0	7	8
perclorato de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio	11,2	9	9	9	0	0	8	9	0	4	9
metil sulfato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-etilpirazolio sulfato de hidrógeno	11,2	2	4	9	0	0	0	5	0	0	2
perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-n-propilpirazolio	11,2	7	4	9	4	4	7	8	7	0	6
perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-i-propilpirazolio	11,2	8	0	8	0	4	3	7	7	1	0
perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-n-pentilpirazolio	11,2	2	0	5	0	0	0	5	5	0	0
metil sulfato de 3,5-diciclohexil-1,2,4-trimetilpirazolio	11,2	4	0	0	0	0	8	9	5	4	0

T A B L A I

<u>Compuesto</u>	<u>Tratamiento</u> <u>kg/ha</u>	<u>sales</u> <u>Ci</u>
metil sulfato de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio	11,2	9
yoduro de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio	11,2	9
perclorato de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio	11,2	9
metil sulfato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-etilpirazolio sulfato de hidrógeno	11,2	2
perclorato de 1,2--dimetil-3,5-difenil-4-n-propil-propilpirazolio	11,2	7
perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-i-propil-pirazolio	11,2	8
perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-n-pentilpirazolio	11,2	2
metil sulfato de 3,5-diciclohexil-1,2,4-trimetilpirazolio	11,2	

T A B L A I

de pre-emergencia de las sales de pirazolio sustituida en 4.

	<u>Tratamiento</u> <u>kg/ha</u>	ChA	Mo	Ch	Am	DD	HC	HR	CV	AS	Ab
1,4-	11,2	9	9	9	9	0	4	7	2	4	8
etil-	11,2	9	9	9		0	3	6	0	7	8
trimetil-	11,2	9	9	9		0	8	9	0	4	9
-difenil- ógeno	11,2	2	4	9	0	0	0	5	0	0	2
ifenil-	11,2	7	4	9	4	4	7	8	7	0	6
fenil-4-	11,2	8	0	8	0	4	3	7	7	1	0
fenil-4-	11,2	2	0	5	0	0	0	5	5	0	0
1-1,2,4-	11,2		4	0	0	0	8	9	5	4	0

EJEMPLO 11

La actividad como herbicida de post-emergencia selectivo de los compuestos de la presente invención se demuestra mediante los siguientes ensayos, en donde se trata una variedad de plantas monocotiledoneas y dicotiledoneas como compuestos de ensayo dispersados en mezclado de acetona acuosa. En los ensayos, brotes de plantas se desarrollan en semilleros instantáneos durante aproximadamente 2 semanas. Los compuestos de ensayo se dispersan en mezclas de acetona/agua 50/50 (v/v) que contienen 0,5 % de TWEEN<sup>R</sup> 20, un agente tensio-activo de monolaurato de polioxietilen (2) sorbitan preparado por Atlas Chemical Industries, en cantidad suficiente para proporcionar una cantidad por hectárea de compuesto activo tal como se indica en la Tabla II cuando se aplica a las plantas mediante una boquilla de rocío que opera a 2,81 kg/cm<sup>2</sup> durante un tiempo predeterminado. Luego de rociar, las plantas se colocan en bancos de invernadero y se cuidan de la manera usual, de acuerdo con las prácticas convencionales de invernadero. Dos semanas después del tratamiento, los brotes de plantas con excepción de las plantas de avena salvaje que se clasifican a las cinco semanas se examinan y se clasifican de acuerdo al sistema de clasificación indicado en el ejemplo 10.

Las especies de plantas usadas en la evaluación de la actividad herbicida de post-emergencia son las mismas que las usadas en el ensayo de evaluación herbicida de pre-emergencia y se indican en el ejemplo 10. Los resultados se indican en la Tabla II.

