



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	452.444	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		15-10-1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
622.763	15-10-75 ,	Estados Unidos
640.348	12-12-75	Estados Unidos
717.014	26-8-76	Estados Unidos

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

54 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES UTILES PARA EL CONTROL DE LA VEGETACION INDESEABLE

71 SOLICITANTE (R)

E. I. DU PONT DE NEMOURS & COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Wilmington, Delaware 19898 - Estados Unidos

72 INVENTOR (ES)

Anthony David Wolf, de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

BERNARDO UNGRIA GOIBURU

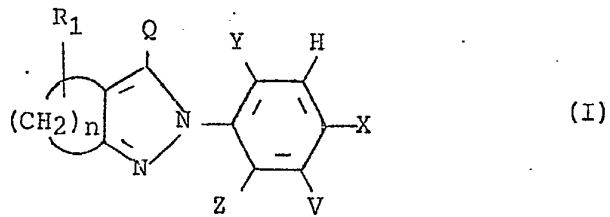
**CONCEDIDA** 15-10-1976

1

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Cicloalcanopirazoles herbicidas de fórmula:

5



donde

10

n es 3, 4 o 5;

 $R_1$  es hidrógeno o metilo;

Q es flúor, cloro, bromo o yodo;

X es flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, metoxi o nitro;

Y es hidrógeno, flúor o cloro;

Z es hidrógeno o flúor y

15

V es hidrógeno, flúor, cloro o metoxi;

con las condiciones de que:

20

(a) cuando n es 5,  $R_1$  debe ser hidrógeno, Q debe ser cloro o bromo, Z y V deben ser ambos hidrógeno e Y debe ser hidrógeno o flúor;

(b) cuando n es 3 o 4 y Q es flúor o yodo,  $R_1$ , Z y V deben ser hidrógeno e Y debe ser hidrógeno o flúor;

(c) cuando n es 3 y  $R_1$  es metilo, Q debe ser cloro o bromo, Y debe ser hidrógeno o flúor y Z y V deben ser ambos hidrógeno y

25

(d) cuando V es distinto de hidrógeno, X debe ser flúor, clo-

1

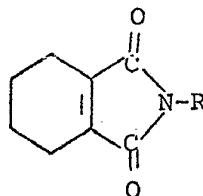
ro o bromo y Z debe ser hidrógeno.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5

Recientemente, en la patente alemana publicada núm. 2.165.651 se ha descrito un grupo de isoindol-1,3-dionas que son útiles como herbicidas. La fórmula general de las isoindol-1,3-dionas descritas en esta patente alemana es la siguiente:

10



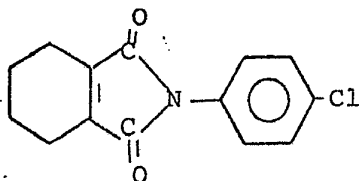
15

donde R puede ser un sustituyente arilo, aralquilo o bencilo, opcionalmente sustituido con 1 a 5 átomos de halógeno o un grupo hidroxilo, nitro, ciano, tiocianato, carboxi, alquilo, alquilo halogenado, alcoxi, alquiltio inferior o fenilo. R también puede estar opcionalmente sustituido con un grupo con la configuración  $-O-CH_2A$ , donde A es un grupo fenilo o naftilo. El grupo fenilo puede contener uno o más átomos de halógeno, grupos nitro, grupos alquilo inferiores o grupos alcoxi inferiores.

20

Son compuestos típicos de los descritos en la citada patente alemana el compuesto de Estructura 1:

25

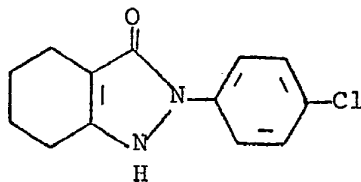


(1)

1 Aunque los compuestos descritos en la citada patente  
alemana son herbicidas activos, todavía existe la necesidad  
de herbicidas aún mejores. Las malas hierbas son muy perjudi-  
ciales para importantes cultivos como arroz y trigo y disminu-  
5 yen la cosecha. En la actual situación mundial, donde la es-  
casez de alimentos es grave, es de la máxima importancia con-  
seguir las mayores cosechas posibles de arroz o trigo. Por lo  
tanto, existe la necesidad de un herbicida especialmente efi-  
caz que destruya el mayor número posible de malas hierbas sin  
10 producir daños significativos a los cultivos deseados, v.g.  
arroz o trigo.

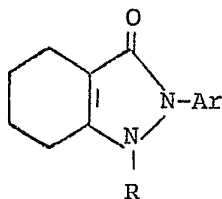
De acuerdo con esta invención, se han descubierto com-  
puestos que son muy activos como herbicidas pero que producen  
daños mínimos a ciertos cultivos deseados, v.g. arroz y trigo  
15 y especialmente al mayor cultivo alimenticio del mundo, el  
arroz.

En un artículo de Takeda en Chem.Ind.Paper, Chem.Abs.,  
67, 11541h (1967) se describe la preparación y la utilidad  
fungicida de la 2-(4-clorofenil)-1,2,4,5,6,7-hexahidroindazol-  
20 3(3H)-ona:

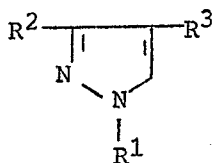


25 Las 2-aril-4,5,6,7-tetrahydro-1-alkil-1H-indazol-3-

1 (2H)-onas están reivindicadas como antipiréticos en la paten-  
 te alemana 668.628 {concedida a P. Beierdorf & Co. AG, Chem.  
Abs., 33, 5131<sup>2</sup> (1939)} y en la patente estadounidense  
 2.104.348 {concedida a E.R. Squibb Co., Chem.Abs., 32, 1869<sup>1</sup>  
 5 (1938)}:



10 En la patente alemana publicada n° 2.409.753 se des-  
 criben herbicidas de fórmula general:



15

donde

R<sup>1</sup> es hidrógeno, un radical alquilo, cicloalquilo o  
 aralquilo, un grupo fenilo que puede estar sustituido o un  
 radical acilo de fórmula -CO-R<sup>6</sup> o -CO-N  $\begin{matrix} \diagup R^3 \\ \diagdown R^8 \end{matrix}$ ;

20

R<sup>6</sup> es hidrógeno, un radical alquilo que puede estar  
 sustituido, un radical alcoxi o fenoxi o un radical fenilo y  
 R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son iguales o diferentes y pueden ser hidróge-  
 no, alquilo, fenilo que puede estar sustituido o alquilo;

25

R<sup>2</sup> es un radical alquilo que puede estar sustituido,

1 un radical cicloalquilo o un radical fenilo que puede estar  
sustituído o un radical heterocíclico con átomos de oxígeno,  
nitrógeno o azufre en el anillo;

5  $R^3$  es hidrógeno, cloro, bromo o un radical alquilo  
de bajo peso molecular;

$R^4$  es el radical  $-S-R^5$ ,  $-SO-R^5$  o  $-SO_2-R^5$  y

$R^5$  es un radical alquilo, cicloalquilo o aralquilo  
o un grupo fenilo que puede estar sustituído o un radical  
heterocíclico con oxígeno, nitrógeno o azufre en el anillo.

10 Un compuesto intermedio para la preparación de estos  
herbicidas por reacción con un mercaptano de fórmula general  
 $R_5SH$  es el de fórmula:

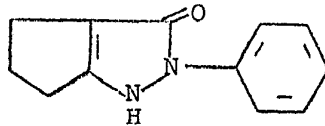


donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^5$  tienen el significado indicado ante-  
riormente y Hal representa cloro, bromo o yodo.

20 La 1-fenil-3,4-trimetilenpirazolona está descrita  
en la patente estadounidense 1.685.407 (1928) y es útil como  
compuesto intermedio para la obtención de tintes y compues-  
tos medicinales. C. Mannich describe en Arch. Pharm. 267,  
699-702 (1929) en la patente británica 260.577 la prepara-  
ción de 1-fenil-3,4-trimetilenpirazolonas.

25

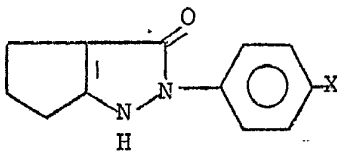
1



5

R.P. Williams y colaboradores describen en J. Med. Chem. 13, 773 (1970) la preparación y evaluación como agentes anti-inflamatorios de compuestos del siguiente tipo:

10



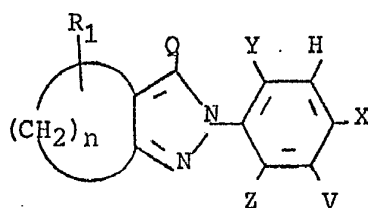
donde X es hidrógeno, bromo o flúor.

15

#### DESCRIPCION DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a los nuevos compuestos de Fórmula I y a composiciones agrícolas que los contienen y a un método de uso de estos compuestos como herbicidas tanto selectivos como generales, con actividad de pre-emergencia y de post-emergencia.

20



(I)

25

1

donde

n es 3, 4 o 5;

R<sub>1</sub> es hidrógeno o metilo;

Q es flúor, cloro, bromo o yodo;

5

X es flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, metoxi o nitro;

Y es hidrógeno, flúor o cloro;

Z es hidrógeno o flúor y

V es hidrógeno, flúor, cloro o metoxi;

con las siguientes condiciones:

10

(a) cuando n es 5, R<sub>1</sub> debe ser hidrógeno, Q debe ser cloro o bromo, Z y V deben ser ambos hidrógeno e Y debe ser hidrógeno o flúor;

(b) cuando n es 3 o 4 y Q es flúor o yodo, R<sub>1</sub>, Z y V deben ser hidrógeno e Y debe ser hidrógeno o flúor;

15

(c) cuando n es 3 y R<sub>1</sub> es metilo, Q debe ser cloro o bromo, Y debe ser hidrógeno o flúor y Z y V deben ser ambos hidrógeno y

(d) cuando V es distinto de hidrógeno, X debe ser flúor, cloro o bromo y Z debe ser hidrógeno.

20

Entre los compuestos de Fórmula I, son preferidos por su gran actividad herbicida o por su coste favorable, o por ambas cosas a la vez, los compuestos donde, independientemente:

1) n es 3 o 4;

2) Q es cloro o bromo;

25

3) R<sub>1</sub> es hidrógeno o metilo;

1 4) Z y V son ambos hidrógeno;

5) Y es hidrógeno o flúor o

6) X es flúor, cloro, bromo, ciano o metoxi.

5 De los compuestos de Fórmula I donde n es 4, los preferidos son aquéllos donde Q es cloro o bromo.

Más preferidos son los compuestos donde n es 4, Q es cloro o bromo y  $R_1$  es hidrógeno.

10 De los compuestos de Fórmula I donde n es 4, Q es cloro o bromo y  $R_1$  es hidrógeno, los preferidos son aquéllos donde, independientemente:

1) Z y V son ambos hidrógeno;

2) Y es hidrógeno o flúor o

3) X es flúor, cloro, bromo, ciano o metoxi.

15 Todavía más preferidos son los compuestos donde n es 4, Q es cloro o bromo,  $R_1$  es hidrógeno y Z y V son ambos hidrógeno.

20 De los compuestos de Fórmula I donde n es 4, Q es cloro o bromo,  $R_1$  es hidrógeno y Z y V son ambos hidrógeno, son preferidos por su mayor actividad herbicida o su precio de coste más favorable, o por ambas cosas a la vez, los compuestos donde, independientemente:

1) Y es hidrógeno o flúor o

2) X es flúor, cloro, bromo, ciano o metoxi.

25 Más preferidos son los compuestos donde n es 4, Q es cloro o bromo,  $R_1$  es hidrógeno, Z y V son ambos hidrógeno,

1 Y es hidrógeno o flúor y X es flúor, cloro, bromo, ciano  
o metoxi.

5 Los más preferidos por su excelente actividad herbi-  
cida o su precio de coste altamente favorable, o por ambas  
cosas a la vez, son los compuestos de Fórmula I donde n es  
4, Q es cloro o bromo,  $R_1$  es hidrógeno, Z y V son ambos hi-  
drógeno, Y es hidrógeno o flúor y X es cloro o bromo.

10 De los compuestos de Fórmula I donde n es 3, los pre-  
feridos son los compuestos donde Q es cloro o bromo.

Más preferidos son los compuestos donde n es 3, Q  
es cloro o bromo y  $R_1$  es hidrógeno.

De los compuestos de Fórmula I donde n es 3, Q es  
cloro o bromo y  $R_1$  es hidrógeno, los compuestos preferidos  
son aquéllos donde, independientemente:

- 15
- 1) Z y V son ambos hidrógeno;
  - 2) Y es hidrógeno o flúor o
  - 3) X es flúor, cloro, bromo, ciano o metoxi.

20 Los más preferidos son los compuestos donde n es 3,  
Q es cloro o bromo,  $R_1$  es hidrógeno y Z y V son ambos hi-  
drógeno.

25 De los compuestos de Fórmula I donde n es 3, Q es  
cloro o bromo,  $R_1$  es hidrógeno y Z y V son ambos hidrógeno,  
son preferidos por su mayor actividad herbicida o por su  
precio de coste más favorable, o por ambas cosas a la vez,  
los compuestos donde, independientemente:

1

- 1) Y es hidrógeno o flúor o
- 2) X es flúor, cloro, bromo, ciano o metoxi.

5

Más preferidos son los compuestos donde n es 3, Q es cloro o bromo, R<sub>1</sub> es hidrógeno, Z y V son ambos hidrógeno, Y es hidrógeno o flúor y Z es flúor, cloro, bromo, ciano o metoxi.

