



ESPAÑA

19	ES	11	451098	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			20-9-76		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		115344/75	23-9-75		Japón.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07D;A01N		

64	TITULO DE LA INVENCION
	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE NUEVOS DERIVADOS HALOGENADOS DE PIRAZOL UTILES COMO HERBICIDAS.

71	SOLICITANTE (S)
	SANKYO COMPANY LIMITED

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	1-6, 3-chome, Nihonbashi Honcho, Chuo-ku, Tokyo, Japón.

72	INVENTOR (ES)
	(1)

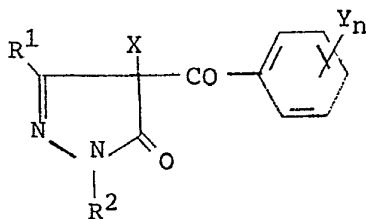
73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 Esta invención se refiere a derivados halogenados de
pirazolona y a su uso como herbicidas.

 De acuerdo con un aspecto de la invención, se propor-
cionan compuestos de fórmula:

5



(I)

10 donde

R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo
de 1 a 6 átomos de carbono;

R² representa un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbo-
no o un grupo alquenilo de 3 a 6 átomos de carbono;

15

X representa un átomo de halógeno;

Y representa un átomo de halógeno, un grupo nitro, un
grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo
alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono y

20

n es 1, 2 o 3 (y cuando n es 2 o 3, los sustituyentes
Y pueden ser iguales o diferentes).

La invención también proporciona una composición her-
bicida que comprende por lo menos un compuesto de fórmula (I)
junto con un vehículo o diluyente agrícolamente aceptable.

25

La invención proporciona además un método de control
de las plantas indeseables que consiste en aplicar a las plan-
tas o al terreno dicha composición herbicida.

30

En la fórmula (I), cuando R¹ o R² representan un grupo
alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, puede ser un grupo lineal
o ramificado como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-bu-
tilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, sec-amí-

1 lo, 2-metilbutilo, terc-amilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metil-
pentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 3-hexilo, 2-etilbu-
tilo, 2-metil-2-pentilo o 2,2-dimetilbutilo y es preferible-
5 mente un grupo de 1 a 3 átomos de carbono. Cuando R² repre-
senta un grupo alquenilo de 3 a 6 átomos de carbono, puede
ser un grupo lineal o ramificado como 2-propenilo, 2-buteni-
lo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1-metil-2-bute-
nilo, 2-metil-2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-3-butenilo,
10 2-metil-3-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 3-pentenilo, 2-hexe-
nilo, 3-hexenilo o 4-hexenilo y es preferiblemente un grupo
de 3 o 4 átomos de carbono. El átomo de halógeno X, y también
el sustituyente Y cuando representa un átomo de halógeno, pue-
de ser cloro, bromo, flúor o yodo. Cuando Y representa un gru-
15 po alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, puede ser un grupo
lineal o ramificado como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo,
n-butilo, isobutilo o terc-butilo y cuando Y representa un
grupo alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, puede ser un grupo
lineal o ramificado como metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropo-
xi, n-butoxi o isobutoxi.

20 Un grupo preferido de compuestos de fórmula (I), des-
de el punto de vista de su actividad herbicida, son aquéllos
donde:

R¹ representa un grupo metilo;

R² representa un grupo metilo o 2-propenilo;

25 X representa un átomo de cloro o de bromo (y especialmente
un átomo de cloro);

Y representa un átomo de halógeno (y especialmente un átomo
de cloro o de bromo), un grupo metilo, un grupo nitro o
un grupo metoxi y

30 n es 1 o 2 (y cuando n es 2, los sustituyentes Y pueden ser

1 iguales o diferentes).

5 Son especialmente preferidos los compuestos donde R¹ representa un grupo metilo, R² representa un grupo metilo o 2-propenilo, X representa un átomo de cloro o de bromo e Y_n representa sustituyentes 2,4-dicloro- o 2-cloro-4-nitro-.

10 Los compuestos de fórmula (I) son nuevos como tales así como su uso como agentes herbicidas. En lo que se refiere a los compuestos afines de la técnica anterior, en *Chemische Berichte*, 106, 332-338 (1973) se describe el 4-benzoil-1,3-dimetil-5-hidroxi-pirazol como agente quelatante y en "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" (origen ruso, 1972, n°6, 799-804) se menciona brevemente la síntesis de 1,3-dimetil-4-(2-clorobenzoil)-5-hidroxi-pirazol y de 1,3-dimetil-4-(4-nitrobenzoil)-5-hidroxi-pirazol pero sin ninguna indica-

15 ción de propiedades o aplicaciones de estos compuestos.

A continuación damos una lista de ejemplos individuales de compuestos de fórmula (I) proporcionados por esta invención. Los números asignados a los compuestos en la lista se utilizan más adelante para identificar estos mismos com-

20 puestos en los ejemplos.

<u>Compuesto n°</u>	<u>Compuesto</u>
1	1,3-dimetil-4-cloro-4-benzoil-5-pirazolona
2	1,3-dimetil-4-cloro-4-(2-clorobenzoil)-5-pirazolona
25 3	1,3-dimetil-4-cloro-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolona
4	1,3-dimetil-4-bromo-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolona
30 5	1,3-dimetil-4-cloro-4-(3,4-diclorobenzoil)-5-pirazolona

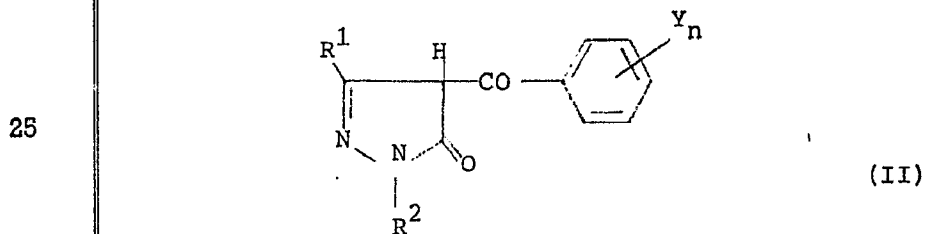
1	<u>Compuesto n°</u>	<u>Compuesto</u>
	6	1,3-dimetil-4-cloro-4-(4-metilbenzoil)-5-pi-razolona
5	7	1,3-dimetil-4-cloro-4-(2-metoxibenzoil)-5-pi-razolona
	8	1,3-dimetil-4-cloro-4-(4-nitrobenzoil)-5-pi-razolona
	9	1,3-dimetil-4-cloro-4-(4-bromobenzoil)-5-pi-razolona
10	10	1,3-dimetil-4-cloro-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-pirazolona
	11	1,3-dimetil-4-cloro-4-(3,4-dimetoxibenzoil)-5-pirazolona
15	12	1,3-dimetil-4-cloro-4-(2-fluorbenzoil)-5-pirazolona
	13	1,3-dimetil-4-cloro-4-(2,5-diclorobenzoil)-5-pirazolona
	14	1,3-dimetil-4-cloro-4-(4-terc-butilbenzoil)-5-pirazolona
20	15	1,3-dimetil-4-cloro-4-(3,4-dimetilbenzoil)-5-pirazolona
	16	1-metil-4-cloro-4-(2-clorobenzoil)-5-pirazolona
	17	1-metil-3-etil-4-cloro-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolona
25	18	1,3-dimetil-4-cloro-4-(2-nitro-5-metilbenzoil)-5-pirazolona
	19	1-isopropil-3-metil-4-cloro-4-(2-clorobenzoil)-5-pirazolona
30	20	1,3-dimetil-4-cloro-4-(2-yodobenzoil)-5-pirazolona