Y A B L A II

Actividad herbicida de post-emergencia de las

Compuesto	Tratamiento kg/ha	ChA	Mo	Ch	Am	DD	HC	HR	CV	AS	Ab	I	A
metil sulfato de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio	11,2	9	9	9	3	9	3	2	1	5	8		
	4,48	9	9	9	3	9	3	2	1	5	8		
	1,12	9	9	9	5	5	0	5	3	1	3	0	0
	0,56	9	9	9	5	5	0	5	3	0	1	0	0
yoduro de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio	11,2	9	9	9	3	7	7	0	1	2	9		
	4,48	9	9	9	9	9	0	0	3	0	7	0	0
	1,12	9	9	9	1	1	0	0	3	0	2	0	0
	0,56	9	9	9	5	7	3	2	1	5	9	0	3
perclorato de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio	11,2	9	9	9	3	8	3	3	1	3	9		
	4,48	9	9	9	9	9	0	0	5	3	6	1	6
	1,12	9	9	9	8	8	0	0	2	0	5	0	0
	0,56	9	9	9	0	2	0	0	0	1	6	0	0
metil sulfato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-etilpirazolio sulfato de hidrógeno	11,2	9	9	9	9	9	9	8	8	8	8		
	4,48	9	9	9	9	9	9	8	8	8	8		
	1,12	9	9	9	9	9	9	8	8	8	8		
	0,56	9	9	9	9	9	9	8	8	8	8		
perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-propilpirazolio	11,2	9	9	9	9	9	9	8	8	8	8		
	4,48	9	9	9	9	9	9	8	8	8	8		
	1,12	9	9	9	9	9	9	8	8	8	8		
	0,56	9	9	9	9	9	9	8	8	8	8		
sulfato de hidrógeno de 4-bencil-1,2-dimetil-3,5-difenil-pirazolio	11,2	9	9	9	9	9	9	8	8	8	8		
	4,48	9	9	9	9	9	9	8	8	8	8		
	1,12	9	9	9	9	9	9	8	8	8	8		
perclorato de 4-bencil-1,2-dimetil-3,5-difenil-pirazolio	11,2	9	9	9	9	9	9	8	8	8	8		
	4,48	9	9	9	9	9	9	8	8	8	8		

T A B L A II

Actividad herbicida de post-emergencia de las

<u>Compuesto</u>	<u>Tratamiento</u> <u>kg/ha</u>	Ch
metil sulfato de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio	11,2	9
	4,48	9
	1,12	
	0,56	
yoduro de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio	11,2	9
	4,48	
	1,12	
	0,56	9
perclorato de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio	11,2	
	4,48	
	1,12	9
	0,56	
metil sulfato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-etilpirazolio sulfato de hidrógeno	11,2	
	4,48	9
	1,12	
	0,56	
perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-n-propilpirazolio	11,2	9
	4,48	
	1,12	
	0,56	
sulfato de hidrógeno de 4-bencil-1,2-dimetil-3,5-difenil-pirazolio	11,2	
	4,48	
	1,12	
perclorato de 4-bencil-1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio	11,2	
	4,48	



I A B L A II (Continuación)

sales de pirazolio sustituidas en 4.

Compuesto	Tratamiento kg/ha	ChA	Mo	Ch	Am	DD	HC	HR	CV	AS	Ab	T	A
perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4- i-propilpirazolio	11,2	9	9	9	9	2	2	0	1	9	8		
	4,48		9	9		2	1	5	0	8	8	6	7
	1,12		9	1		0	1	3	0	9	7	6	5
perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4- n-pentilpirazolio	11,2												
	4,48	9	9	9	9	2	2	2	3	8			
	1,12		9	8		8	1	1	0	9	9	7	8
sulfato de hidrógeno de 1,2-dimetil-3,5- difenil-4-(2-propinil)pirazolio	11,2												
	4,48		9	9		0	0	0	0	9	3	5	5
	1,12		9	6		1	5	0	3	9	7	7	8
sulfato de hidrógeno de 4-allyl-1,2-dimetil- 3,5-difenilpirazolio	11,2												
	4,48		9	7		1	2	0	3	9	5	5	0
	1,12		5	2		1	1	0	2	9	3	2	0
éster etílico de yoduro de 4-(carboximetil)- 1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio	11,2												
	4,48	9	9	9	9	9	7	1	8	9	9	0	1
	1,12		9	9		9	3	5	6	6	9	0	0
metil sulfato de 3,5-diciclohexil-1,2,4-trimetil pirazolio	11,2												
	4,48	9	9	9	7	8	5	3	6	5	7	3	0
	1,12		9	9		6	0	5	3	0	3	0	0
			9	9		0	0	5	3	0	2	0	0
			9	9		0	0	3	0	0	1	0	0
			9	9		6	3	0	3	3	8	5	6
			9	9		5	0	1	6	0	5	0	0
			9	9		0	0	0	0	0	1	0	0
			9	9		0	0	0	3	0	0	0	0
			9	9		0	1	1	3	3	0	0	0
			8	8		2	1	1	3	3	0	0	0
			9	8		0	0	0	2	0	0	0	0