10

Los más preferidos por su excelente actividad herbicida o su precio de coste altamente favorable, o por ambas cosas a la vez, son los compuestos de Fórmula I donde n es 3, Q es cloro o bromo, R<sub>1</sub> es hidrógeno, Z y V son ambos hidrógeno, Y es hidrógeno o flúor y X es cloro o bromo.

15

De los compuestos de Fórmula I son preferidos por su gran actividad herbicida o precio de coste favorable, o por ambas cosas a la vez, los compuestos donde Y es hidrógeno o flúor y Z y V son ambos hidrógeno.

20

Más preferidos son los compuestos donde Y es hidrógeno o flúor y Z y V son ambos hidrógeno donde, independientemente:

- 1) Q es cloro o
- 2) X es cloro o bromo.

25

De los compuestos de Fórmula I son preferidos por su mayor actividad herbicida o su precio de coste más favorable, o por ambas cosas a la vez, los compuestos donde Y es hidrógeno o flúor, Z y V son ambos hidrógeno y Q es cloro.

Los más preferidos por su excelente actividad herbi-

1 cida o su precio de coste altamente favorable, o por ambas cosas a la vez; los compuestos de Fórmula I donde Y es hidrógeno o flúor, Z y V son ambos hidrógeno, Q es cloro y X es cloro o bromo.

5 Son específicamente preferidos por su notable actividad herbicida o su precio de coste favorable, o por ambas cosas a la vez, los siguientes:

- 1) 3-cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol, p.f. 88-89,5°C
- 10 2) 3-cloro-2-(4-clorofenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol, p.f. 81-84°C
- 3) 3-bromo-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol, p.f. 95-98°C
- 4) 3-cloro-2-(4-bromo-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol, p.f. 86-88°C
- 15 5) 3-cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-2,4,5,6-tetrahidrociclopentapirazol, p.f. 101,5-104°C y
- 6) 3-cloro-2-(4-clorofenil)-2,4,5,6-tetrahidrociclopentapirazol, p.f. 114,5-117°C.

20

#### SINTESIS DE LOS COMPUESTOS

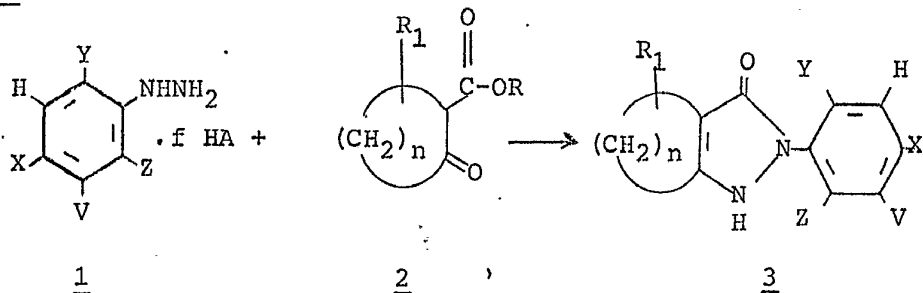
Los nuevos cicloalcanopirazoles de Fórmula I donde Q es Cl o Br se preparan en dos etapas como indican las ecuaciones A y B:

25

1

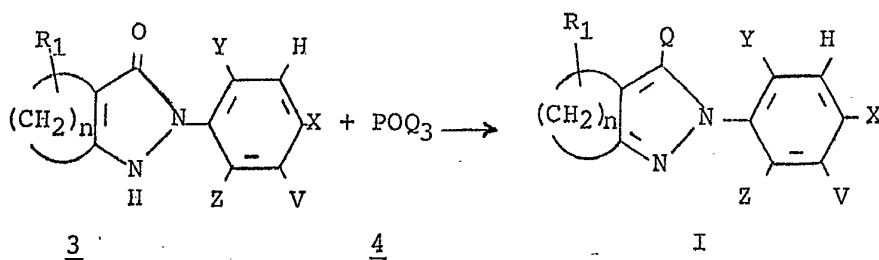
A.

5



B.

10



donde R<sub>1</sub>, n, X, Y, V y Z son los definidos anteriormente;

Q es Br o Cl;

15

R es alquilo de 1 a 3 átomos de carbono;

f es 0 o 1 y

A es un anion del correspondiente ácido HA con una constante de ionización de  $1 \times 10^{-7}$  como mínimo, v.g.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o HCl.

20

La preparación de las pirazolonas 3 deseadas es conocida en la bibliografía; por ejemplo, la preparación de 2-aryl-1,2,4,5,6,7-hexahidro-3H-indazol-3-onas (3, n = 4) ha sido descrita por W. Dieckmann, Ann., 317, 102 (1901). El β-cetoéster 2 se combina con la sal de ácido de arilhidrazina apropiada 1 en un disolvente adecuado, tal como un alcohol inferior o un

25

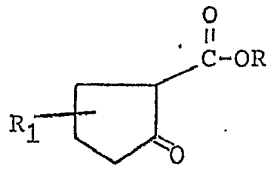
1 hidroccarburo aromático y opcionalmente en presencia de un  
aceptor de ácido, tal como una amina orgánica terciaria o de  
un hidróxido o alcóxido de metal alcalino y la mezcla de reac-  
5 ción se calienta a reflujo durante 0,5-24 horas. La pirazolo-  
na 3 se aísla por técnicas convencionales tales como verter  
la masa de reacción en agua y filtrar el producto. El producto  
crudo habitualmente es de pureza suficiente para ser utiliza-  
do directamente en la siguiente etapa. Si es necesario, puede  
10 purificarse más por recristalización, sublimación u otras téc-  
nicas convencionales conocidas por los expertos. Este mismo  
procedimiento puede ser utilizado para preparar los compuestos  
de fórmula 3 donde n es 5.

Las pirazolonas 3 donde n es 3 se preparan combinan-  
do la arilhidrazina apropiada con el 2-oxociclopentanocarboxi-  
15 lato de alquilo adecuado, en un disolvente apropiado como to-  
lueno o clorobenceno. La mezcla de reacción se calienta a re-  
flujo y se separa agua simultáneamente para formar una hidra-  
zona. A continuación se realiza la ciclación a las pirazolo-  
nas 3 donde n es 3 agregando 1-3 equivalentes de un alcóxido  
20 de metal alcalino como metóxido sódico a la solución de hi-  
drazona y calentando durante 1-5 horas a 80-130°C.

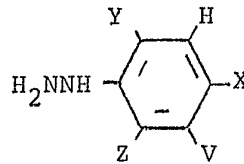
Los métodos descritos en Arch.Pharm., 267, 699-702  
(1929) y en J.Med.Chem., 13, 773 (1970) también son útiles pa-  
ra preparar las pirazolonas de fórmula 3 donde n es 3.

25

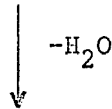
1



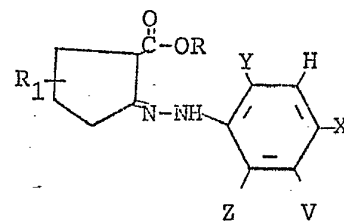
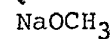
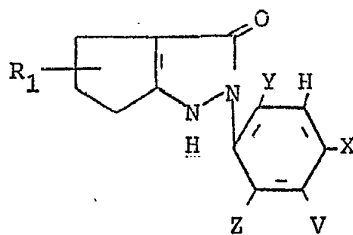
+



5



10



hidrazona

15

Alternativamente, la hidrazona puede ser aislada y posteriormente ciclada por tratamiento con dos equivalentes de n-butil-litio en un disolvente como tetrahidrofurano, a temperaturas de 0-60°C durante un periodo de 2 a 18 horas.

20

Las pirazolonas 3 donde n es 3 se aíslan vertiendo la masa de reacción en agua, separando la capa orgánica y acidulando la capa acuosa con un ácido mineral, es decir, HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A partir de la capa acuosa acidulada se obtiene el producto deseado por filtración, centrifugación, extracción u otras técnicas similares.

25

Los nuevos cicloalcanopirazoles de Fórmula I donde Q es cloro se obtienen calentando las pirazolonas 3 deseadas

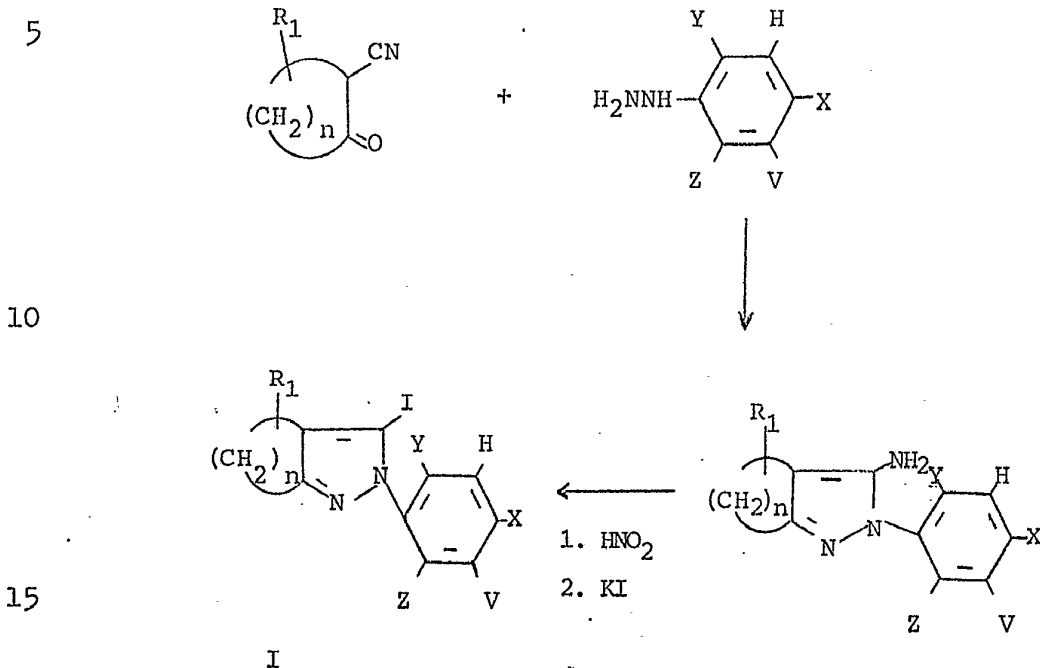
1 con oxiclóruo de fósforo (fórmula 4, Q es cloro). Cuando Q es bromo en la Fórmula I, se utiliza oxibromuro de fósforo (fórmula 4, Q es bromo) en presencia de una N,N-dialquilanilina y dimetilformamida (Ecuación B).

5 El uso de un disolvente orgánico inerte como cloruro de metileno o tolueno es opcional; sin embargo, se prefiere no emplear ningún otro disolvente aparte del oxiclóruo u oxibromuro de fósforo. La mezcla se calienta a 100-180°C, preferiblemente a 140-150°C, durante un periodo de 1-10 horas.  
10 La mezcla de reacción cruda se disuelve en un disolvente orgánico inerte (v.g. CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> o tolueno) y la solución se lava con una base acuosa diluída (v.g. NaOH o KOH) seguido de agua. Se seca la fase orgánica y el disolvente se separa en un evaporador rotatorio o por destilación. El producto obtenido es el pirazol de Fórmula I y puede ser purificado por  
15 destilación, sublimación o cristalización en un disolvente apropiado.

Los compuestos de Fórmula I donde Q es yodo se preparan a partir de los correspondientes aminopirazoles por diazotación con ácido nitroso y reacción con yoduro potásico de acuerdo con el método de la patente española n°394.208  
20 { Chem.Abs., 83, 972834 (1975)}. Los aminopirazoles requeridos se preparan a partir de la  $\alpha$ -cianociclohexanona o de la  $\alpha$ -cianociclopentanona apropiada por reacción con una arilhidrazina adecuada, en un disolvente como tolueno. La secuencia  
25

1 global de preparación de compuestos de Fórmula I donde Q es  
 yodo es ilustrada por las ecuaciones A<sub>2</sub> y B<sub>2</sub>:

A<sub>2</sub> y B<sub>2</sub>:



20 Las  $\alpha$ -cianocetonas requeridas pueden prepararse por  
 diversos métodos muy conocidos. Por ejemplo, la  $\alpha$ -cianociclo-  
 hexanona se prepara a partir de  $\alpha$ -clorociclohexanona y cianu-  
 ro sódico según R. Meyer en Helv.Chim.Acta, 16, 1291 (1933).  
 La  $\alpha$ -cianociclopentanona se prepara a partir de adiponitrilo  
 y una base fuerte como litio-dialquilamida seguido de hidró-  
 lisis ácida de acuerdo con la patente alemana 591.269 (Ene-  
 25 ro de 1934) {C.A. 28, 117 (1934)}. Las  $\alpha$ -cianociclocetonas  
 alifáticas también pueden prepararse a partir de cicloalcanon-

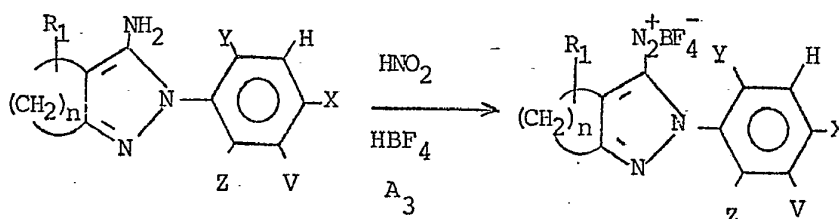
1 enaminas y cloruro de cianógeno por el método de M.E. Kuehne,  
J.Am.Chem.Soc., 81, 5400 (1959).