	<u>Compuesto</u> <u>n°</u>	<u>Compuesto</u>
1	21	1-etil-3-metil-4-cloro-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolona
5	22	1-(2-propenil)-3-metil-4-cloro-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolona
	23	1,3-dimetil-4-cloro-4-(2,4-dicloro-5-metilbenzoil)-5-pirazolona
	24	1,3-dimetil-4-bromo-4-(4-nitrobenzoil)-5-pirazolona
10	25	1,3-dimetil-4-cloro-4-(4-clorobenzoil)-5-pirazolona
	26	1,3-dimetil-4-cloro-4-(2-bromobenzoil)-5-pirazolona
15	27	1,3-dimetil-4-bromo-4-(2,4,5-triclorobenzoil)-5-pirazolona
	28	1,3-dimetil-4-cloro-4-(2-nitrobenzoil)-5-pirazolona
	29	1,3-dimetil-4-cloro-4-(4-metoxibenzoil)-5-pirazolona
20	30	1,3-dimetil-4-bromo-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-5-pirazolona
	31	1,3-dimetil-4-bromo-4-(2-clorobenzoil)-5-pirazolona
25	32	1,3-dimetil-4-bromo-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-pirazolona
	33	1,3-dimetil-4-cloro-4-(3-metilbenzoil)-5-pirazolona
30	34	1,3-dimetil-4-bromo-4-(3,5-dimetilbenzoil)-5-pirazolona

1	Compuesto n°	Compuesto
	35	1,3-dimetil-4-bromo-4-(3-metil-4-nitrobenzoil)- 5-pirazolona
5	36	1-(2-propenil)-3-metil-4-bromo-4-(2-cloroben- zoil)-5-pirazolona
	37	1-etil-3-metil-4-bromo-4-(2-cloro-4-nitroben- zoil)-5-pirazolona
	38	1-metil-4-bromo-4-(4-nitrobenzoil)-5-pirazo- lona
10	39	1,3-dimetil-4-yodo-4-(2,4-diclorobenzoil)-5- pirazolona.

15 Entre los compuestos de la lista anterior, los compues-
tos núms. 3, 4, 18, 21 y 22 son especialmente eficaces como
herbicidas en los arrozales y los compuestos núms. 3, 4 y 18
son los más preferidos para este fin mientras que los compues-
tos núms. 3, 4, 10, 18, 21 y 22 son los más eficaces para uso
como herbicidas en los campos no inundados, siendo los más
preferidos los compuestos núms. 3, 4 y 10.

20 De acuerdo con otro aspecto de la invención, los com-
puestos de fórmula (I) se preparan tratando con un agente
halogenante un compuesto de fórmula:



(donde R¹, R², X, Y y n tienen el significado ya indicado).

30 Esta reacción se lleva a cabo preferiblemente en pre-
sencia de un disolvente. Puede utilizarse cualquier disolven-

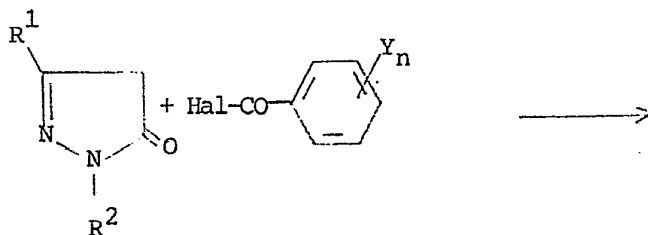
1 te que no participe en la reacción: por ejemplo, el disolven-
 te puede ser uno o más éteres tal como éter dietílico, tetra-
 hidrofurano, una mezcla de éter dietílico y dioxano o una mez
 5 cla de tetrahidrofurano y dioxano; un hidrocarburo aromático
 como benceno, un tolueno o un xileno; o un hidrocarburo
 halogenado como diclorometano, cloroformo o tetracloruro de
 carbono. Se prefieren los hidrocarburos aromáticos y el te-
 tracloruro de carbono.

10 El agente halogenante utilizado en la reacción puede
 ser, por ejemplo, cloruro de sulfurilo, N-clorosuccinimida,
 N-bromosuccinimida, bromo, 1,5-dicloro-3,3-dimetilhidantoina,
 pentacloruro de fósforo, o yodo y yoduro potásico.

15 La temperatura de reacción no es especialmente críti-
 ca y puede ser adecuadamente desde la temperatura ambiente
 hasta la temperatura de reflujo del disolvente (si se emplea
 alguno). La duración de la reacción variará con la temperatu-
 ra de reacción y los reactivos empleados pero generalmente
 es de 1 a 10 horas.

20 Una vez completada la reacción, puede recuperarse el
 producto deseado de fórmula (I) de la mezcla de reacción y,
 si se desea, purificarse por técnicas convencionales.

25 Los compuestos de fórmula (II), utilizados como mate-
 riales de partida en esta reacción, pueden prepararse a su
 vez mediante el siguiente procedimiento:



1

5

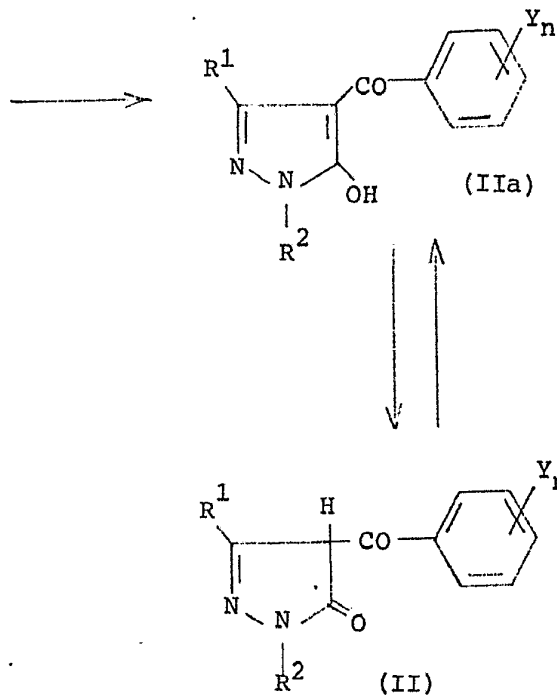
10

15

20

25

30



(donde R^1 , R^2 , Y y n tienen el significado ya indicado y Hal representa un átomo de halógeno), como se describe con más detalle en nuestra solicitud de patente española nº436.124.

Los compuestos de fórmula (I) son útiles como herbicidas selectivos, debido a que son capaces de producir clorosis en las malas hierbas.

En los arrozales, los compuestos de la invención son especialmente eficaces contra la maleza perenne como la de la familia Cyperaceae, por ejemplo "Hotarui" (Scirpus hotarui Ohwi.) y "Mizugayatsuri" (Cyperus serotinus Rottb.) y la de la familia Alismataceae, por ejemplo "Omodaka" (Sagittaria trifolia L.) y "Urikawa" (Sagittaria pygmaea Miq.), que son difíciles de controlar con los herbicidas convencionales. Estas malas hierbas pueden ser controladas mediante tratamiento de pre-emergencia o de post-emergencia con los compuestos de la invención, sin dañar a las plantas de arroz recién trans

1 plantadas ni a las establecidas. Los compuestos de la inven-
ción también son eficaces contra las malas hierbas monocoti-
ledóneas como las de la familia Gramineae, por ejemplo
cerreig y mijo, así como contra la maleza de hoja ancha como
5 la de la familia Scrophulariaceae, por ejemplo falsa pampli-
na, "Murasakisagigoke" (Mazus miquelii Makino) y "Abunome"
(Dopatrium junceum Hamilt.), la de la familia Crucifereae,
por ejemplo berro amargo rizado, berro amarillo de marjal y
"Mizutagarashi" (Cardamine lyrate Bunge) la de la familia
10 Lythraceae, por ejemplo cúpula dentada y "Mizumatsuba"
(Rotala mexicana Cham.) y la de la familia Compositae, por
ejemplo zuzón y la falsa margarita americana.