T A B L A II (Continuación)

<u>Compuesto</u>	<u>Tratamiento</u> <u>kg/ha</u>	<u>sales</u> <u>Cl</u>
perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4- <u>i</u> -propilpirazolio	11,2 4,48 1,12	9
perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4- <u>n</u> -pentilpirazolio	11,2 4,48 1,12	9
sulfato de hidrógeno de 1,2-dimetil-3,5- difenil-4-(2-propinil)pirazolio	11,2 4,48 1,12	9
sulfato de hidrógeno de 4-alil-1,2-dimetil- 3,5-difenilpirazolio	11,2 4,48 1,12	9
éster etílico de yoduro de 4-(carboximetil)- 1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio	11,2 4,48	9
metil sulfato de 3,5-diciclohexil-1,2,4-trimetil pirazolio	11,2 4,48 1,12	9

9

9

sales de pirazolio sustituidas en 4.

Tratamiento kg/ha	ChA	Mo	Ch	Am	DD	HC	HR	CV	AS	Ab	T	A
11,2	9	9	9	9	2	2	0	1	9	6		
4,48		9	9		2	1	5	0	8	8	6	7
1,12		9	1		0	1	3	0	9	7	6	5
		5	0		0	1	1	0	9	7	5	5
11,2												
4,48	9	9	9	9	2	2	2	3	6			
1,12		9	8		8	1	1	0	9	9	7	8
		9	2		0	0	0	0	9	3	6	5
		9	1		0	0	0	0	9	3	5	5
11,2												
4,48												
1,12	9	9	9	9	0	2	3	5	9	3		
		9	6		1	5	0	3	9	7	7	0
		9	7		1	2	0	3	9	5	5	0
11,2		5	2		1	1	0	2	9	3	2	0
4,48												
1,12												
	9	9	9	9	9	7	1	8	9	9		
		9	9		9	3	5	6	6	9	0	1
11,2		9	9		9	1	5	6	1	6	0	0
4,48		9	9		1	0	3	1	0	6	0	0
metil												
11,2	9	9	9	7	8	5	5	6	5	7		
4,48		9	9		6	0	5	3	0	3	0	0
1,12		9	9		0	0	5	3	0	2	0	0
		9	9		0	0	3	0	0	1		
	9	9	9	0	6	3	0	3	3	8		
		9	9		5	0	1	6	0	5	0	6
		9	9			0	0	0	0	1	0	0
	9	8	9	0	2	1	1	3	3	0		
		9	8		0	0	0	2	0	0	0	0

EJEMPLO 12

Para determinar la eficacia de las sales de 1,2-dimetil-3,5-difenilpiperazolio 4-sustituídas como agentes fungicidas se usaron una variedad de hongos patógenos, plantas huéspedes y sales en los siguientes ensayos. Los agentes patógenos, las plantas huéspedes, el método de ensayo y el sistema de clasificación usados se indican mas adelante juntos con los datos obtenidos.

Patógenos.

Picularia oryzae Cavars, el patógeno de la roya del arroz.

10 Venturia inaequalis (Cke.) que causa el escabro de la manzana.

Erysiphe cichoracearum DC, la causa de anublo polvoriento en las cucurbitáceas.

Podosphaera leucotricha (E. & E.) Salm., la causa de anublo polvoriento en manzanas y peras.

15 Erysiphe graminis f. sp. tritici causa del anublo polvoriento en el trigo.

Erysiphe graminis f. sp. hordei causa del añublo polvoriento en cebada.