5 Los compuestos de Fórmula I donde Q es flúor se pre-  
paran en la forma indicada en las ecuaciones A<sub>3</sub> y B<sub>3</sub> por fo-  
tolisis del correspondiente fluoborato de 3-diazonio (ecua-  
ción B<sub>3</sub>) que a su vez se obtiene por diazotación de 3-amino-  
pirazoles con ácido nitroso en ácido fluobórico (ecuación  
A<sub>3</sub>) de acuerdo con el método de E.D. Bergmann, J.Am.Chem.Soc.,  
78, 6037 (1956).

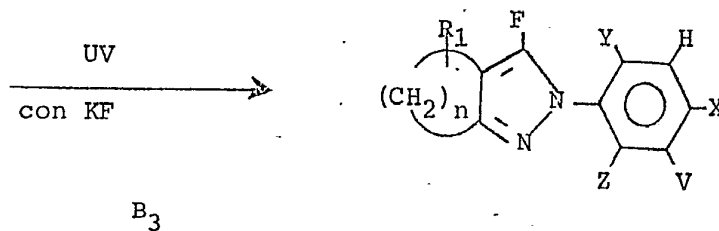
10

A<sub>3</sub> y B<sub>3</sub>

15



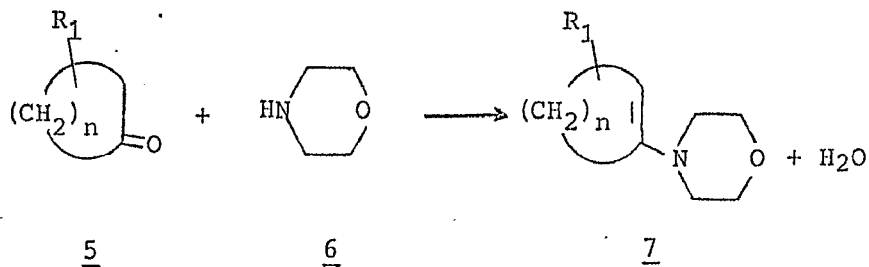
20



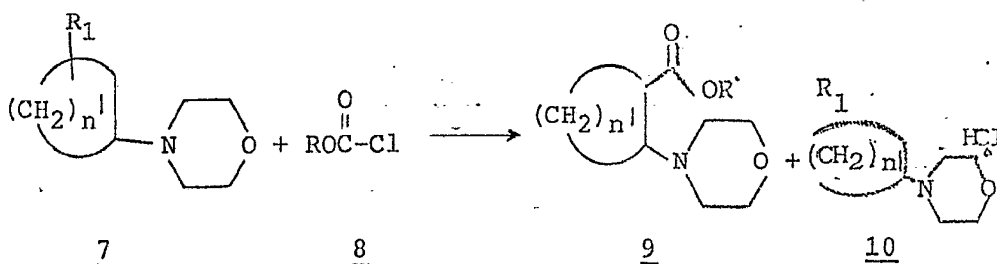
25

Los β-cetoésteres 2 intermedios son productos comer-  
ciales o se preparan por métodos conocidos en la bibliografía:  
G. Stork y colaboradores, J.Am.Chem.Soc., 85, 207 (1963). El  
procedimiento general está indicado en las ecuaciones C, D y E:

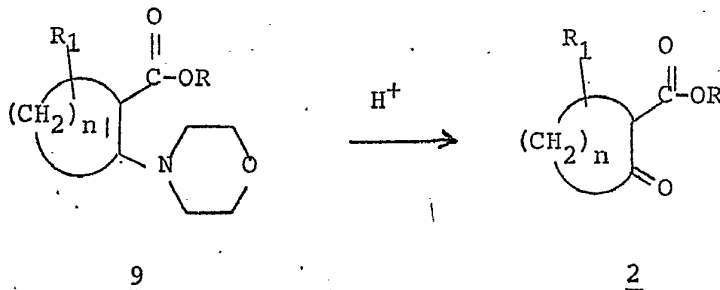
1

C.

5

D.

10

E.

15

20

La enamina 7 se prepara calentando la cetona 5 y morfolina 6 (también puede utilizarse pirrolidina) en un disolvente apropiado como benceno, tolueno o clorobenceno, con separación simultánea del agua de la reacción por destilación azeotrópica (Ecuación C). Se agrega el cloroformiato de al-

25

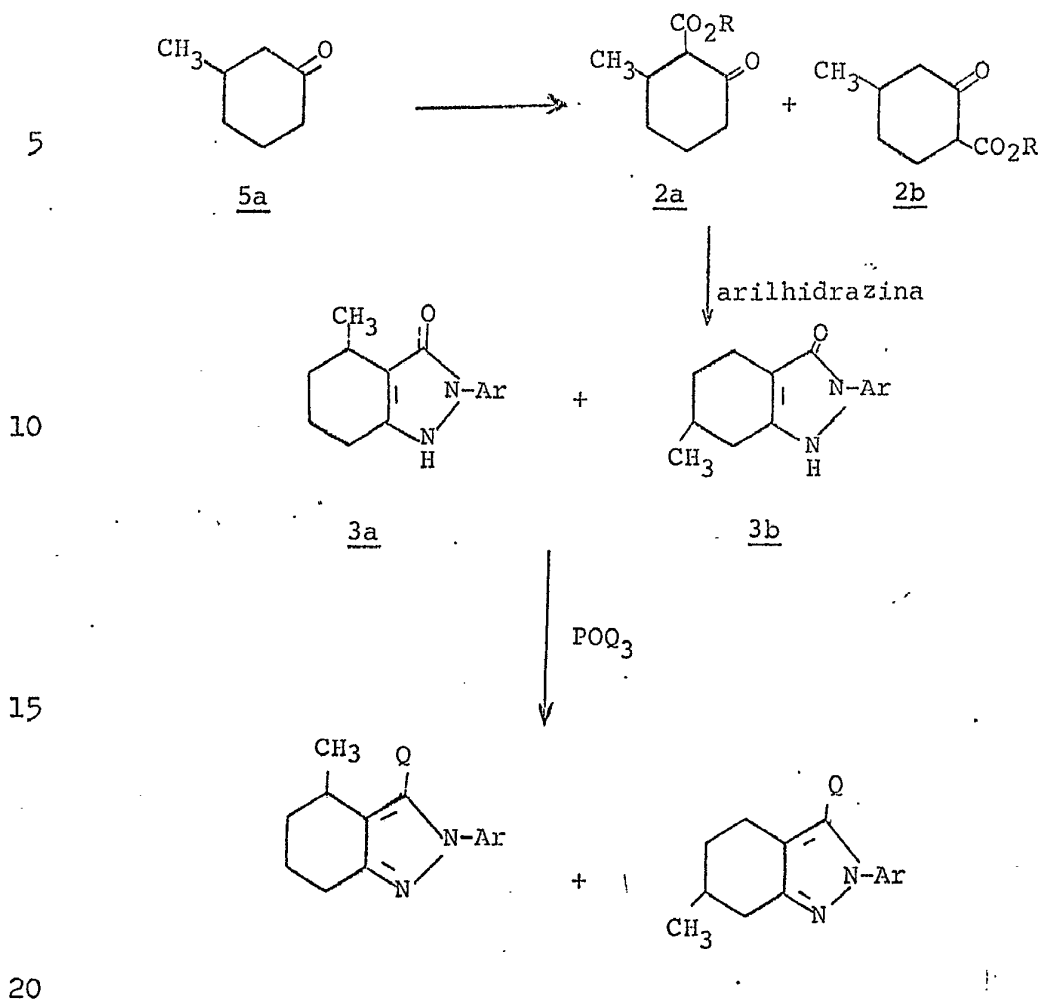
1 quilo 8 a la enamina 7 esta mezcla se calienta a una tem-  
peratura comprendida entre 70°C y el punto de ebullición del  
disolvente, durante un período de 1-10 horas. El hidroclo-  
ruo de enamina 10 que se produce como subproducto en la  
5 reacción se separa por filtración. La morfolinenamina 9, que  
se encuentra en el filtrado orgánico, se convierte en el  
 $\beta$ -cetoéster 2 por hidrólisis con un ácido mineral acuoso  
(V.g. ácido clorhídrico) a temperaturas que oscilan entre  
la ambiente y 75°C (Ecuación E). El producto se aísla por  
10 técnicas convencionales como extracción en un disolvente  
orgánico adecuado seguida de evaporación del disolvente. El  
producto puede ser purificado todavía más por destilación  
fraccionada a presión reducida, por sublimación o por cris-  
talización.

15 El uso de 3-metilciclohexanona 5a conduce a una  
mezcla de  $\beta$ -cetoésteres sustituidos con metilo (2a y 2b). Si  
esta mezcla de metil- $\beta$ -cetoésteres se hace reaccionar con  
una arilhidrazina, se obtiene una mezcla de 4- y 6-metil-  
2-aril-1,2,4,5,6,7-hexahidro-3H-indazol-3-onas (3a y 3b);  
20 mediante un tratamiento posterior con un oxihaluro de fós-  
foro 4 se obtiene una mezcla que contiene los 4- y 6-metil-3-  
halo-2-aril-tetrahidroindazoles de esta invención. Si se se-  
para la mezcla de metil-ciclohexanonas isoméricas entonces  
2a y 2b conducen respectivamente a 3a y 3b cuando se tratan

25

1

con una arilhidrazina.



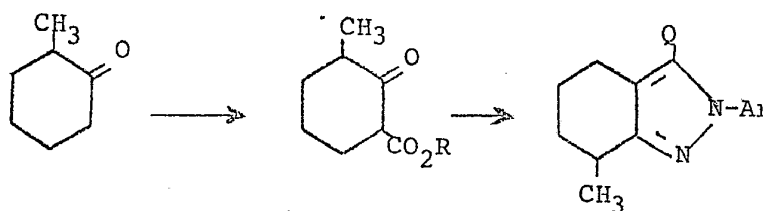
25

En el caso de las 2- o 4-metilciclohexanonas, la síntesis del  $\beta$ -cetoéster es más específica y se produce predominantemente un isómero, como se indica esquemáticamente en

1 las Ecuaciones F y G. La 2-metilciclohexanona produce 7-metil-  
3-halo-2-aryl-4,5,6,7-tetrahidroindazol y la 4-metilciclohe-  
xanona produce 5-metil-3-halo-4,5,6,7-tetrahidroindazoles.

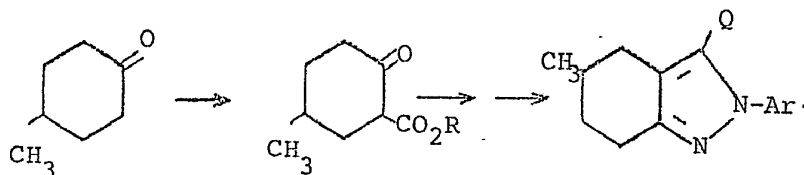
F.

5



G.

10



15

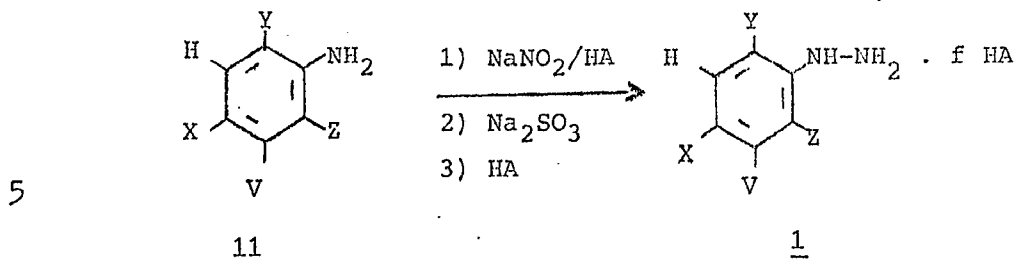
Los 2-oxociclopentanocarboxilatos de alquilo requeri-  
dos pueden prepararse por métodos anteriormente descritos y  
por métodos descritos en Organic Reactions, 15, 1-203 (1967).

20

La preparación de arilhidrazinas 1 a partir de anili-  
nas está bien documentada en la bibliografía: G.H. Coleman,  
Organic Syntheses, Coll. Vol. I, J. Wiley & Sons, New York,  
pág. 442, y H. Kindler y colaboradores, patente francesa  
1.419.092. En la Ecuación H se ilustra un procedimiento ge-  
neral:

25

1 H.



10 La anilina 11 se diazota entre -5 y 5°C con nitrito  
sódico en un ácido acuoso (HA, donde A es el definido ante-  
riormente) tal como ácido clorhídrico; la solución resultante  
se mezcla con una solución acuosa de bisulfito sódico a 0-20°C,  
se calienta a 50-80°C durante 0,5-2 horas y después se acidu-  
la con el ácido mineral para dar la sal de ácido de arilhidra-  
zina 1. La sal de hidrazina con frecuencia cristaliza directa-  
mente en la mezcla de reacción y puede ser aislada por filtra-  
ción o por otras técnicas convencionales. En la mayoría de los  
15 casos la hidrazina puede ser utilizada sin purificarla más.