En los campos no inundados, el tratamiento de pre-
emergencia y post-emergencia en los compuestos de esta inven-
15 ción es especialmente eficaz contra las malas hierbas de la
familia Caryophyllaceae, por ejemplo pamplina común, zuzón de
pantano, pamplina de oreja de ratón y zuzón perlado. Los com-
puestos de la invención también son eficaces contra la maleza
de hoja ancha como la de la familia Portulacaceae, por ejem-
20 plo verdolaga común, la de la familia Amaranthaceae, por
ejemplo pamplina y pamplina áspera, la de la familia
Chenopodiaceae, por ejemplo "Akaza" (Chenopodium album L.),
cenizo común y "Koakaza" (C. ficifolium Smith), la de la fa-
milia Commelinaceae, por ejemplo flor de día asiática, la
25 de la familia Labiatae, por ejemplo ortiga muerta y "Kiranso"
(Ajuga decumbens Thunb.), la de la familia Oxalidaceae, por
ejemplo acedera de madera trepadora y acedera de madera vio-
leta, la de la familia Leguminoseae, por ejemplo "Nekohagi"
(Lespedeza pilosa Sieb y Zucc.), arveja vellosa y arveja co-
30 mún y la de la familia Euphorbiaceae, por ejemplo hoja co-

1 breada de Virginia y verdolaga lechosa. Los compuestos de la
invención también son eficaces contra la maleza de hoja
estrecha, en especial la de la familia Cyperaceae, tal co-
mo "Kayatsurigusa" (Cyperus microiria Steud.), así como la
5 de la familia Gramineae, como triguillo, digitaria,
"Komehishiba" (Digitaria timorensis Balansa), erreig, almo-
rejo verde, "Akinoenokorogusa" (Setaria faberi Herrmann) y
almorejo.

10 Por otra parte, los compuestos de la invención no son
fitotóxicos para los cultivos como arroz, maíz, remolacha
azucarera, soja, algodón, rábanos, tomates, zanahorias, col
o lechuga.

15 Los compuestos de fórmula (I) también pueden ser uti-
lizados como herbicidas en otros ambientes tales como huer-
tos, tierra no cultivada y bosques.

20 Los compuestos de fórmula (I) pueden ser formulados
para preparar composiciones de los diversos tipos comúnmente
utilizados como herbicidas, tales como polvos pulverulentos,
polvos groseros, gránulos finos y groseros, polvos mojables,
concentrados emulsionables, líquidos acuosos, polvos solu-
bles en agua y suspensiones oleosas, en mezcla con vehículos
o diluyentes agrícolamente aceptables y, opcionalmente, con
otros agentes auxiliares.

25 Los vehículos y diluyentes utilizados en las composi-
ciones herbicidas de la invención pueden ser sustancias sin-
téticas o naturales, orgánicas o inorgánicas, que se mezclan
con el compuesto activo y que le ayudan a llegar al punto
de tratamiento así como facilitan el almacenamiento, el trans-
porte y la manipulación.

30 Como vehículos sólidos adecuados podemos mencionar las

1 sustancias inorgánicas como arcillas (que pueden ser repre-
sentadas por la caolinita, montmorillonita o atapulgita),
talco, mica, pirofilita, piedra pómez, vermiculita, yeso,
5 carbonato cálcico, dolomita, tierra de diatomeas, carbonato
magnésico, apatita, zeolita, anhídrido silícico y silicato
cálcico sintético; sustancias orgánicas vegetales como hari-
na de soja, tabaco en polvo, polvo de nogal, harina de tri-
go, aserrín de madera, almidón y celulosa cristalina; altos
10 polímeros naturales o sintéticos como resina de cumarona,
resina de petróleo, resina alquídica, poli(cloruro de vini-
lo), polialquilenglicol, resina de cetona, goma de éster,
goma copal y goma dammar; ceras como cera de Carnauba o ce-
ra de abejas o urea.

15 Como vehículos líquidos adecuados podemos mencionar
la parafina o los hidrocarburos nafténicos como queroseno,
aceite mineral, aceite de ejes o aceite blanco; hidrocarbu-
ros aromáticos como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno,
cumeno o metilnaftaleno; hidrocarburos clorados como tetra-
20 cloruro de carbono, cloroformo, tricloroetileno, monocloro-
benceno u o-clorotolueno; éteres como dioxano o tetrahidro-
furano; cetonas como acetona, metiletilcetona, diisobutilce-
tona, ciclohexanona, acetofenona o isoforona; ésteres como
acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de etilenglicol,
acetato de dietilenglicol, maleato de dibutilo o succinato
25 de dietilo; alcoholes como metanol, n-hexanol, etilenglicol,
dietilenglicol, ciclohexanol o alcohol bencílico; éteres-alco-
holes como éter etílico de etilenglicol o éter butílico de
dietilenglicol; disolventes apróticos polares como dimetil-
formamida o dimetilsulfóxido; o agua.

30 Como agentes tensoactivos, por ejemplo para emulsifi-

1 cación, dispersión, mojado, extendido, ligado, desintegra-
ción controlada, estabilización del ingrediente activo,
mejora de la fluidez o anti-orín, puede utilizarse cualquier
agente tensoactivo no iónico, aniónico, catiónico o anfóte-
5 ro pero se prefieren los agentes no iónicos y/o aniónicos.
Como agentes tensoactivos no iónicos adecuados podemos men-
cionar, por ejemplo, los aductos de polimerización de óxi-
do de etileno a alcoholes superiores como alcohol laurílico,
alcohol estearílico, alcohol oleílico y similares, los aduc-
10 tos de polimerización de óxido de etileno a alquilfenoles
como isooctilfenol, nonilfenol y similares, los aductos
de polimerización de óxido de etileno a alquilnaftoles como
butilnaftol, otilnaftol y similares, los aductos de polime-
rización de óxido de etileno a ácidos grasos superiores como
15 ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico y similares,
los aductos de polimerización de óxido de etileno a ácidos
mono- o di-alquilfosfóricos tales como ácido estearilfosfó-
rico, ácido dilaurilfosfórico y similares, los aductos de
polimerización de óxido de etileno a aminas como dodecilami-
20 nas, amida de ácido esteárico y similares, los aductos de
polimerización de óxido de etileno a ésteres de ácidos gra-
sos superiores de alcoholes polihídricos tales como ésteres
de sorbitano y dichos ácidos grasos, los aductos de polimeri-
zación de óxido de etileno a óxido de propileno, etc. Como
25 agentes tensoactivos aniónicos adecuados podemos mencionar,
por ejemplo, los alquilsulfatos como laurilsulfato sódico,
los oleilsulfatos de amina y similares, los alquilsulfonatos
como dioctilsulfosuccinato sódico, 2-etilhexenosulfonato
sódico y similares, los arilsulfonatos como isopropilnafta-
30 lensulfonato sódico, metilenaftalensulfonato sódico, lig-

1 ninsulfonato sódico, dodecylbencenosulfonato sódico y si-
milares.