Plantas Huéspedes.

20 Arroz (Oryza sativa) (Cv. Nato).

Pepino (Cucumis sativus) (Cv. Marketer).

Manzana (Malus sylvestris) (Seedling).

Trigo (Triticum aestivum) (C. Bonanza).

Cebada (Hordeus vulgare) (Cv. Larker).

25 Las plantas se hacen crecer individualmente en cuadrados de 5,08 cm. de turba y se reúnen en receptáculos de fibra prensada de 7,62 cm. x 25,4 cm. en una semana antes del rocío. Con excepción de arroz, cebada y trigo, se utiliza una única muestra de cada especie. Un receptáculo separado se usa para

aquellas plantas en la evaluación del añublo. El sistema total de ensayo se indica seguidamente:

Series 1

Series 2

5	Arroz: Roya del arroz	Manzana: Añublo polvoriento
	Manzana: Escabro de la manzana	Pepino: añublo polvoriento
		Trigo: añublo polvoriento
		Cebada: añublo polvoriento

10 Se prepararon soluciones de rociado en una concentración final de 100 ppm ó 50 ppm en 50 ml. de acetona acuosa al 50 %. Se agregó acetona para solubilizar el compuesto y se completaron las soluciones hasta volumen final con agua desionizada.

15 Dos parcelas con plantas para cada tratamiento, cada una de las series 1 y 2 (ver mas arriba), se rociaron simultáneamente en una tabla giratoria con 50 ml. de la solución de ensayo. El rocío se provee mediante dos boquillas fijadas de Spraying System Company montadas para suministrar trazados de rocío cónicos sólidos verticales y horizontales. Inmediatamente después, todas las plantas se devuelven al invernadero para permitir que el depósito se seque. Una vez secadas las plantas se inoculan separadamente las Series 1 y 2. Las plantas de la Serie 1 se inoculan con suspensiones conidiales de los patógenos respectivos utilizando un rociador de pintura DeVilbiss operando a una presión de aire de 0,28 - 0,42 kg/cm<sup>2</sup> y se transfieren inmediatamente a un gabinete de temperatura/humedad controladas (temperatura ambiente, HR aproximadamente 95 %). Las plantas de la serie 2 se espolvorearon con los conidios de añublo polvoriento respectivos y luego se retiran a un ambiente de temperatura controlada (10 horas de luz, 22° C., HR 45 %) para aguardar al desarrollo de la enfermedad. Las plantas de la serie 1 se mantie

20

25

30

nen 4 días en el gabinete, luego se transfieren al invernadero para aguardar la expresión de la enfermedad.

Clasificación de comportamiento

5 Todas las plantas fueron clasificadas por la severidad de la enfermedad en una escala de 1 a 7 (sana a destrucción) según se describe seguidamente:

<u>Clasificación</u>	<u>Descripción</u>	
1	Clean	
2	Indicio de enfermedad	
10 <td style="text-align: center;">3</td> <td>Leve enfermedad</td>	3	Leve enfermedad
4	Moderada enfermedad	
5	Fuerte enfermedad	
6	Severa enfermedad	
7	Destrucción	

15 En las tablas adjuntas de resultados, se utilizan clasificaciones numéricas para claridad. Los datos obtenidos se registran en la Tablas III y IV seguidamente. Las clasificaciones registradas representan datos obtenidos con uno ó mas ensayos individuales. Donde se ha llevado a cabo mas de un ensayo,

20 las clasificaciones se promedian y se registran como un solo valor de clasificación. Para cada tabla, también se proporciona un valor de clasificación para las verificaciones empleadas. Naturalmente es óbvio que cuanto menor el valor, mas eficaz es el control de enfermedad cuando se utiliza un escrito entre líneas

25 en la clasificación de la tabla, éste indica cierta fitotoxicidad. Las leyendas, "L" significa fitotoxicidad leve, "M" significa moderada y "SV" significa severa. Los datos se indican para los niveles efectivos mínimos en los cuales los compuestos se evalúan.