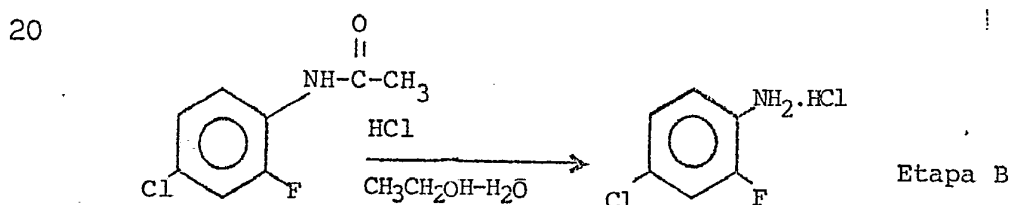
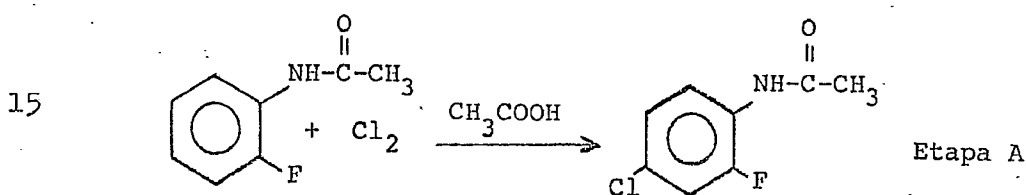
Ciertas hidrazinas empleadas en la preparación de los  
compuestos definidos en esta invención son nuevas; v.g. el hi-  
drocloruro de 4-cloro-2-fluorfenilhidrazina es un compuesto  
nuevo que puede ser preparado por el método antes descrito. Las  
20 siguientes hidrazinas nuevas también pueden prepararse por es-  
te método:

- 25
- hidrocloruro de 4-bromo-2-fluorfenilhidrazina
  - hidrocloruro de 2-flúor-4-metoxifenilhidrazina
  - hidrocloruro de 2,4,6-trifluorfenilhidrazina

1 hidrocioruro de 2-flúor-4-nitrofenilhidrazina  
hidrocioruro de 4-ciano-2-fluorfenilhidrazina.

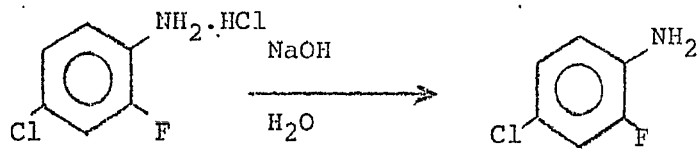
También es útil para la preparación de las arilhidra-  
zinas y el método descrito por M.S. Gibson y colaboradores,  
5 J.Chem.Soc. (C), 1970, 2106 y M.S. Gibson y colaboradores,  
J.Chem.Soc. (C), 1974, 215.

Las anilinas de partida representativas para estas  
hidrazinas se preparan como se describe más adelante. Por  
ejemplo, la 4-cloro-2-fluoranilina puede ser preparada a par-  
10 tir de 2'-fluoracetanilida {G. Schiemann y H.G. Baumaarten,  
Chem.Berichte, 70, 1416 (1937)} mediante la siguiente secuen-  
cia de reacción:



25

1



5

Etapa A

10

La cloración de acetanilidas en ácido acético es muy conocida por los expertos en este campo y puede ser realizada en las condiciones descritas por W.W. Reed y K.J.P. Orton, J.Chem.Soc., 91, 1543 (1907) para la cloración de la acetanilida. La cloración de la 2'-fluoracetanilida tiene lugar a 25-30°C a lo largo de varias horas (por ejemplo 5 horas) a la presión atmosférica. El producto resultante es la 4'-cloro-2'-fluoracetanilida.

15

Etapa B

La clorofluoracetanilida se calienta a reflujo en una mezcla de un alcohol inferior (50 %) (v.g. etanol) y ácido clorhídrico concentrado (50 %) durante varias horas (v.g. 5 o más) a 70-90°C y a la presión atmosférica. La mezcla disolvente se separa a presión reducida de 100 a 300 mm de mercurio y a una temperatura de 20-50°C dando un residuo del hidrocloreuro de 4-cloro-2-fluoranilida.

20

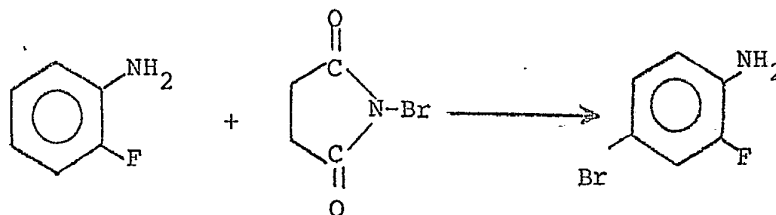
Etapa C

25

Después de alcalinizar una solución acuosa del hidrocloreuro de 4-cloro-2-fluoranilina con una solución de un hidróxido metálico alcalino, por ejemplo hidróxido sódico

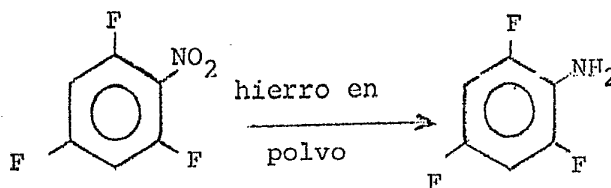
1 al 50 % en las condiciones ambientales, la 4-cloro-2-fluor-  
anilina libre se extrae en un disolvente orgánico adecuado  
no miscible con agua, como éter etílico o cloruro de metileno.  
La 4-cloro-2-fluoranilina cruda se aísla por separación del  
5 disolvente orgánico a presión reducida de 100 a 300 mm de mer-  
curio, a 20-50°C.

La 2-flúor-4-bromoanilina puede prepararse por broma-  
ción de la 2-fluoranilina {preparada en Chem.Berichte, 70,  
1416 (1937) } con N-bromosuccinimida, como indica la siguien-  
te ecuación:



15 La bromación de anilinas empleando N-bromosuccinimida en un disolvente orgánico inerte como cloruro de metileno es conocida por los expertos en este campo, v.g. J.B. Wommack y colaboradores, J.Het.Chem., 6, 243 (1969). La bromación de la 2-fluoranilina es una reacción exotérmica que tiene lugar a 0°C durante varias horas, v.g. 5 o más. La mezcla de reacción resultante se lava con agua varias veces y se seca con un agente secador apropiado como sulfato sódico anhidro. La 4-bromo-2-fluoranilina se recupera separando el disolvente orgánico a presión reducida de 100-300 mm de mercurio, a 20-  
25 50°C.

1            La 2,4,6-trifluoranilina se prepara por reducción de  
2,4,6-trifluor-2-nitrobenzoceno { V.I. Siele y H.J. Matsugama,  
Departamento de Comercio de Estados Unidos, Servicio Oficial,  
P.B. Rept. 145, 510, pág. 1 (1960) o Chem.Abst., 56, 15394c  
5 (1962)} empleando los procedimientos descritos por G.Schiemann  
y M. Seyhan, Chem.Berichte, 70, 2396 (1937).



10

La 2,4-difluoranilina es un compuesto conocido que  
puede ser preparado por el procedimiento descrito por G.  
Scheimann y M. Seyhan en Chem.Berichte, 70, 2396 (1937).

15

El 4-amino-3-fluorbenzonitrilo, empleado en la pre-  
paración de hidrocloreuro de 4-ciano-2-fluorfenilhidrazina,  
puede ser preparado a partir de 4-bromo-2-fluoranilina por  
tratamiento con cianuro cuproso en N-metilpirrolidina emplean-  
do procedimientos conocidos: L. Friedman y colaboradores,  
J.Org.Chem., 26, 2522 (1961). La mezcla de reacción se ca-  
20 lienta a reflujo durante varias horas y después se vierte  
sobre hielo y cianuro sódico. La solución resultante se ca-  
lienta entre 50 y 80°C durante un periodo de 1-3 horas, se  
enfría y se extrae con tolueno; el extracto toluénico se la-  
va con agua, se seca con un agente secador adecuado y se eva-  
25 pora para dar 4-amino-3-fluorbenzonitrilo.

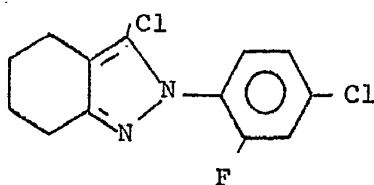
1            La 2-flúor-4-metoxianilina empleada en la prepara-  
ción del hidrocloreuro de 2-flúor-4-metoxifenilhidrazina es  
un compuesto conocido que puede ser preparado por el método  
de H. Hodgson y colaboradores, J.Chem.Soc., 1268 (1940)

5            La 2-flúor-4-nitroanilina empleada para preparar el  
hidrocloreuro de 2-flúor-4-nitrofenilhidrazina también es un  
compuesto conocido que puede obtenerse por el método de  
J.B. Dickey, patente estadounidense 2.436.100.

10           Los siguientes ejemplos ilustran mejor el método de  
síntesis de los compuestos de esta invención. Todas las par-  
tes se dan en peso y todas las temperaturas en grados centí-  
grados.

EJEMPLO 1

15           Preparación de 3-cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetra-  
hidro-2H-indazol



20           (a) Preparación de 4-cloro-2-fluoranilina

25           Se agregan 71 partes de cloro líquido a una solución  
de 140 partes de 2'-fluoracetanilida en 500 partes de ácido  
acético glacial, a lo largo de una hora, a 25-27°, enfriando  
con agua de hielo. Mientras se agita durante 4 horas a 25-27°,  
precipita la 4'-cloro-2'-fluoracetanilida. Después de recoger

1 el producto por filtración, el filtrado se vierte sobre  
2000 partes de hielo. La segunda porción resultante de pro-  
ducto precipitado se recoge por filtración, se combina con  
la primera porción y se recristaliza en 700 partes de metanol  
5 a  $-45^{\circ}$  para dar 119 partes de 4'-cloro-2'-fluoracetanilida  
como cristales blancos que funden a  $152-155^{\circ}\text{C}$ .

Se calienta a reflujo durante 17 horas una mezcla de  
119 partes de 4'-cloro-2'-fluoracetanilida en 475 partes de  
etanol y 200 partes de ácido clorhídrico al 37 % y el disol-  
10 vente se separa a presión reducida de 300 mm de mercurio pa-  
ra dar la sal hidrocioruro de 4-cloro-2-fluoranilina, sólida  
y húmeda.

El hidrocioruro de 4-cloro-2-fluoranilina sólido y  
húmedo se enfría a  $10^{\circ}$  en un baño de hielo y acetona y se  
15 añade gota a gota una solución acuosa de hidróxido sódico  
al 50 %, con agitación, hasta que se obtiene un pH de 11. La  
mezcla bifásica resultante se extrae cuatro veces; se emplean  
500 partes de cloruro de metileno para cada extracción. Los  
extractos orgánicos combinados se secan con sulfato sódico  
20 anhidro y el disolvente se separa a una presión reducida de  
300 mm de mercurio para dar 89 partes de 4-cloro-2-fluorani-  
lina gaseosa, de color pardo pálido,  $n_D^{25} = 1,5541$ .

(b) Preparación de hidrocioruro de 4-cloro-2-fluorfenilhidrazina

25 Se disuelven 20,0 partes de 4-cloro-2-fluoranilina en  
80 partes de agua y 34 partes de ácido clorhídrico concentrado.

1 La solución se enfría a 0-10° y se añaden gota a gota 32,2 partes de nitrito sódico al 30 %, manteniendo la temperatura de reacción entre 0 y 10°C. Una vez completada la adición del nitrito, la solución se agita durante 30 minutos a 0-10°. El  
5 exceso de nitrito se destruye por adición de pequeñas cantidades de ácido sulfámico. Cuando se obtiene un ensayo negativo con un reactivo de sulfona, la sal de diazonio está lista para ser reducida. Para una descripción del ensayo de la sulfona, véase H.E. Fierz-David y colaboradores, Fundamental Processes of Dye Chemistry traducido de la quinta edición austriaca por P.W. Wittam, Interscience Publishers, Inc., New York, 1949, pág. 243.

15 En una vasija distinta se disuelven 35,4 partes de bisulfito sódico y 32,2 partes de una solución de hidróxido sódico al 30 % en 140 partes de agua. La solución se calienta a 40°. Se agrega la sal de diazonio y la solución de bisulfito durante un periodo de una hora aproximadamente. La mezcla se calienta a 70° y se añaden 0,3 partes de hidrosulfito sódico. El pH se ajusta a 1,2 con 30 partes de ácido clorhídrico concentrado; después se añaden otras 90 partes  
20 de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla de reacción se calienta durante hora y media a 70°, se enfría lentamente y se agita durante la noche a la temperatura ambiente.

25 Se purifica calentando la mezcla de reacción a 70° y filtrando. El filtrado se enfría a 10° y entonces precipi-

1 ta el hidrocioruro de 4-cloro-2-fluorfenilhidrazina. Este pro-  
ducto se filtra y seca para dar 10,7 partes de un sólido cris-  
talino amarillo, p.f. 223°.

5 (c) Preparación de 2-(4-cloro-2-fluorfenil)-1,2,4,5,6,7-hexa-  
hidro-3H-indazol-3-ona

Se disuelven 15,8 partes de hidrocioruro de 2-flúor-  
4-clorofenilhidrazina, 13 partes de 2-carbetoxiciclohexanona  
(adquirida de la Aldrich Chemical Company) y 8,1 partes de  
trietilamina en 100 partes de etanol. Las sustancias reaccio-  
nantes se calientan a reflujo durante 24 horas. La masa de  
10 reacción cruda se vierte en 1000 partes de agua. La goma re-  
sultante solidifica y se filtra y seca para dar 16,1 partes  
de producto crudo que funde a 163-170°. Este material se uti-  
liza sin purificarlo más en la siguiente etapa.