5 Además, las composiciones herbicidas de esta inven-
ción pueden ser utilizadas en combinación con compuestos de
alto peso molecular u otros agentes auxiliares como caseína,
gelatina, albúmina, cola, alginato sódico, carboximetilce-
lulosa, metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, alcohol poli-
vinílico y similares para mejorar las propiedades y aumen-
tar los efectos biológicos de las mismas.

10 Pueden utilizarse los vehículos antes mencionados y
diversos agentes auxiliares solos o en cualquier combinación
deseada de acuerdo con el tipo de preparado, su aplicación
y otros factores.

15 En general, la composición herbicida de esta inven-
ción puede contener el compuesto activo (1) en una proporción
de 0,1 a 99 % en peso, calculado sobre la composición.

Los polvos finos pueden contener convenientemente,
por ejemplo, de 1 a 25 % en peso del compuesto activo, sien-
do el resto un vehículo sólido.

20 Los polvos mojables pueden contener convenientemente,
por ejemplo, de 25 a 90 % en peso del compuesto activo, sien-
do el resto un vehículo sólido y un agente dispersante y hu-
mectante, si es necesario, junto con un agente coloidal pro-
tector, un agente tixotrópico, un agente antiespumante y si-
25 milares.

Los gránulos pueden contener convenientemente de 1 a
35 % en peso del compuesto activo, siendo una porción mayo-
ritaria del resto un vehículo sólido. El compuesto activo
se mezcla homogéneamente con el vehículo sólido o se adhiere
30 o adsorbe sobre la superficie del vehículo y el tamaño de un

1 gránulo es alrededor de 0,2 a 1,5 mm.

Los concentrados emulsionables pueden contener convenientemente, por ejemplo, de 5 a 50 % en peso del compuesto activo y alrededor de 5 a 20 % en peso de un agente emulsionante, siendo el resto un vehículo líquido, junto con un
5 inhibidor de la corrosión si es necesario.

Las composiciones herbicidas de esta invención, que son formuladas en diversos tipos de preparados como antes, pueden ser aplicadas a un arrozal o a un campo seco a razón
10 de 10-2000 g, preferiblemente 100-500 g, del ingrediente activo por 10 áreas, para el tratamiento de pre- o post-emergencia del terreno con objeto de controlar la maleza eficazmente. Asimismo, para controlar la maleza no selectivamente en zonas no sembradas como carreteras, campos, zonas residenciales, vías del ferrocarril y similares, puede ser
15 efectiva una proporción de aplicación del ingrediente activo de 200-4000 g por 10 áreas.

Las composiciones herbicidas de esta invención pueden mezclarse preferiblemente con otros herbicidas para presentar un espectro herbicida más amplio y, en algunos casos, puede observarse un efecto sinérgico. Como ejemplos de estos otros herbicidas podemos mencionar, por ejemplo, los herbicidas del tipo de triazina como 2-metiltio-4,6-bi-etilamino-
20 1,3,5-triazina, 2-cloro-4,6-bi-etilamino-1,3,5-triazina, 2-metoxi-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina, 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina, 2-metiltio-4,6-bi-
25 (isopropilamino)-s-triazina y 2-metiltio-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina; herbicidas de tipo fenoxi tal como ácido 2,4-diclorofenoxiacético y sus ésteres metílico, etílico o butílico; ácido 2-cloro-4-metilfenoxiacético, ácido 4-

1 cloro-2-metilfenoxiacético o 2-metil-4-clorofenoxibutirato
de etilo; herbicidas del tipo de éter difenílico como éter
2,4,6-triclorofenil-4'-nitrofenílico, éter 2,4-diclorofenil-
4'-nitrofenílico, éter 2,4-diclorofenil-3'-metoxi-4'-nitro-
5 fenílico o éter 3,5-dimetilfenil-4'-nitrofenílico; herbici-
das del tipo de urea como 3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-
metilurea, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea o 3-(4-clo-
rofenil)-1,1-dimetilurea; herbicidas del tipo de carbamato
como N-(3-metilfenil)carbamato de metoxycarbonilaminofenilo,
10 N-(3-clorofenil)carbamato de isopropilo o N-(3,4-diclorofe-
nil)carbamato de metilo; herbicidas del tipo de uracilo tal
como 5-bromo-3-s-butil-6-metiluracilo o 1-ciclohexil-3,5-
propilenuracilo; herbicidas del tipo de tiolcarbamato como
N,N-dietiltiolcarbamato de S-(4-clorobencilo), N-ciclohexil-N-
15 etiltiolcarbamato de S-etilo, hexahidro-1H-azepin-1-carbo-
tioato de S-etilo o N,N-di-n-propiltiolcarbamato de S-etilo;
herbicidas del tipo de sal de piridinio como dicloruro de
1,1'-dimetil-4,4'-bi-piridinio; herbicidas del tipo fosfora-
do como N-(fosfonometil)glicina; herbicidas del tipo de
20 anilina como α, α, α -trifluor-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-to-
luidina, 4-(metilsulfonil)-2,6-dinitro-N,N-dipropilanilina o
N³,N³-dietil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenildiamina;
herbicidas del tipo de anilida tal como 2-cloro-2',6'-dietil-
N-(butoximetil)acetanilida, 2-cloro-2',6'-dietil-N-(etoxime-
25 til)acetanilida o 3,4-dicloropropionanilida; 5-terc-butyl-3-
(2,4-dicloro-5-isopropoxifenil)-1,3,4-oxidiazolin-2-ona, 2-(N-
isopropil-N-(4-clorofenil)carbamoil)-4-cloro-5-metil-4-iso-
xazolin-3-ona, 3-isopropilbenzo-2-tia-1,3-diazinon-(4)-2,2-
dióxido o 3-(2-metilfenoxi)piriridazina, pero no son críticos.

30

Las composiciones herbicidas de esta invención tam-

1 bién pueden ser aplicadas mezcladas con reguladores del cre-
cimiento de las plantas tales como naftilacetato sódico, N-
metoxicarbonil-N'-4-metilfenilcarbamoiletilisourea, 1-(4-
2 clorofenilcarbamoil)-3-etoxicarbonil-2-metilisourea, 1,2-di-
5 hidropiridazin-3,6-diona y giberelinas; fungicidas del tipo
de ftalimida tales como N-(2,6-dietilfenil)ftalimida y N-(2,6-
dietilfenil)-4-metilftalimida; fungicidas del tipo de piri-
dazinona tales como 6-(3,5-dicloro-4-metilfenil)-3(2H)piridazi-
nona, 6-(3,4-diclorofenil)-3(2H)piridazinona, 6-(3,5-dibromo-
10 4-metilfenil)-3(2H)piridazinona, 6-(3-cloro-4-metil-5-bromo-
fenil)-3(2H)piridazinona, 6-(3,5-dicloro-4-metoxifenil)-3(2H)-
piridazinona, 6-(3,5-dicloro-4-metilfenil)-4,5-dihidro-3(2H)-
piridazinona, 6-(3,4-diclorofenil)-4,5-dihidro-3(2H)piridazi-
15 nona, 6-(3,4-diclorofenil)-4,5-dihidro-3(2H)piridazinona, 6-
(3,5-dibromo-4-metilfenil)-4,5-dihidro-3(2H)piridazinona, 6-
(3-cloro-4-metil-5-bromofenil)-4,5-dihidro-3(2H)piridazinona
y 6-(3,5-diclorofenil)-4,5-dihidro-3(2H)piridazinona; y otros
fungicidas como 1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato
de metilo, 1,2-bi(3-metoxicarbonil-2-tioureido)benceno, 3-
20 hidroxil-5-metilisoxazol, ácido N-2,3-diclorofeniltetracloro-
ftadimidico, 5-metil-s-triazol-(3,4-b)benzotiazol, S-bencil-
fosforotioato de O,O-di-isopropilo, pentacloronitrobenceno,
kasugamicina, blasticidina S y 4,5,6,7-tetracloroftalida;
insecticidas como O-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidinil)fosfo-
25 rotioato de O,O-dietilo, S-2-((etiltio)etil)fosforoditioato
de O,O-dietilo, N-metilcarbamato de 1-naftilo, O-(3-metil-4-
nitrofenil)tiofosfato de O,O-dimetilo, S-(N-metilcarbamoilme-
til)fosforoditioato de O,O-dimetilo, N-((metilcarbamoil)oxi)
tioacetoimidato de S-metilo, S-(N-metil-N-formilcarbamoilme-
30 til)fosforoditioato de O,O-dimetilo, S-2-(etiltio)etilfosfo-