I A B L A III

Severidad de la enfermedad en plantas rociadas

Compuesto	Roya del arroz			Escalabro de la manzana		
	500	100	50	500	100	50
Controles no tratados		4,8				6,0
Sulfato de hidrógeno de 4-bencil-1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio			5,0			
Perclorato de 4-bencil-1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio			4,0			
Ester etílico de yoduro de 4-(carboximetil)-1,2-dimetil-3,5-pirazolio	4,0		SV			
Metil sulfato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-etilpirazolio y sulfato de hidrógeno (1:1)			5,0			
Perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-pentilpirazolio			4,0			
Perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-propilpirazolio			5,0	4,5		5,0
Perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-isopropilpirazolio			4,0			
sulfato de hidrógeno de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-(2-propil)-pirazolio					5,0	
Metil sulfato de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio			SV			3,0
Perclorato de 3,5-1,2,4-trimetilpirazolio			5,0			

hasta agotarse con reafirmes indicados, ppm

T A B L A III

<u>Severidad de la enfermedad en plantas asociadas</u>	<u>hasta</u>
<u>Compuesto</u>	<u>Roya</u> <u>500</u>
Controles no tratados	
Sulfato de hidrógeno de 4-bencil-1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio	
Perclorato de 4-bencil-1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio	
Ester etílico de yoduro de 4-(carboximetil)-1,2-dimetil-3,5-pirazolio	4,0
Metil sulfato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-etilpirazolio y sulfato de hidrógeno (1 : 1)	
Perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-n-pentilpirazolio	
Perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-n-propilpirazolio	
Perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-i-propilpirazolio	
sulfato de hidrógeno de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-(2-propil)-pirazolio	
Metil sulfato de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio	
Perclorato de 3,5-1,2,4-trimetilpirazolio	

en plantas asociadas hasta agotarse con regímenes indicados, ppm

	<u>Roya del arroz</u>			<u>Escalabro de la manzana</u>		
	<u>500</u>	<u>100</u>	<u>50</u>	<u>500</u>	<u>100</u>	<u>50</u>
		4,8			6,0	
-1,2-dimetil-				5,0		
il-3,5-dife				4,0		
rboximetil)-	4,0			SV		
-difenil-4- ógeno (1 : 1) ]				5,0		
fenil-4-n-				4,0		
fenil-4-n-				5,0	4,5	5,0
fenil-4-i-				4,0		
til-3,5-dife					5,0	
,4-trimetil-				SV	3,0	
pirazolio				5,0		

T A B L A IV

Severidad de la enfermedad de plantas rociadas hasta agotarse con regímenes indicados (ppm)

Compuesto	Añublo Polv. del pspino			Añublo Polv. del trigo			Añublo Polv. de la manzana			Añublo Polv. de la cebada		
	500	100	50	500	100	50	500	100	50	500	100	50
Controles no tratados	5,5			6,0			5,9			5,5		
Sulfato de hidrógeno de 4-bencil-1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio	2,0	4,0	5,0	2,0	3,3	4,3	4,7	5,5	5,5	2,0		
Perclorato de 4-bencil-1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio	4,7			2,0	2,8					4,0	5,0	
Ester etílico de yoduro de 4-(carboximetil)-1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio				1,5	2,0	3,0						
Metil sulfato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-etilpirazolio y sulfato de hidrógeno (1:1)	SV	3,0M	3,5	1,3	3,0	3,3	5,0	5,5	5,5	2,5	4,5	4,5
Perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-n-pentilpirazolio	5,0	5,0		2,5	2,0	3,0	4,5	5,0		3,0		
Perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-n-propilpirazolio	4,7			2,0	2,0	2,8						
Perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-i-propilpirazolio	4,0			2,3	4,0	5,3	5,5	5,5	5,5	2,0	5,0	
Sulfato de hidrógeno de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-(2-propinil)pirazolio	4,7			2,0	4,0	5,0	4,7	5,5	5,5	3,0	4,5	
Yoduro de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio	2			1,5	4,0	5,0	5M			1,0	4,0	3,0
Metil sulfato de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio	SV	4,0	5,0	1,8	3,7	4,0	4,3M	5,0		2,0	4,3	
Perclorato de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio				1,5	5,0					2,0		