15 Empleando hidrocioruro de 4-clorofenilhidrazina en  
el procedimiento anterior en lugar de hidrocioruro de 4-cloro-  
2-fluorfenilhidrazina se prepara 2-(4-clorofenil)-1,2,4,5,6,7-  
hexahidro-3H-indazol-3-ona, p.f. 183,5-185° (Bibl.: 186-187°,  
Chem.Abs., 67, 11452h).

20 (d) Preparación de 3-cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-te-  
trahidro-2H-indazol

Se mezclan 10,0 partes de 2-(4-cloro-2-fluorfenil)-1,2,4,-  
5,6,7-hexahidro-3H-indazol-3-ona y 7,3 partes de oxicloruro de  
fósforo y se calienta a 130-150° durante 6 horas. La mezcla de  
25 reacción se disuelve en 100 partes de cloroformo. La solución

1 orgánica que contiene el producto se lava sucesivamente tres  
veces con 25 partes cada vez de hidróxido sódico al 10 % y  
después con 50 partes de agua. La solución clorofórmica se  
5 filtra. El disolvente se separa a presión reducida en un eva-  
porador rotatorio. El aceite espeso resultante se purifica por  
sublimación a 100-120°, a una presión de 0,5-1,5 mm, para dar  
7,8 partes de una sustancia cristalina blanca que funde a 88-  
89,5°.

10 Las preparaciones de otras anilinas nuevas utilizadas  
en esta invención son las siguientes:

Preparación de 4-bromo-2-fluoranilina

Se añaden poco a poco, a lo largo de un periodo de 2 ho-  
ras, 160 partes de N-bromosuccinimida sólida a una solución  
15 de 100 partes de 2-fluoranilina en 400 partes de cloruro de me-  
tileno, enfriada a 0°. Después de agitar durante 20 minutos,  
la mezcla de color rojo oscuro se lava cuatro veces; para ca-  
da lavado se utilizan 200 partes de agua fría. La fase orgáni-  
ca roja se seca con sulfato sódico anhidro y se evapora a  
20 300 mm de mercurio para dar 164 partes de 4-bromo-2-fluorani-  
lina oleosa parda,  $n_D^{25} = 1,5885$ .

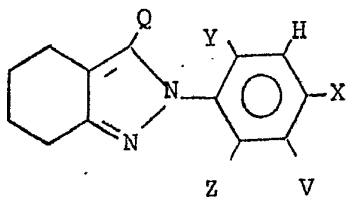
Preparación de 4-amino-3-fluorbenzoniitrilo

Se disuelven 6,8 partes de 4-bromo-2-fluoranilina y 75  
partes de N-metilpirrolidona. Esta solución se trata con 4,2  
25 partes de cianuro cuproso. La mezcla de reacción se calienta a

1 190° durante 2 horas. La masa de reacción se vierte en una mez-  
 2 cla de 200 partes de hielo y 15 partes de cianuro sódico. Es-  
 3 ta mezcla se calienta después en un baño de vapor durante 2  
 4 horas a 60-70°. Esta solución acuosa se extrae después cuatro  
 5 veces con 100 ml de tolueno cada vez. Se combinan los extrac-  
 6 tos toluénicos y se lavan cuatro veces con 300 mm cada vez de  
 7 agua seguido de 100 ml de NaCl saturado. La solución toluéni-  
 8 ca del producto se seca sobre sulfato sódico y se destila pa-  
 9 ra dar 2,6 partes del producto deseado, p.f. 71-73°.

10 Empleando el procedimiento del Ejemplo 1 con 2-carbeto-  
 11 xiciclohexanona, la sal de ácido de hidrazina apropiada y oxi-  
 12 cloruro de fósforo, se preparan los siguientes compuestos de  
 13 Fórmula I:

15



20

<u>Q</u>	<u>Y</u>	<u>X</u>	<u>V</u>	<u>Z</u>	<u>P.f. °C</u>
Cl	H	Cl	H	H	81-84
Cl	H	Br	H	H	86-88
Cl	H	NO <sub>2</sub>	H	H	103-105
Cl	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	aceite, bandas IR: 760, 835 cm <sup>-1</sup>
Cl	Cl	Cl	H	H	aceite, bandas IR: 735, 820 cm <sup>-1</sup>
Cl	H	Cl	Cl	H	69-71

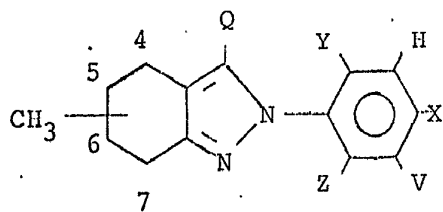
25

	<u>Q</u>	<u>Y</u>	<u>X</u>	<u>V</u>	<u>Z</u>	<u>P.f. °C</u>
1	Cl	H	F	Cl	H	70-72
	Cl	F	Br	H	H	86-88
	Cl	F	CH <sub>3</sub> O	H	H	
5	Cl	F	NO <sub>2</sub>	H	H	108-109,5
	Cl	F	CN	H	H	113-116
	Cl	F	F	H	H	n <sup>25</sup> <sub>D</sub> = 1,5587
	Cl	Cl	Cl	Cl	H	101-105
	Cl	H	Br	Cl	H	
10	Cl	H	CN	H	H	104-106,5
	Cl	H	F	Cl	H	70-72
	Cl	H	F	H	H	35-37
	Cl	Cl	Br	H	H	78-79
	Cl	F	F	F	H	
15	Cl	F	I	H	H	83,5-87
	Cl	Cl	Cl	H	F	93,5-101
	Cl	F	F	H	F	57,5-62
	Cl	Cl	F	H	H	75-78,5
	Cl	H	I	H	H	91-103
20	Cl	Cl	Cl	OCH <sub>3</sub>	H	107-110
	Cl	F	Cl	Cl	H	

Empleando el procedimiento del Ejemplo 1 con una metil-2-carbetoxiciclohexanona, la arilhidrazina apropiada y oxicloruro de fósforo, pueden prepararse los siguientes compuestos:

25

1



5

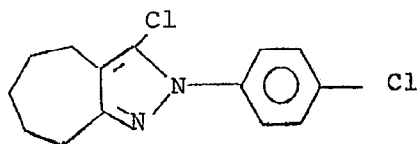
	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>Q</u>	<u>Y</u>	<u>X</u>	<u>V</u>	<u>Z</u>	<u>P.f. °C</u>
	7-CH <sub>3</sub> -	Cl	F	F	F	H	
	7-CH <sub>3</sub> -	Cl	F	F	H	F	
	7-CH <sub>3</sub> -	Cl	F	Cl	H	H	58-61,5
10	7-CH <sub>3</sub> -	Cl	F	Br	H	H	
	7-CH <sub>3</sub> -	Cl	F	F	H	H	
	7-CH <sub>3</sub> -	Cl	H	Cl	H	H	bandas IR: 1570, 835 cm <sup>-1</sup>
	7-CH <sub>3</sub> -	Cl	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5839
	7-CH <sub>3</sub> -	Cl	F	F	H	F	
15	5-CH <sub>3</sub> -	Cl	F	Cl	H	H	85-88
	5-CH <sub>3</sub> -	Cl	H	Cl	H	H	96,5-99
	6-CH <sub>3</sub> -	Cl	F	Cl	H	H	43,5-44,5
	6-CH <sub>3</sub> -	Cl	F	I	H	H	bandas IR: 1600, 870, 825 cm <sup>-1</sup>
20	6-CH <sub>3</sub> -	Cl	H	Cl	Cl	H	
	6-CH <sub>3</sub> -	Cl	H	Cl	H	H	75-76
	6-CH <sub>3</sub> -	Cl	H	Cl	H	H	103-105
	6-CH <sub>3</sub> -	Cl	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5839
	6-CH <sub>3</sub> -	Cl	H	NO <sub>2</sub>	H	H	89-91,5
25	{ 4-CH <sub>3</sub> - 6-CH <sub>3</sub> -	Cl	H	Cl	H	H	47,5-52 para la mezcla

	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>Q</u>	<u>Y</u>	<u>X</u>	<u>V</u>	<u>Z</u>	<u>P.f. °C</u>
1	{4-CH <sub>3</sub> 6-CH <sub>3</sub>	Cl	F	Cl	H	H	41-45 para la mezcla
		6-CH <sub>3</sub> - Cl	F	I	H	H	
5	6-CH <sub>3</sub> -	Cl	Cl	Cl	OCH <sub>3</sub>	H	

EJEMPLO 2

Preparación de 3-cloro-2-(4-clorofenil)-2,4,5,6,7,8-hexahidrocicloheptapirazol

10



15

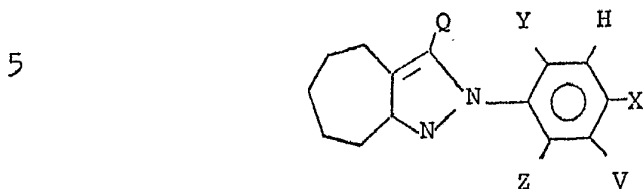
20

Empleando 2-carbetoxicicloheptanona { preparada por el método de G. Stork y colaboradores, J. Am. Chem. Soc., 85, 207 (1963)} e hidrocioruro de p-clorofenilhidrazina (obtenible de la Aldrich Chemical Company) en el procedimiento del Ejemplo 1 (c), se prepara 2-(4-clorofenil)-1,4,5,6,7,8-hexahidrocicloheptapirazol-3(2H)-ona, p.f. 224-225°. Haciendo reaccionar esta pirazolona con oxicloriguro de fósforo según el procedimiento del Ejemplo 1 (d), se obtiene 3-cloro-2-(4-clorofenil)-2,4,5,6,7,8-hexahidrocicloheptapirazol (p.f. 59-61°).

25

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, empleando el hidrocioruro de arilhidrazina apropiado (en lugar del

1 hidrocloreuro de p-clorofenilhidrazina) y oxicleuro de  
 fósforo, pueden prepararse los siguientes compuestos de  
 Fórmula I:



	<u>Q</u>	<u>Y</u>	<u>X</u>	<u>V</u>	<u>Z</u>	<u>P.f. °C</u>
10	Cl	F	Br	H	H	82,5-83,0
	Cl	F	F	H	H	
	Cl	F	OCH <sub>3</sub>	H	H	
	Cl	F	CN	H	H	
	Cl	F	NO <sub>2</sub>	H	H	
15	Cl	F	Cl	H	H	68-69,5
	Cl	H	CN	H	H	95-102
	Cl	H	Br	H	H	53-55
	Cl	F	I	H	H	
	Br	F	Cl	H	H	
20	Br	F	Br	H	H	

EJEMPLO 3

(a) Preparación de 2-(4-cloro-2-fluorfenil)-1,4,5,6-tetrahi-  
drociclopentapirazol-3(2H)-ona

25 Se disuelven 7,5 partes de 4-cloro-2-fluorfenilhidra-  
 zina y 6,6 partes de 2-oxociclopentanocarboxilato de metilo

1 (adquirido de la Aldrich Chemical Company) en 200 partes  
de tolueno. Las sustancias reaccionantes se calientan a  
reflujo durante 1-2 horas separando el agua que se forma.  
La mezcla de reacción se enfría a 100°C y se añade gota a  
5 gota una solución de 5,0 partes de metóxido sódico en 25  
partes de metanol, separando el metanol en forma de su azeót-  
ropo con tolueno. La mezcla de reacción se calienta hasta  
que la temperatura interna llega a 110°. Después se enfría  
la mezcla de reacción y se vierte en 200 partes de agua de  
10 hielo. Se separa la capa orgánica y la capa acuosa se lava  
dos veces con éter dietílico. Se añade ácido clorhídrico  
diluído y frío con agitación a la capa acuosa hasta que se  
llega a un pH de 2. Solidifica el producto oleoso resultan-  
te que se filtra, se seca y recristaliza en acetonitrilo pa-  
15 ra dar 3,3 partes de un material cristalino de color ante,  
p.f. 157-160°.

La pirazolona anterior también puede prepararse por  
el siguiente procedimiento. Se disuelven 16,0 partes de 4-  
20 cloro-2-fluorfenilhidrazina y 14,2 partes de 2-oxociclopenta-  
nocarboxilato de metilo en 100 partes de benceno. La mezcla  
de reacción se calienta a reflujo durante 1-2 horas separan-  
do el agua que se forma. Se enfría la mezcla de reacción y  
el disolvente se separa a presión reducida en un evaporador  
rotatorio. El aceite pardo resultante se disuelve en 150  
25 partes de tetrahidrofurano anhidro y la solución se enfría

1 a 0° en atmósfera de nitrógeno. A la solución reaccionan-  
te fría se añaden dos equivalentes de n-butil-litio en he-  
xano (adquirido de la Foote Mineral Company), a una velo-  
cidad tal que la temperatura interna se mantiene a 0-5°.  
5 Se deja calentar la mezcla de reacción a la temperatura  
ambiente y después se calienta a reflujo durante 18 horas.  
Se enfría la mezcla de reacción y se vierte en 200 partes  
de agua de hielo. Se separa la capa orgánica y la capa acuo-  
sa se lava dos veces con éter dietílico. Se añade a la capa  
10 acuosa ácido clorhídrico diluido y frío hasta que se alcan-  
za un pH de 2. El producto oleoso resultante solidifica y  
se filtra, se seca y recristaliza en acetonitrilo para dar  
17,5 partes de un material cristalino de color tostado, p.f.  
165-167°.