1 roditioato de O,O-dimetilo, S-2 {(etiltio)etil}fosforoditioa-
to de O,O-dietilo o 1-hidroxi-2,2,2-tricloroetilfosfonato
de O,O-dimetilo; milbemicina o fertilizantes.

5 Los siguientes Ejemplos 1 a 3 ilustran la prepara-
ción de los compuestos de fórmula (I), los Ejemplos 4 y 7
ilustran la preparación de las composiciones herbicidas
de acuerdo con la invención y los Ejemplos 8 y 9 ilustran la
actividad herbicida de los compuestos de fórmula (I).

EJEMPLO 1

10 1,3-Dimetil-4-cloro-4-benzoil-5-pirazolona

Se añaden 1,62 g de cloruro de sulfurilo a una so-
lución de 2,16 g de 1,3-dimetil-4-benzoil-5-pirazolona en
20 ml de benceno anhidro y la mezcla resultante se agita du-
rante 4 horas a la temperatura ambiente. Se añade agua una
15 vez completada la reacción, se sacude la mezcla resultante
y se separa la capa orgánica. La capa orgánica separada se
lava primero con una solución acuosa saturada de bicarbona-
to sódico y después con agua y se seca sobre sulfato sódico
anhidro. Se destila el disolvente y el residuo se recristali-
za en n-hexano, dando 2,0 g del producto deseado con un pun-
to de fusión de 70,5-72°C. Rendimiento: 79,5 %.

Análisis para $C_{12}H_{11}ClN_2O_2$ (%):

Calculado : C, 57,49; H, 4,43; N, 11,18; Cl, 14,14

Encontrado: C, 56,97; H, 4,49; N, 10,46; Cl, 13,63.

25 EJEMPLO 2

1,3-Dimetil-4-cloro-4-(2-nitro-5-metilbenzoil)-5-pirazolona

Se añaden 1,62 g de cloruro de sulfurilo a una suspen-
sión de 2,65 g de 1,3-dimetil-4-(2-nitro-5-metilbenzoil)-5-
pirazolona en 20 ml de benceno anhidro y la mezcla resultante
30 se agita durante 4 horas a la temperatura ambiente. Una vez

1 completada la reacción, la mezcla de reacción se trata en la forma descrita en el Ejemplo 1, dando 2,0 g del producto deseado con un punto de fusión de 110-111°C. Rendimiento: 64,72 %.

5 Análisis para $C_{13}H_{12}ClN_3O_4$ (%):
Calculado : C, 50,41; H, 3,90; N, 13,57; Cl, 11,45
Encontrado: C, 50,58; H, 3,89; N, 13,80; Cl, 11,38.

EJEMPLO 3

1,3-Dimetil-4-bromo-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolona

10 Se añaden 0,356 g de N-bromosuccinimida a una solución de 0,285 g de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolona en 5 ml de tetracloruro de carbono y la mezcla se calienta a reflujo durante 1,5 horas. Después de enfriar se filtra la mezcla de reacción y el disolvente se separa por destilación del filtrado a presión reducida. El residuo así obtenido se recristaliza en n-hexano, dando 0,32 g del producto deseado con un punto de fusión de 89-90°C. Rendimiento: 85,9 %.

15
20 Análisis para $C_{12}H_9BrCl_2N_2O_2$ (%):
Calculado : C, 39,59; H, 2,49; N, 7,70; Br, 21,95;
Cl, 19,48
Encontrado: C, 40,08; H, 2,59; N, 7,83; Br, 21,72;
Cl, 19,29.

25 Los siguientes compuestos también se preparan por los procedimientos descritos en los Ejemplos 1 a 3:

1,3-dimetil-4-cloro-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolona, p.f. 83-84°C

1,3-dimetil-4-cloro-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-pirazolona, p.f. 74-75°C

30 1,3-dimetil-4-cloro-4-(3,4-dimetoxibenzoil)-5-pirazolona,

- 1 p.f. 107-108°C
1-etil-3-metil-4-cloro-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolona,
p.f. 54-55°C
1-(2-propenil)-3-metil-4-cloro-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pi-
5 razolona, p.f. 54-55°C
1,3-dimetil-4-bromo-4-(4-nitrobenzoil)-5-pirazolona, p.f.
125-126°C.

EJEMPLO 4

Gránulos

10 Se pulverizan finamente 70 partes en peso del compues-
to n°3 (de la lista dada anteriormente) y se mezclan en una
mezcladora con 30 partes en peso de arcilla para formar una
premezcla. Se mezclan homogéneamente en una mezcladora 10 par-
tes en peso de esta premezcla con 60 partes en peso de arcilla
15 y 30 partes en peso de bentonita. Se agrega agua a la mezcla
resultante y la mezcla se amasa en una amasadora, se extruye
a través de una rejilla con un diámetro de 0,8 mm y se seca
en un secadero de corriente de aire a 50°C. El producto se
para por una criba para obtener gránulos.

EJEMPLO 5

Gránulos

25 Se pulverizan finamente 35 partes en peso del compues-
to n°4 (de la lista dada anteriormente) y 35 partes en peso
de N,N-dietiltiocarbamato de S-(4-clorobencilo), se añaden
30 partes en peso de carbonato cálcico precipitado y la mez-
cla se combina en una mezcladora para formar una premezcla.
Se mezclan homogéneamente 20 partes en peso de esta premezcla
con 50 partes en peso de arcilla y 30 partes en peso de ben-
tonita en una mezcladora. Se agrega agua a la mezcla resultan-
te y esta última se amasa en una amasadora, se extruye a tra-
30

1 vés de una rejilla con un diámetro de 0,8 mm y se seca en
un secadero de corriente de aire a 50°C. El producto se pasa
por una criba para obtener gránulos.

EJEMPLO 6

5 Polvos mojables

En una mezcladora se mezclan homogéneamente 50 partes
en peso del compuesto n°18 (de la lista dada anteriormente),
29 partes en peso de arcilla, 10 partes en peso de tierra de
diatomeas, 5 partes en peso de carbonato cálcico precipita-
do, 3 partes en peso de ligninsulfonato sódico, 2 partes en
10 peso de "Newcoal" 1106 (nombre registrado de un agente ten-
soactivo de la Nihon Nyukazai K.K., Japón) y 1 parte en pe-
so de alcohol polivinílico y la mezcla se pulveriza tres ve-
ces en un molino de martillos para formar un polvo mojable.