T A B L A IV

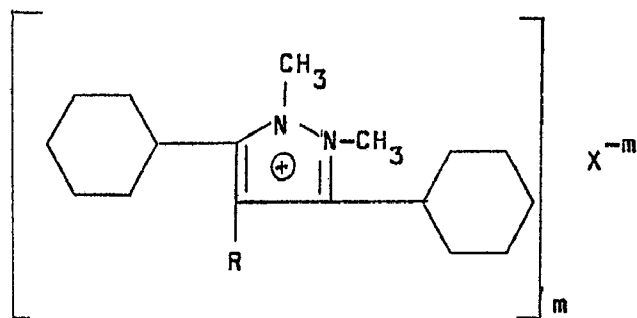
<u>Severidad de la enfermedad de plantas rociadas</u>	<u>hasta</u>
<u>Compuesto</u>	<u>Añub. del</u>
	<u>500</u>
Controles no tratados	
Sulfato de hidrógeno de 4-bencil-1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio	2,0
Perclorato de 4-bencil-1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio	4,7
Ester etílico de yoduro de 4-(carboximetil)-1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio	
Metil sulfato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-etilpirazolio y sulfato de hidrógeno (1:1)	SV
Perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-n-pentilpirazolio	5,0
Perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-n-propilpirazolio	4,7
Perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-i-propilpirazolio	4,0
Sulfato de hidrógeno de 1,2-dimetil-3,5-difenil-4-(2-propinil)pirazolio	4,7
Yoduro de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio	2
Metil sulfato de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio	SV
Perclorato de 3,5-difenil-1,2,4-trimetilpirazolio	

s rociadas hasta agotarse con regímenes indicados (ppm)

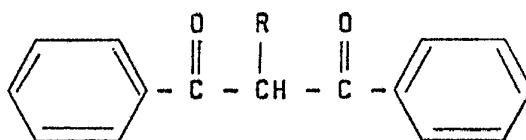
	Añublo Polv. del pepino			Añublo Polv. del trigo			Añublo Polv. de la manzana			Añublo Polv. de la cebada		
	500	100	50	500	100	50	500	100	50	500	100	50
		5,5			6,0			5,9			5,5	
penil	2,0	4,0	5,0	2,0	3,3	4,3	4,7	5,5	5,5	2,0		
Q	4,7			2,0	2,8					4,0	5,0	
til-				1,5	2,0	3,0						
olio	SV	3,0M	3,5	1,3	3,0	3,3	5,0	5,5		2,5	4,5	4,5
zo	5,0	5,0		2,5	2,0	3,0	4,5	5,0		3,0		
zo	4,7			2,0	2,0	2,8					4,0	5,0
zo	4,0			2,3	4,0	5,3		5,5	5,5	2,0	5,0	
-	4,7			2,0	4,0	5,0	4,7	5,5		3,0	4,5	
	2			1,5	4,0	5,0	5M			1,0	4,0	3,0
	SV	4,0	5,0	1,8	3,7	4,0	4,3M	5,0		2,0	4,3	
				1,5	5,0					2,0		

REIVINDICACIONES

1a.- Procedimiento para la obtención de compuestos de pirazolio, de fórmula:



- 5 en la que R es alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, alilo, propargilo, bencilo o carboximetilo; X representa un anión con una carga de entre 1 y 3; y m representa un entero de 1 a 3; caracterizado porque comprende hacer reaccionar una dicetona, de fórmula:



- 10 en la que R es según se define anteriormente, con una hidrazina, de fórmula CH<sub>3</sub>NH-NH<sub>2</sub>, para formar el pirazolio, que a continuación se somete a alquilación para formar la correspondiente sal de pirazolio.

- 15 2a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 70 y 150° C., en un disolvente prótico o aprótico, y la etapa de alquilación se efectúa a una temperatura comprendida entre 50 y 200° C.

3a.- Procedimiento para la obtención de compuestos de pirazolio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 32 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 2 JUL 1976  
AMERICAN CYANAMID COMPANY.

GOMEZ ACEBO Y MODESTO  
p. p. Firmados J. Suarez Diaz

*Jesús Suárez*

*LA*