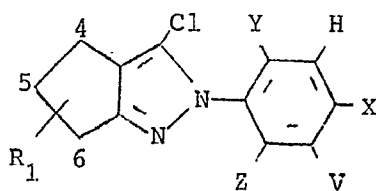
15 Sustituyendo la 4-cloro-2-fluorfenilhidrazina por  
4-clorofenilhidrazina en el primer procedimiento, se prepara  
la 2-(4-clorofenil)-1,4,5,6-tetrahidrociclopentapirazol-  
3(2H)-ona, p.f. 193,5-195°.

20 (b) Preparación de 3-cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-2,4,5,-  
6-tetrahidrociclopentapirazol

Haciendo reaccionar 2-(4-cloro-2-fluorfenil)-1,4,5,-  
6-tetrahidrociclopentapirazol-3(2H)-ona con oxiclóruo de  
fósforo por el procedimiento del Ejemplo 1 (d), se obtiene  
3-cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-2,4,5,6-tetrahidrociclopent-  
25 tapirazol, p.f. 102-104°.

1 Empleado el procedimiento del Ejemplo 3 con el  
 metil-2-oxociclopentanocarboxilato apropiado, la hidrazina  
 adecuada y oxiclóruo de fósforo, pueden prepararse los si-  
 guientes compuestos de Fórmula I:

5



	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>Y</u>	<u>X</u>	<u>V</u>	<u>Z</u>	<u>P.f. °C</u>
10	H	H	Cl	H	H	114,5-117
	H	Cl	Cl	H	H	119-123
	H	H	Br	H	H	120-121
	H	Cl	Br	H	H	113-119
15	H	F	Br	H	H	105-106,5
	H	F	F	H	H	110-119
	H	H	F	H	H	57-60
	H	F	F	H	F	
20	H	Cl	Cl	Cl	H	
	H	H	Br	Cl	H	
	H	F	CH <sub>3</sub> O	H	H	
	H	F	NO <sub>2</sub>	H	H	
	H	F	CN	H	H	
25	H	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	
	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	

	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>Y</u>	<u>X</u>	<u>V</u>	<u>Z</u>	<u>P.f. °C</u>
1	H	H	CN	H	H	126,5-128
	H	H	Cl	Cl	H	95-98
	H	H	F	Cl	H	
5	4-CH <sub>3</sub>	F	Cl	H	H	
	4-CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	H	
	{5-CH <sub>3</sub> 4-CH <sub>3</sub> }	{F F}	{Cl Cl}	{H H}	{H H}	bandas IR: 1590, 905, 990 cm <sup>-1</sup>
	5-CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	H	
10	6-CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	H	
	6-CH <sub>3</sub>	F	Cl	H	H	88-93
	H	F	I	H	H	
	H	Cl	Cl	OCH <sub>3</sub>	H	
	7-CH <sub>3</sub>	F	Cl	H	H	

15

EJEMPLO 4

Preparación de 3-bromo-2-(4-clorofenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol

20

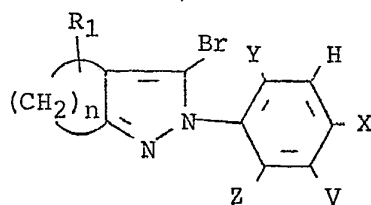
A 5,0 partes de 2-(4-clorofenil)-1,2,4,5,6,7-hexahidro-3H-indazol-3-ona {del Ejemplo 1 (c)} con 3,0 partes de N,N-dietilanilina y 5,0 partes de dimetilformamida en atmósfera de nitrógeno se añaden 6,3 partes de oxibromuro de fósforo. La mezcla se calienta a 130-170° durante 2 horas. Después de enfriar a la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se extrae con 100 partes de éter dietílico, se lava con agua,

25

se seca sobre sulfato magnésico anhidro y se concentra en un

1 evaporador rotatorio. Por recristalización en metanol/agua  
se obtienen 2,7 partes de producto, p.f. 101-102°.

Empleando el procedimiento del Ejemplo 4 con las pi-  
razolonas 3 apropiadas, que pueden prepararse por el método  
5 descrito en el Ejemplo 1 o en el Ejemplo 3, pueden obtenerse  
los siguientes compuestos:



10

15

20

25

<u>n</u>	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>Y</u>	<u>X</u>	<u>V</u>	<u>Z</u>	<u>P.f. °C</u>
3	H	F	Cl	H	H	106-110
3	H	H	Cl	Cl	H	
3	H	H	Cl	H	H	109-112
3	H	Cl	Cl	H	H	
3	H	F	F	H	H	
3	H	F	F	H	F	
3	H	F	Br	H	H	
3	4-CH <sub>3</sub>	F	Cl	H	H	
3	6-CH <sub>3</sub>	F	Cl	H	H	
3	H	F	CH <sub>3</sub> O	H	H	
3	H	F	NO <sub>2</sub>	H	H	
3	H	F	CN	H	H	

	<u>n</u>	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>Y</u>	<u>X</u>	<u>V</u>	<u>Z</u>	<u>P.f. °C</u>
1	4	H	F	Cl	H	H	95-98
	4	H	F	Br	H	H	
	4	H	F	F	H	H	
5	4	H	Cl	Cl	H	H	101-102
	4	H	F	F	H	F	
	4	H	F	CH <sub>3</sub> O	H	H	
	4	H	F	NO <sub>2</sub>	H	H	
	4	H	F	CN	H	H	
10	4	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	
	4	H	H	Br	H	H	84-87
	4	H	H	F	H	H	70-73
	4	H	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	
	4	H	H	Cl	H	H	
15	4	H	H	Cl	Cl	H	
	4	5-CH <sub>3</sub>	F	Cl	H	H	
	4	H	F	I	H	H	
	4	H	Cl	Cl	OCH <sub>3</sub>	H	
	4	H	F	F	F	H	
20	4	7-CH <sub>3</sub>	F	Cl	H	H	
	4	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	
	5	H	F	Cl	H	H	59-60
	5	H	H	Cl	H	H	
25	5	H	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	

1

EJEMPLO 5

Preparación de 3-yodo-2-(4-clorofenil)-4,5,6,7-tetrahidro-  
2H-indazol

5

a) Preparación de 3-amino-2-(4-clorofenil)-4,5,6,7-tetrahi-  
dro-2H-indazol

10

Se agita a la temperatura ambiente durante 15 minutos una mezcla de 3,6 partes de 4-clorofenilhidrazina y 2,0 partes de trietilamina en 20,0 partes de tolueno. A la mezcla se añaden 2,5 partes de 2-cianociclohexanona, preparada a partir de 2-clorociclohexanona comercial y cianuro potásico {von R.E. Meyer, Helv.Chim.Acta., 16, 1291 (1933)} y unas gotas de ácido acético. Después de calentar a reflujo durante 2 horas, seguidas de agitación a la temperatura ambiente durante la noche, se evapora la mezcla de reacción para separar el tolueno y se trata con agua, se extrae con éter dietílico, se seca sobre sulfato magnésico anhidro y se concentra. Por recristalización en etanol/agua se obtienen 2,6 partes del compuesto, p.f. 140-142°.

15

20

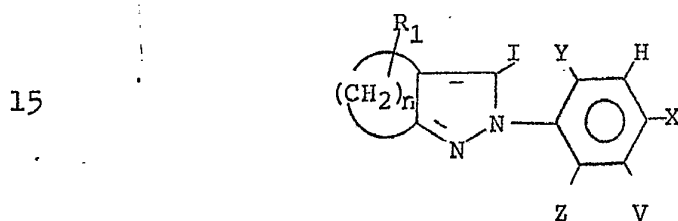
b) Preparación de 3-yodo-2-(4-clorofenil)-4,5,6,7-tetrahidro-  
2H-indazol

25

A 2,5 partes de 3-amino-2-(4-clorofenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol en 2,5 partes de ácido sulfúrico concentrado y 15 partes de agua enfriada a 0° se añade gota a gota una solución de 0,8 partes de nitrito sódico en 5,0 partes de agua y la mezcla se agita durante hora y media. El exceso

1 de ácido nitroso se destruye empleando ácido sulfámico. Des-  
 pués se añaden lentamente a la solución de diazonio 1,7 par-  
 tes de yoduro potásico en 5,0 partes de agua. Después de  
 5 agitar a 0-25° durante 2 horas, el precipitado se recoge  
 por filtración y se seca. Por recristalización en etanol/agua  
 se obtienen 1,7 partes del producto, p.f. 83° (desc.).

Empleando el método del Ejemplo 5 con la  $\alpha$ -cianoce-  
 tona apropiada que se prepara convenientemente por reacción  
 de una  $\alpha$ -clorociclohexanona o una  $\alpha$ -clorociclopentanona apro-  
 piadas con cianuro sódico, de acuerdo con el método de Meyer,  
 10 Helv.Chim.Acta., 16, 1291 (1933), pueden prepararse los si-  
 guientes compuestos de Fórmula I:



20

<u>n</u>	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>Y</u>	<u>X</u>	<u>V</u>	<u>Z</u>	<u>P.f. °C</u>
3	H	F	Cl	H	H	106° d
3	H	H	Cl	H	H	
3	H	F	Br	H	H	
3	H	F	F	H	H	
3	H	F	CH <sub>3</sub> O	H	H	
3	H	F	NO <sub>2</sub>	H	H	

25

1	<u>n</u>	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>Y</u>	<u>X</u>	<u>V</u>	<u>Z</u>	<u>P.f. °C</u>
	3	H	F	CN	H	H	
	4	H	F	Cl	H	H	133-135
	4	H	F	Br	H	H	
5	4	H	F	F	H	H	
	4	H	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	
	4	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	
	4	H	H	CN	H	H	
	4	H	F	I	H	H	

10

EJEMPLO 6

Preparación de 3-flúor-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol

a) Preparación de fluoborato de 2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol-3-diazonio

15

A 50 partes de ácido fluobórico al 48 % a 0-5° se añaden simultáneamente una solución de 2,5 partes de nitrito sódico en 10 partes de agua y una suspensión de 8,7 partes de 3-amino-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol en 30 partes de ácido acético, poco a poco de manera que la mezcla siempre contenga un exceso de nitrito

20

{E.D. Bergmann, S. Berkovic y R. Ikan, J.Am.Chem.Soc. 78, 6037 (1956)}. Después de la adición, la mezcla de reacción se agita a 0-10° durante una hora y a 10-25° durante media hora. El exceso de ácido nitroso se destruye empleando ácido sulfámico. El precipitado se recoge, se lava con agua y

25

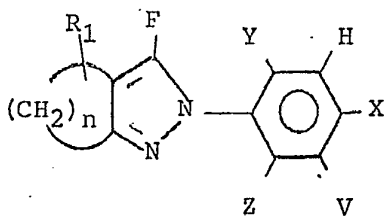
1 éter etílico y se seca, dando 9,0 partes del producto. El  
espectro IR indica que no queda ningún compuesto amino y pre-  
senta una absorción- $N_2^+$  a  $2200\text{ cm}^{-1}$ . El compuesto se utili-  
za sin recristalizarlo.

5 (b) Preparación de 3-flúor-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-  
tetrahidro-2H-indazol

Una mezcla de 9,0 partes de fluoborato de 2-(4-cloro-3-  
fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol-3-diazonio y 10  
partes de fluoruro potásico en 100 partes de ácido fluobórico  
se fotoliza con una lámpara de vapor de mercurio a alta pre-  
10 sión Hanovia de 200 W a  $0^\circ$  durante 1 hora y a la temperatura  
ambiente durante 15 horas. La mezcla de reacción se extrae  
con éter, se lava con agua, se seca sobre sulfato magnésico  
anhidro y se concentra. El producto deseado se aísla por cro-  
matografía en columna seca (gel de sílice eluido con cloru-  
15 ro de metileno), cromatografía preparativa en capa fina (gel  
de sílice desarrollado con 5 partes de éter etílico y 100 par-  
tes de hexano) y cromatografía preparativa de gases (15 %  
de CV-17 sobre chromosorb W HP de 80/100 mallas, a  $250^\circ$ ). Se  
20 demuestra que el producto es puro por cromatografía de gases  
y se analiza por espectroscopía de masas ( $M^+ = 268$  y  $m/e +$   
 $240$  debido a la pérdida de  $C_2H_4$ ). RMN $\delta$ : 1,5 (m, 4H), 2,0-2,2  
(2t, 4H) y 7,0 (m, 3H).

25 Empleando el método del Ejemplo 6 con el compuesto 3-ami-  
no apropiado (Ejemplo 5a), pueden prepararse los siguientes

1 compuestos:



5

10

15

20

n	R <sub>1</sub>	X	Y	X	V	Z
3	H	F	F	Cl	H	H
3	H	H	H	Cl	H	H
3	H	F	F	Br	H	H
3	H	F	F	CN	H	H
3	H	F	F	CH <sub>3</sub> O	H	H
3	H	H	H	Br	H	H
3	H	H	H	CN	H	H
4	H	H	H	Cl	H	H
4	H	F	F	Br	H	H
4	H	F	F	CN	H	H
4	H	F	F	CH <sub>3</sub> O	H	H
4	H	H	H	Br	H	H
4	H	F	F	NO <sub>2</sub>	H	H
4	H	F	F	I	H	H

Formulaciones

25

Las formulaciones útiles de los compuestos de Fórmula I comprenden polvos finos, gránulos, granzas, soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos mojables, concentra-

1 dos emulsionables y similares. Muchas de estas pueden ser  
aplicadas directamente. Las formulaciones rociables pueden  
ser diluídas en medios adecuados y utilizadas a volúmenes  
de rociada desde algunos litros a varios centenares de litros  
5 por hectárea. Las composiciones de gran concentración se uti-  
lizan fundamentalmente como intermediarios para nuevas for-  
mulaciones. En términos amplios, las formulaciones contienen  
alrededor de 0,05 a 99 % en peso de ingrediente o ingredien-  
tes activos y por lo menos uno de los siguientes componentes:  
10 (a) alrededor de 0,1 a 20 % de agentes tensoactivos y (b)  
alrededor de 1 a 99,95 % de diluyentes sólidos o líquidos.  
Más específicamente, contienen habitualmente estos ingredien-  
tes en las siguientes proporciones aproximadas.