15 EJEMPLO 7

Concentrado emulsionable

Se mezclan 20 partes en peso del compuesto n°21 (de
la lista dada anteriormente), 65 partes en peso de xileno y
15 partes en peso de "Paraccal" PS (nombre comercial de un
20 agente tensoactivo de la Nihon Nyukazai K.K., Japón) y se
disuelven homogéneamente para formar un concentrado emulsio-
nable.

EJEMPLO 8

Ensayo herbicida bajo condiciones simuladas de un arrozal

25 inundado

Tres macetas de polietileno, designadas como A, B y C
cada una de ellas con una superficie de 45 cm², se llenan
con tierra de arrozal. La maceta A se siembra con 2 planti-
tas de arroz de la variedad Kinmaze en la fase de 2,5 hojas
30 y con 2 tubérculos de "Urikawa" como maleza perenne represen

1 tativa. En la maceta B, se mezclan con la tierra semillas de
monocoria, falsa pamplina y "Abunome" (Dopatrium junceum
Hamilt.), como maleza de hoja ancha representativa y la ma-
ceta B se siembra también con un grupo de tallos de juncos espinoso
5 y con 2 tubérculos de "Mizugayatsuri" como maleza perenne.
En la maceta C, se mezclan con la tierra semillas de cerreig
y "Hotarui" (Scirpus hotarui Ohwi) como malas hierbas de ho-
ja estrecha representativas y la maceta C también se siembra
con dos tubérculos de "Omodaka", como maleza perenne.

10 Después las macetas A, B y C se mantienen durante 3
días en un invernadero bajo condiciones simuladas de un arro-
zal y cuando las plantas han echado raíces, se aplican suspen-
siones de los productos químicos de ensayo al agua del arro-
zal en la parte superior de las macetas a razón de 10 ml por
15 maceta. Veinte días después de este tratamiento, se observa
y evalúa el efecto herbicida sobre la maleza y la fitotoxi-
cidad para las plantas de arroz.

20 Los resultados se encuentran en la Tabla I, donde la
dosis efectiva (gramos por área) significa la dosis mínima
para un grado de inhibición del crecimiento (es decir, área
foliar clorótica) no inferior al 70 %. Los compuestos de
ensayo son identificados mediante los números utilizados
en la lista dada anteriormente.

25

30

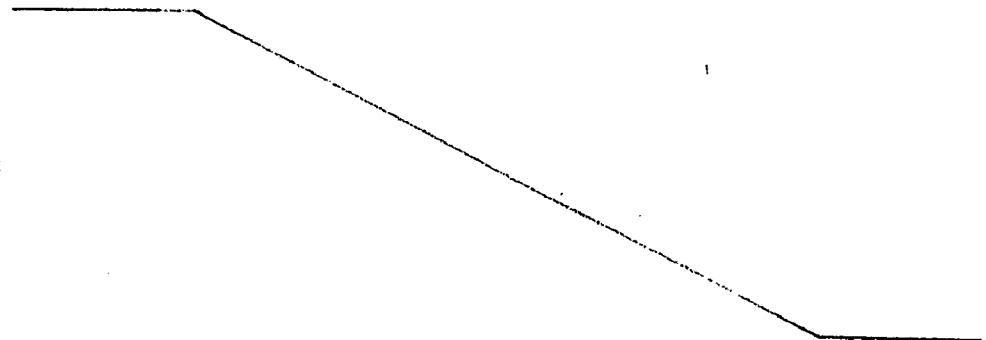


TABLA I

Actividad herbicida bajo condiciones simuladas de un arrozal (dosis efectiva, g/a)

Compuesto n°	Cerreig	Maleza de hoja ancha	"Hotaru"	"Urikawa"	Junco cubelta	"Mizugaya tsuri"	"Omodaka"	Plantitas de arroz transplantadas
1	50	75	100	50	100	75	100	> 800
3	12,5	12,5	6,25	6,25	6,25	6,25	6,25	400
4	12,5	12,5	6,25	6,25	25	12,5	12,5	400
10	25	25	12,5	50	25	25	12,5	> 800
11	25	50	25	50	75	75	25	> 800
18	25	25	6,25	6,25	25	6,25	12,5	400
21	25	50	6,25	6,25	50	50	25	400
22	50	25	12,5	25	50	25	50	400

1

5

10

15

20

25

30

1

2

Actividad herbicida bajo condic

Compuesto n° Cerreig Maleza de hoja ancha "Hotarui" "Urih

5

1	50	75	100	50
3	12,5	12,5	6,25	0
4	12,5	12,5	6,25	0
10	25	25	12,5	50
11	25	50	25	50
18	25	25	6,25	0
21	25	50	6,25	0
22	50	25	12,5	25