	Porcentaje en peso		
	Ingredien- te activo	Diluyente(s)	Agente(s) tensoactivo(s)
15 Polvos mojables	5-90	1-94	1-10
Suspensiones oleosas, emul- siones, soluciones (in- cluídos los concentrados emulsionables)	5-50	40-95	0-15
20 Suspensiones acuosas	5-50	40-94	1-20
Polvos finos	0,05-25	70-99,95	0-5
Gránulos esféricos y ci- líndricos	0,05-95	1-99,95	0-15
Composiciones de gran con- centración	90-99	0-10	0-2

25 Naturalmente, pueden utilizarse proporciones mayores

1 o menores de ingrediente activo, de acuerdo con el uso pre-  
tendido y con las propiedades físicas del compuesto. Algunas  
veces son convenientes unas proporciones mayores de agente  
tensoactivo a ingrediente activo y se consiguen mediante  
5 incorporación a la formulación o mezclado en el tanque.

Los diluyentes sólidos típicos están descritos en  
la obra de Watkins y colaboradores, "Handbook of Insecticide  
Dust Diluents & Carriers", segunda edición, Dorland Books,  
Caldwell, N.J. Entre los diluyentes adecuados se encuentran  
10 los sólidos granulados o finamente divididos, clasificados  
como atapulgitas, botánicos, calcitas, diatomitas, dolomitas,  
yeso, caolinitas, piedras calizas, mica, montmorillonoides,  
fosfatos, pirofilitas, azufre, arena, talcos, tripolitas,  
vermiculita y sintéticos. Estos sintéticos pueden ser dióxido  
15 de silicio hidratado y precipitado, silicato cálcico hi-  
dratado y precipitado, carbonato cálcico precipitado y com-  
puestos orgánicos sintéticos. Para los polvos mojables se  
prefieren los diluyentes más absorbentes y los más densos  
para los polvos finos. Los diluyentes y disolventes líquidos  
20 típicos están descritos en la obra de Marsden, "Solvents  
Guide", segunda edición, Interscience, New York, 1950. Pa-  
ra los concentrados en suspensión se prefiere una solubilidad  
inferior al 0,1 %; los concentrados en solución son preferi-  
blemente estables contra la separación de fases a 0°C. En la  
25 obra de McCutcheon, "Detergents & Emulsifiers 1975 Annual",

1 MC Publ. Corp., Ridgewood, New Jersey, así como en la de  
Sisely & Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents",  
Chemical Publ. Co., New York, 1964, se encuentran listas  
de agentes tensoactivos y aplicaciones recomendadas. Todas  
5 las formulaciones pueden contener cantidades minoritarias  
de aditivos para reducir la espuma, la aglutinación, la co-  
rrósión, el crecimiento microbiológico, etc o para marcar  
visualmente la zona que ha sido tratada.

10 Algunas veces es conveniente añadir ingredientes  
para reducir la volatilidad de algunos de los compuestos  
de esta invención. Entre estos aditivos pueden citarse los  
materiales formadores de película como las polivinilpirroli-  
donas de pesos moleculares comprendidos entre 20.000 y  
15 100.000 aproximadamente; los alcoholes polivinílicos de pe-  
sos moleculares de 20.000 a 150.000 aproximadamente y los  
polioxietilenos de pesos moleculares de 100.000 a  $6 \times 10^6$   
aproximadamente. Estos son algunos ejemplos de aditivos for-  
madores de película. Puede utilizarse cualquier material que  
forme una película sobre el ingrediente activo sólido del  
20 preparado o una película sobre el ingrediente activo cuan-  
do se pulveriza y seca a partir de una formulación líquida.  
Otros métodos para reducir la volatilidad pueden ser la incor-  
poración de los compuestos de esta invención a resinas, ce-  
ras, gomas, cauchos o similares y después la preparación de  
25 formulaciones, como se ha descrito antes, para estas combi-

1 naciones.

Las soluciones se preparan simplemente mezclando los ingredientes. Las composiciones sólidas finas se preparan mezclando y habitualmente moliendo, por ejemplo en un  
5 molino de martillos o de energía fluída. Las suspensiones se preparan por molienda en mojado (véase, por ejemplo, la patente estadounidense 3.060.084 de Littler).

Los gránulos pueden prepararse por diversos métodos. Por ejemplo, el ingrediente activo puede rociarse sobre  
10 vehículos granulados preformados. Los vehículos granulados preformados adecuados son los diluyentes adecuados antes citados, con unos tamaños de partícula de los tamices de Estados Unidos del n° 200 (74 micras) al n° 10 (2000 micras). El tamaño de partícula preferido es del n° 140 (105 micras) al  
15 n° 20 (840 micras). De acuerdo con la naturaleza del vehículo, el ingrediente activo puede permanecer sobre la superficie del mismo o ser absorbido en su seno. Habitualmente, cuando el ingrediente activo permanece en la superficie del vehículo, se utiliza un agente ligante para retener al ingre  
20 diente activo sobre la superficie. El agente ligante debe unir el ingrediente activo a la superficie lo suficientemente bien para que no más del 10 % del ingrediente activo sea desprendido durante las operaciones normales de transporte y manipulación. Entre los agentes ligantes adecuados se  
25 encuentran los materiales que son por lo menos parcialmente so-

1        lubles en cualquier líquido utilizado en la manufactura  
de los gránulos y que se adhiera a la superficie granulada.  
Se prefieren los ligantes solubles en agua. Entre los li-  
5        gantes adecuados se encuentran, aunque sin limitarse a ellos,  
los polímeros solubles en agua como alcoholes polivinílicos  
de pesos moleculares comprendidos entre 20.000 y 150.000  
aproximadamente; las polivinilpirrolidonas de pesos mole-  
culares entre 20.000 y 100.000 aproximadamente y los poli-  
oxietilenos de pesos moleculares entre 100.000 y  $6 \times 10^6$   
10        aproximadamente. Otros ligantes adecuados son los ligninsulfato  
natos, almidones, azúcares y ciertos agentes tensoactivos  
citados en la obra de McCutcheon, "Detergents & Emulsifiers  
1975 Annual", MC. Publ. Corp., Ridgewood, New Jersey.

15        El ingrediente activo puede ser rociado en forma  
de solución en un disolvente adecuado, que puede ser o no  
separado de la formulación. Si el ingrediente activo es un  
líquido, puede ser rociado directamente sobre el vehículo  
o mezclado con él. Si es un sólido, puede ser fundido y  
aplicado directamente en forma líquida. Si se desean gránu-  
20        los de muy poca concentración, el ingrediente activo puede  
ser vaporizado sobre el vehículo. También pueden prepararse  
gránulos por técnicas de aglomeración. Por ejemplo, pueden  
mezclarse el ingrediente activo y un diluyente sólido fina-  
mente dividido y aglomerarse mediante técnicas conocidas ta-  
25        les como rociada con un líquido en un lecho fluidificado o

1 en un granulador de bandeja. El ingrediente activo y el  
diluyente también pueden mezclarse con otros ingredientes  
de la formulación y grancearse. La granza puede ser después  
aplastada hasta el tamaño de gránulo deseado. La granza pue-  
5 de prepararse por aglomeración. Véase J.E. Browning,  
"Agglomeration", Chemical Engineerig, 4 de Diciembre de 1967,  
págs. 147ff y "Perry's Chemical Engineer's Handbook", cuar-  
ta edición, McGraw-Hill, N.Y., 1963, págs. 8-59ff.

10 Para más información relativa a la formulación,  
véanse por ejemplo las siguientes referencias:

H.M. Loux, patente estadounidense 3.235.361, 15 de  
Febrero de 1966, columna 6 línea 16 a columna 7 lí-  
nea 19 y Ejemplos 10 a 41.

15 R.W. Luckenbaugh, patente estadounidense 3.309.192,  
14 de Marzo de 1967, columna 5 línea 43 a columna  
7 línea 62 y Ejemplos 8, 12, 15, 39, 41, 52, 53,  
58, 132, 138-140, 162-164, 166, 167, 169-182.

20 H. Gysin y E. Knüsli, patente estadounidense  
2.891.855, 23 de Junio de 1959, columna 3 línea 66  
a columna 5 línea 17 y Ejemplos 1-4.

G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John  
Wiley & Sons, Inc., New York, 1961, págs. 81-96.

25 J.D. Fryer y S.A. Evans, "Weed Control Handbook",  
quinta edición, Blackwell Scientific Publications,  
Oxford, 1968, págs. 101-103.

1

EJEMPLO 7Gránulos

3-Cloro-2-(4-clorofenil)-4,5,6,7-tetra-  
hidro-2H-indazol 10 %

5

Gránulos de atapulgita (bajos en materia  
volátil, 0,71-0,30 mm de diámetro, es  
decir, tamaños de tamices estadouniden  
ses 25-50) 90 %

El ingrediente activo se calienta a 90° aproxima-  
damente y se rocía sobre gránulos de atapulgita exentos de  
polvo y previamente calentados en un mezclador de doble co-  
no. Después los gránulos se dejan enfriar y se envasan.

10

EJEMPLO 8Solución

3-Cloro-2-(2,4-difluorfenil)-4,5,6,7-tetra-  
hidro-2H-indazol 20 %

15

Dimetilformamida 80 %

Los ingredientes se combinan y agitan para producir  
una solución que puede ser utilizada para aplicaciones a vo-  
lumen reducido.

EJEMPLO 9Granza extruída

20

3-Cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-  
tetrahidro-2H-indazol 1 %

Sulfato sódico anhidro 10 %

Ligninsulfonato cálcico crudo 5 %

Alquilnaftalensulfonato sódico 1 %

25

Polioxietileno (peso molecular promedio  
4 x 10<sup>6</sup>) 1 %

1 Bentonita cálcica/magnésica 82 %

Los ingredientes se mezclan, se muelen a martillos y después se humedecen con alrededor del 12 % de agua. La mezcla se extruye en forma de cilindros de unos 3 mm de diámetro que se cortan para producir granzas de unos 3 mm de longitud. Estas pueden ser utilizadas directamente después de secas o la granza seca puede ser machacada hasta que atraviese un tamiz del n° 20 de las normas de Estados Unidos (aperturas de 0,84 mm). Los gránulos retenidos en un tamiz del n° 40 (aperturas de 0,42 mm) pueden ser envasados para uso y los finos son reciclados. Todos los compuestos de esta invención pueden ser formulados de esta manera.

EJEMPLO 10

Concentrado emulsionable

15 3-Cloro-2-(4-clorofenil)-4,5,6,7-tetrahi  
dro-2H-indazol 25 %  
Mezcla de sulfonatos solubles en aceite y po  
lioxietilen-éteres 4 %  
Xileno 71 %

Los ingredientes se combinan y se agitan hasta que la disolución es completa. Se incluye un filtro de malla fina en la operación de embalado para asegurar la ausencia de cualquier material extraño no disuelto en el producto.

EJEMPLO 11

Suspensión acuosa

25 3-Cloro-2-(4-clorofenil)-4,5,6,7-tetrahidro-  
2H-indazol 50,0 %

1	Acido poliacrílico espesante	0,3 %
	Eter dodecilfenólico de polietilenglicol	0,5 %
	Fosfato disódico	1,0 %
	Fosfato monosódico	0,5 %
5	Alcohol polivinílico	1,0 %
	Pentaclorofenol	0,4 %
	Agua	46,3 %

Los ingredientes se muelen en un molino de arena para producir partículas, esencialmente todas ellas por debajo de 5 micras de diámetro.

EJEMPLO 12

Polvo mojable

	3-Cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol	50 %
15	Alquilnaftalensulfonato sódico	2 %
	Ligninsulfonato sódico	2 %
	Sílice amorfa sintética	3 %
	Caolinita	43 %

Los ingredientes se mezclan bien, se pasan por un molino neumático para producir un tamaño medio de partícula inferior a 15 micras, se vuelven a mezclar y se tamizan con un tamiz del n° 50 de las normas de Estados Unidos (aperturas de 0,3 mm) antes de embalarlos.

25

1

EJEMPLO 13

Concentrado de gran potencia

3-Cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-  
tetrahidro-2H-indazol 99 %

5

Eter trimetilnonílico de polietilenglicol 1 %

El agente tensoactivo se rocía sobre el ingredien-  
te activo en una mezcladora y la mezcla se tamiza por un  
tamiz del n° 40 de las normas de Estados Unidos (apertu-  
ras de 0,42 mm) antes de embalarlo. El concentrado puede  
ser formulado todavía más para uso en la práctica.

10

EJEMPLO 14

Gránulos de poca concentración

3-Cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-  
tetrahidro-2H-indazol 0,5 %

Polivinilpirrolidona 1 %

15

Gránulos de atapulgita (bajos en materia  
volátil; 0,59-0,25 mm, es decir, tamiz  
del n° 30-60 de Estados Unidos) 98,5 %

Se atomizan lentamente 40 g de una solución que  
contiene 2,5 % de 3-cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-  
tetrahidro-2H-indazol y 5 % de polivinilpirrolidona disuel-  
tos en alcohol metílico sobre un lecho fluidificado de grá-  
nulos de atapulgita (197 g). La fluidificación de los grá-  
nulos se prosigue después de completar la atomización y  
hasta que todo el alcohol metílico se ha evaporado de los  
gránulos. Estos últimos se envasan para ser utilizados.