10

15

20

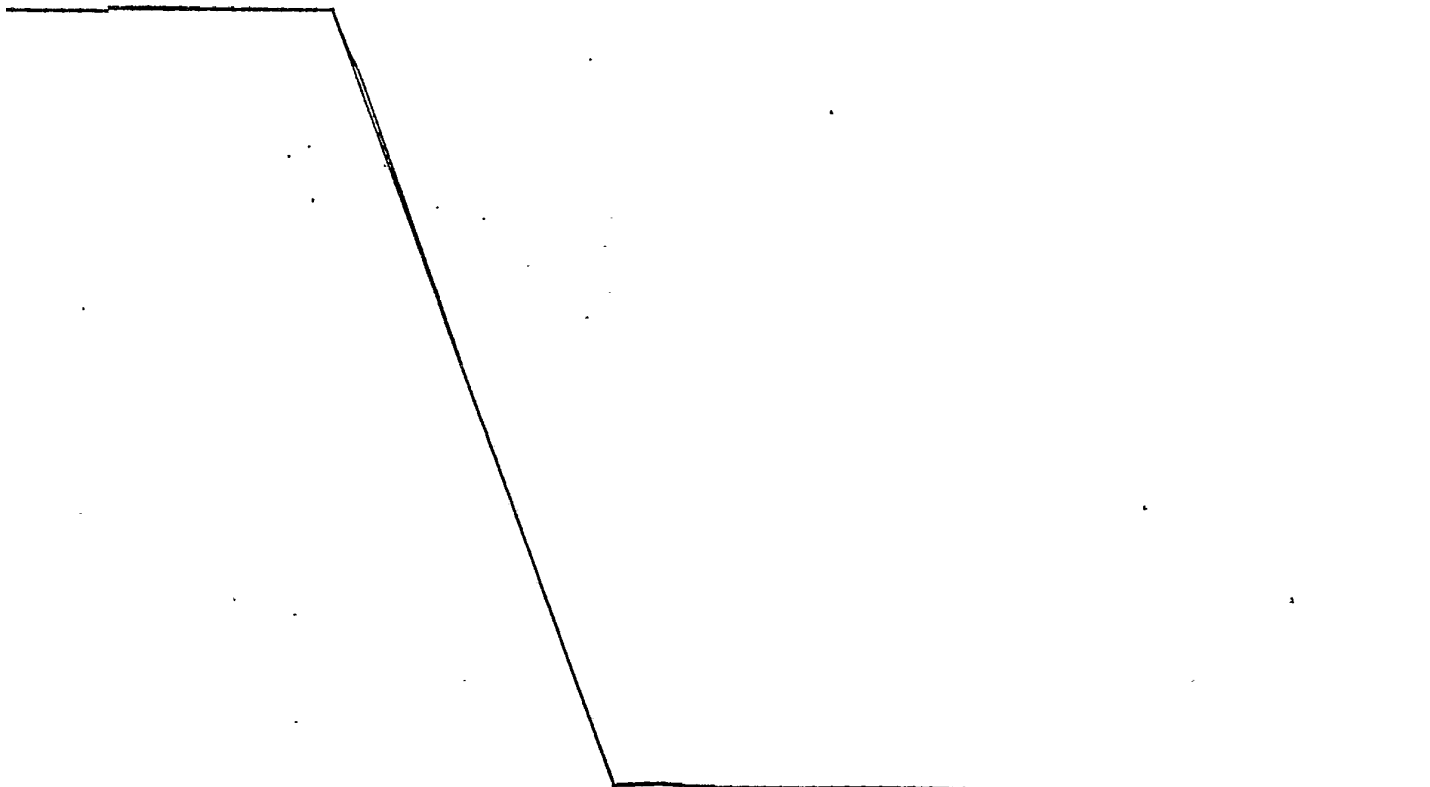
25

30

TABLA I

ividad herbicida bajo condiciones simuladas de un arrozal (dosis efectiva, g/a)

<u>aleza de oja ancha</u>	<u>"Hotarui"</u>	<u>"Urikawa"</u>	<u>Junco esbelto</u>	<u>"Mizugaya tsuri"</u>	<u>"Omodaka"</u>	<u>Plantitas de arroz transplantadas</u>
75	100	50	100	75	100	> 800
12,5	6,25	6,25	6,25	6,25	6,25	400
12,5	6,25	6,25	25	12,5	12,5	400
25	12,5	50	25	25	12,5	> 800
50	25	50	75	75	25	> 800
25	6,25	6,25	25	6,25	12,5	400
50	6,25	6,25	50	50	25	400
25	12,5	25	50	25	50	400



1

EJEMPLO 9

Actividad herbicida de pre-emergencia bajo condiciones simuladas de un campo no inundado

5

Una maceta de polietileno con una superficie de 150 cm² se llena de tierra. Sobre la superficie se siembran semillas de espolón de gallo, pata de gallina, almorejo verde, anserina y cerreig, como malas hierbas de hoja estrecha representativas y se cubren de tierra.

10

Una maceta similar se siembra con semillas de flor de día asiática como mala hierba de hoja estrecha y de pamplina común, chual, verdolaga común y cenizo común, como representativos de malas hierbas de hoja ancha y de nuevo las semillas se cubren de tierra.

15

Inmediatamente después de cubrir las semillas de las dos macetas, la superficie de la tierra se trata con suspensiones de los compuestos de ensayo aplicadas a razón de 10 ml por maceta. Al cabo de 20 días, se evalúan los efectos herbicidas sobre la maleza. Los resultados se encuentran en la Tabla II, como dosis efectiva en gramos por área, calculada de la misma forma que en la Tabla I. Los compuestos de ensayo se identifican mediante los números utilizados en la lista dada anteriormente.

20

25

30

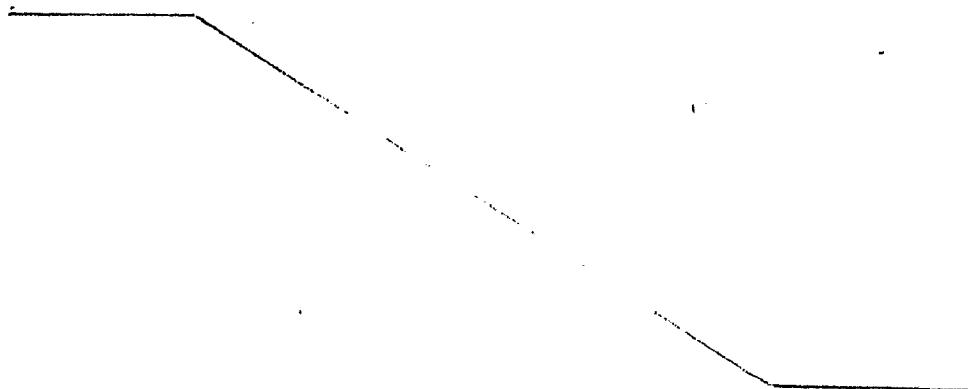


TABLA II

Actividad herbicida de pre-emergencia bajo condiciones simuladas de un campo no inundado (dosis efectiva, g/a)

Compuesto n°	Cerreig	Pata de gallina	Anserina	Almorejo verde	Espolón de gallo	Pamplina común	Flor de día asfítica	Chual	Verdolaça común	Cenizo común
3	75	200	75	50	100	25	50	75	25	25
4	75	100	100	100	100	25	200	25	25	25
10	75	100	50	50	50	25	100	100	75	50
11	100	200	200	75	100	50	100	100	50	25
18	75	200	75	100	50	25	25	100	25	25
21	75	200	100	50	75	25	50	50	25	25
22	100	75	75	100	50	25	50	25	50	25

1

5

10

15

20

25

30

1

Actividad herbicida de pre-emergencia bajo condiciones

Compuesto n°	<u>Cerreig</u>	<u>Pata de gallina</u>	<u>Anserina</u>	<u>Almorejo verde</u>	<u>Esp</u>
3	75	200	75	50	
4	75	100	100	100	
10	75	100	50	50	
11	100	200	200	75	
18	75	200	75	100	
21	75	200	100	50	
22	100	75	75	100	

5

10

15

20

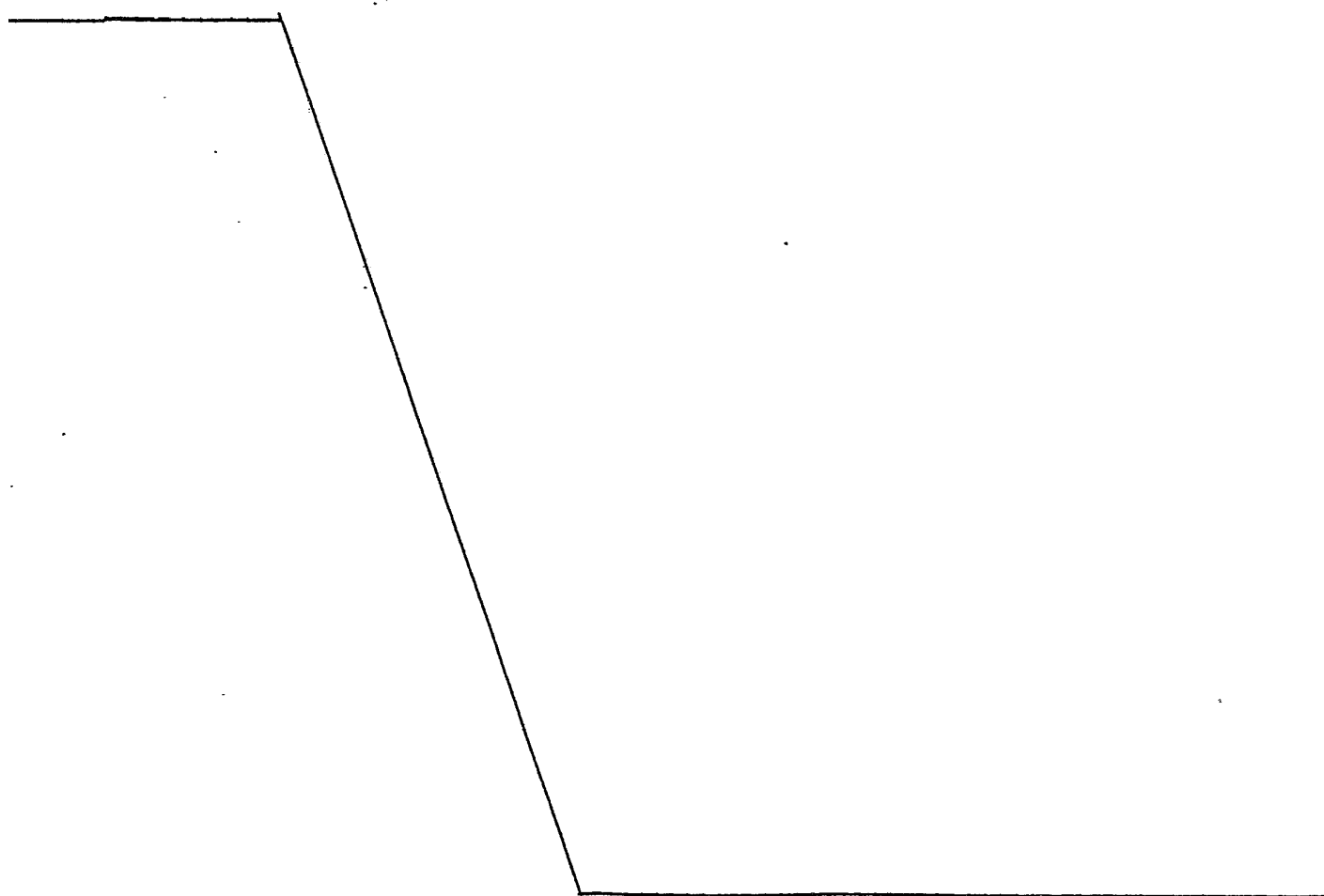
25

30

TABLA II

-emergencia bajo condiciones simuladas de un campo no inundado (dosis efectiva, g/a)

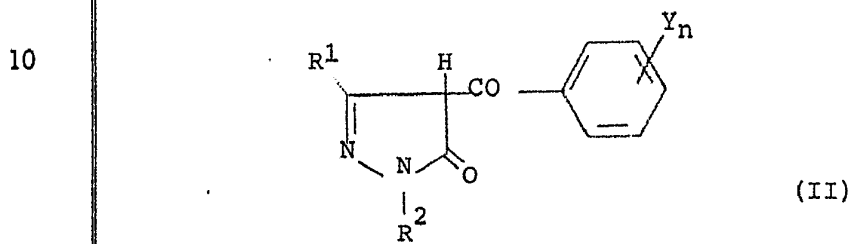
<u>de</u> <u>na</u>	<u>Anserina</u>	<u>Almorejo</u> <u>verde</u>	<u>Espolón de</u> <u>gallo</u>	<u>Pamplina</u> <u>común</u>	<u>Flor de día</u> <u>asiática</u>	<u>Chual</u>	<u>Verdolaga</u> <u>común</u>	<u>Cenizo</u> <u>común</u>
	75	50	100	25	50	75	25	25
	100	100	100	25	200	25	25	25
	50	50	50	25	100	100	75	50
	200	75	100	50	100	100	50	25
	75	100	50	25	25	100	25	25
	100	50	75	25	50	50	25	25
	75	100	50	25	50	25	50	25



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

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la producción de nuevos de-
rivados halogenados de pirazol útiles como herbicidas, ca-
racterizado por hacer reaccionar un agente halogenante, op-
cionalmente en presencia de un disolvente, con un compuesto
de fórmula



15 donde

R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de
1 a 6 átomos de carbono;

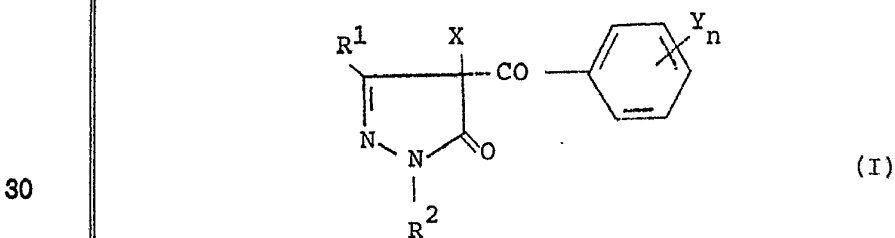
R² representa un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de car-
bono o un grupo alquenilo de 3 a 6 átomos de carbono;

20 X representa un átomo de halógeno;

Y representa un átomo de halógeno, un grupo nitro, un
grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo
alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono y

n es 0, 1, 2 ó 3 (y cuando n es 2 ó 3, los sustituyentes
Y pueden ser iguales o diferentes),

25 para obtener un compuesto de fórmula



1 (donde R^1 , R^2 , X, Y y n tienen el significado ya indicado).

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde, en las fórmulas (I) y (II)

R^1 representa un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono;

5 R^2 representa un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono o un grupo alqueno de 3 o 4 átomos de carbono;

X representa un átomo de halógeno;

Y representa un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo metilo o un grupo metoxi y

10 n es 1 o 2 (y cuando n es 2, los sustituyentes Y pueden ser iguales o diferentes).

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde, en las fórmulas (I) y (II):

R^1 representa un grupo metilo;

15 R^2 representa un grupo metilo o un grupo 2-propenilo;

X representa un átomo de cloro o un átomo de bromo;

Y representa un átomo de cloro, un grupo metilo, un grupo nitro o un grupo metoxi y

20 n es 1 o 2 (y cuando n es 2, los sustituyentes Y pueden ser iguales o diferentes).

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde, en las fórmulas (I) y (II):

R^1 representa un grupo metilo;

25 R^2 representa un grupo metilo o un grupo 2-propenilo;

X representa un átomo de cloro o un átomo de bromo;

Y_n representa los sustituyentes 2,4-dicloro o 2-cloro-4-nitro.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque se obtiene uno de los siguientes compuestos de fórmula (I):

30 1,3-dimetil-4-cloro-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolona;

1 1,3-dimetil-4-bromo-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolona;
1,3-dimetil-4-cloro-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-pirazolona;
1,3-dimetil-4-cloro-4-(2-nitro-5-metilbenzoil)-5-pirazolona;
1-etil-3-metil-4-cloro-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolona y
5 1-(2-propenil)-3-metil-4-cloro-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pi-
razolona.

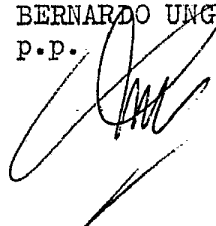
6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindi-
caciones 1 a 5, caracterizado porque el agente halogenante
empleado es cloruro de sulfurilo, n-clorosuccinimida, n-bro-
10 mosuccinimida, bromo, 1,3-dicloro-3,3-dimetilhidantoina, pen-
tacloruro de fósforo o yodo y yoduro potásico.

7. Se reivindica por ultimo como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN
15 PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE NUEVOS DERIVADOS HALO-
GENADOS DE PIRAZOL UTILES COMO HERBICIDAS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva que consta de veintiocho páginas
mecanografiadas.

Madrid, 20 septiembre 1.978

BERNARDO UNGRIA
P.P.



20

25

30