25

---

1

EJEMPLO 15

Granza extruída

5

3-Cloro-2-(4-clorofenil)-2,4,5,6-tetra- hidrociclopentapirazol	25 %
Sulfato sódico anhidro	10 %
Ligninsulfonato cálcico crudo	5 %
Alquilnaftalensulfonato sódico	1 %
Bentonita cálcica/magnésica	59 %

10

Los ingredientes se mezclan, se muelen a martillos y se humedecen con alrededor de 10-12 % de agua. Después la mezcla se extruye en forma de cilindro de unos 3 mm de diámetro que se cortan hasta unos 3 mm de longitud. Esta granza puede ser utilizada directamente después de seca o la granza seca puede ser machacada hasta que atraviesa un tamiz del n° 20 de las normas de Estados Unidos (aperturas de 0,84 mm). La granza retenida en el tamiz del n° 50 (aperturas de 0,42 mm) puede ser envasada para uso y los finos reciclados.

15

EJEMPLO 16

Gránulos

20

3-Cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-2,4,5,6-tetra- hidrociclopentapirazol	2 %
Gránulos de atapulgita (baja en materia volátil; 0,71-0,30 mm, es decir, tamiz de 25-50 ma- llas)	98 %

25

El ingrediente activo se calienta a 110° aproximadamente y se rocía sobre los gránulos exentos de polvo

1 y previamente calentados en un mezclador de doble cono.  
Los gránulos se dejan enfriar y se envasan para uso.

EJEMPLO 17

Gránulos de baja concentración

5	3-Cloro-2-(4-clorofenil)-2,4,5,6-tetrahidrociclo- pentapirazol	0,2 %
	Sulfato sódico, anhidro	10 %
	Ligninsulfonato cálcico crudo	5 %
	Alquilnaftalensulfonato sódico	1 %
	Atapulgita finamente dividida	83,8 %

10

Los ingredientes se mezclan, se muelen a martillos y se introducen en un granulador de lecho fluidificado. Se aspira agua en el lecho fluidificado de polvo hasta que se forman pequeños gránulos. Entonces se interrumpe la aspiración de agua pero se prosigue la fluidificación para secar los gránulos formados. Los gránulos se sacan del granulador y se tamizan hasta que atraviesan un tamiz del n° 20 de las normas de Estados Unidos (aperturas de 0,84 mm). Los gránulos retenidos en un tamiz del n° 40 (aperturas de 0,42 mm) se envasan para uso. Los gránulos mayores de 0,84 mm se muelen y reciclan. Los finos menores de 0,42 mm también se reciclan.

15

20

EJEMPLO 18

Granza extruída

25	3-Cloro-2-(4-clorofenil)-4,5,6,7-tetrahidro- 2H-indazol	0,1 %
----	--	-------

1	Sulfato sódico anhidro	10 %
	Ligninsulfonato cálcico crudo	5 %
	Alquilnaftalensulfonato sódico	1 %
	Polioxietileno (peso molecular medio $4 \times 10^6$ )	1 %
5	Bentonita cálcica/magnésica	82,9 %

Los ingredientes se mezclan, se muelen a martillos y después se humedecen con alrededor del 12 % de agua. La mezcla húmeda se extruye en forma de cilindros de 1 mm de diámetro y unos 2 mm de longitud aproximadamente. Esta pequeña granza se seca y envasa. Se aplica directamente.

#### EJEMPLO 19

##### Gránulos de baja concentración

	3-Cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetra- hidro-2H-indazol	0,05 %
15	Dimetilformamida	5 %
	Gránulos de atapulgita (baja en material vo- látil; 0,59-0,25 mm, es decir tamaño de malla 30-60)	94,95

Se disuelven 0,1 g de 3-cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol en 9,9 g de dimetilformamida. Esta solución se atomiza muy lentamente sobre 190,1 g de un lecho rápidamente volteado de los gránulos de atapulgita. Una vez completada la aplicación del ingrediente activo, la formulación se mezcla durante algunos minutos más. La dimetilformamida no se separa de la formulación. Los gránulos se envasan para uso.

1

EJEMPLO 20Concentrado emulsionable

3-Cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol 20 %

5

Mezcla de sulfonatos soluble en aceite con polioxi-etilen-éteres 6 %

Disolvente hidrocarburo aromático con un punto de inflamación en vasija cerrada Tag entre 100 y 115°F (37,8 y 46,1°C) 74 %

10

Los ingredientes se combinan y agitan hasta que la disolución es completa. La solución se filtra por un filtro de malla fina antes de envasarla para separar cualquier materia extraña no disuelta.

EJEMPLO 21Gránulos de baja concentración

15

3-Cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol 0,1 %

Ligninsulfonato sódico 5 %

Gránulos de arena preformados con una distribución de tamaño de partícula desde el tamiz n° 140 (105 micras) al n° 50 (297 micras) 94,9 %

20

Se disuelven 0,5 g de 3-cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol y 25 g de ligninsulfonato sódico en 50 g de agua. Esta solución se rocía lentamente sobre un lecho volteado de los gránulos de arena (474,5 g). Una vez completada la rociada, los gránulos volteados se calientan para eliminar el agua. Los gránulos resultantes se envasan para uso.

25

Además de los ingredientes activos de esta inven-

1 ción, las composiciones pueden contener otros productos  
químicos agrícolas convencionales como fertilizantes, mo-  
dificadores del crecimiento de las plantas o herbicidas.

5 Por ejemplo, los compuestos de Fórmula I pueden  
ser combinados con los siguientes herbicidas:

- (1) 5-t-butil-3-(2,4-dicloro-5-isopropoxifenil)-1,3,4-oxa-  
diazol-2-ona
- (2) 6-metiltio-2,4-bis(etilamino)-s-triazina
- (3) 2,2-dióxido de 3-isopropil-(1H)-benzo-2,1,3-tiodiazin-  
10 4-ona
- (4) ácido 2,4-diclorofenoxiacético y ésteres y sales afines.

Combinaciones con herbicidas del trigo:

- (1) ácido 2,4-diclorofenoxiacético y ésteres y sales afines
- (2) di-isopropiltiocarbamato de S-(2,2,3-tricloroalilo)
- 15 (3) 2-{4-(2,4-diclorofenoxi(fenoxi))}propanoato de metilo
- (4) metilsulfato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-1H-pirazolio
- (5) 3-clorocarbanilato de 4-cloro-2-butinilo.

0 Los compuestos de Fórmula I también pueden combi-  
narse con otros herbicidas y son especialmente útiles en  
combinación con bromacil {3-(sec-butil)-5-bromo-6-metilura-  
cilo}, diuron {3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea}, 3-ci-  
clohexil-1-metil-6-dimetilamino-s-triazin-2,4(1H,3H)-dióna,  
paraquat {1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio}, t-butilcarbamato  
de m-(3,3-dimetilureido)fenilo, ácido 2-metil-4-clorofeno-  
xiacético, sus sales o ésteres, 4-amino-6-t-butil-3-metil-  
25

1       tio-as-triazin-5(4H)-ona, éteres aril-4-nitrofenílicos como  
2,4,6-triclorofenil-4-nitrofenil-éter y 2,4-diclorofenil-  
4-nitrofenil-éter, para controlar un amplio espectro de  
malas hierbas.

5               Los productos químicos agrícolas antes citados  
son ilustrativos de los compuestos que pueden mezclarse con  
los compuestos activos de esta invención y no se pretende  
que limiten la invención en modo alguno.

EJEMPLO 24

10               Para uso industrial, pueden prepararse gránulos  
a partir de:

3-Cloro-2-(4-clorofenil)-4,5,6,7-tetrahidro-       5 %  
2H-indazol

3-ciclohexil-1-metil-6-dimetilamino-s-triazin-       5 %  
2,4(1H,3H)-diona

15       gránulos de atapulgita del número 25-50 (baja  
en materia volátil, 0,71-0,30 mm de diáme-       90 %  
tro)

20               Los ingredientes activos se mezclan y después se  
calientan a 90° aproximadamente y se rocían sobre los grá-  
nulos exentos de polvo y previamente calentados en un mez-  
clador de doble cono. Después los gránulos tratados se de-  
jan enfriar y se envasan.

Utilidad

25               Los compuestos de Fórmula I son útiles para el  
control selectivo de pre-emergencia de la vegetación inde-  
seable, v.g. cerreig, en cultivos como arroz, en especial

1 en arrozales, trigo y cacahuet. Estos compuestos también  
son útiles para el control de post-emergencia de las ma-  
las hierbas en ciertos cultivos, por ejemplo arroz. Además,  
los compuestos de esta invención pueden utilizarse como  
5 tratamientos dirigidos para el control de pre- y post-  
emergencia de las malas hierbas en diversos cultivos como  
soja, cacahuet, algodón, habichuelas y arroz plantado en  
surcos.

Los compuestos de esta invención son útiles para  
10 controlar las malas hierbas en los cultivos transplantados  
como arroz, tabaco, tomates, coles, boniatos, lechuga,  
apio, pimientos y berenjenas. El tratamiento puede ser  
aplicado a la superficie del terreno antes del trasplante  
y el vegetal transplantedo al terreno tratado o puede ser  
15 incorporado al terreno antes del trasplante, plantando  
después el vegetal en el suelo tratado. También pueden  
ser aplicados después de que el cultivo ha sido transplan-  
tado, si se tiene cuidado de mantener el producto químico  
fuera del contacto con el follaje (Tabla IV).

20 La cantidad exacta de compuestos de Fórmula I a  
utilizar en cualquier situación dada variará con el resul-  
tado final particular deseado, con el uso implicado, con  
el cultivo y la especie de mala hierba y con el terreno  
utilizado, la formulación empleada, la forma de aplica-  
25 ción, las condiciones atmosféricas prevalentes, la densi-

1           dad del follaje y factores similares. Como hay tantas va-  
riables que desempeñan su papel, no es posible establecer  
una proporción de aplicación adecuada para todas las situa-  
ciones. En términos amplios, los compuestos de esta inven-  
5           ción se utilizan en proporciones de alrededor de 0,015 a  
15 kg/Ha, preferiblemente alrededor de 0,03 a 10 kg/Ha. Las  
proporciones más bajas dentro de estos límites se seleccio-  
nan en general para terrenos más ligeros, terrenos bajos  
en materia orgánica, para el control selectivo de malas  
10           hierbas en cultivos o en situaciones donde no es necesaria  
una persistencia máxima.

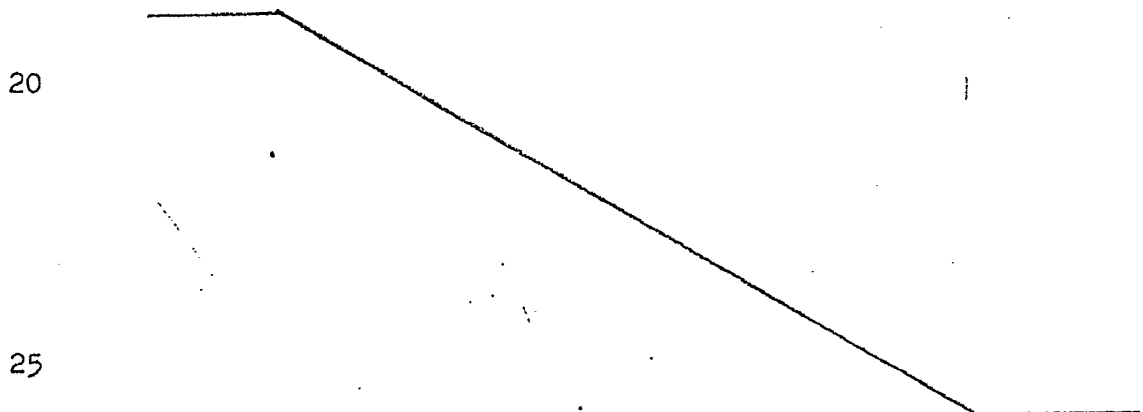
La actividad herbicida de los compuestos de esta  
invencción fué descubierta en ensayos en invernadero, como  
se explica a continuación:

15           Procedimiento de ensayo 1

En un medio de cultivo se sembraron semillas de  
garranchuelo (Digitaria sp.), carreig (Echinochloa crusgalli),  
avena loca (Avena fatua), casia (Cassia tora), ipomea (Ipomoea  
sp.), cadillo (Xanthium, sp.), sorgo, maíz, soja, arroz,  
20           trigo y tubérculos de juncia y se sometieron a un tratamien-  
to de pre-emergencia con los productos químicos disueltos  
en un disolvente no fitotóxico. Al mismo tiempo, se rocia-  
ron plantas de algodón con 5 hojas (incluidas los cotiledo-  
narias), frijol enano con la tercera hoja trifoliada exten-  
25           diéndose, garranchuelo con dos hojas, carreig con dos hojas,

1       avena loca con una hoja, casia con tres hojas, (incluidas las  
cotiledonarias), ipomea con 4 hojas (incluidas las cotile-  
donarias), cadillo con 4 hojas (incluidas las cotiledonarias),  
sorgo con 3 hojas, maíz con 3 hojas, soja con 2 hojas coti-  
5       ledonarias, arroz con 2 hojas, trigo con una hoja, y juncia  
con 3-5 hojas. Las plantas tratadas y los controles se mantu-  
vieron en un invernadero durante 16 días y después se compa-  
raron todas las especies con los controles y su respuesta  
al tratamiento fué clasificada visualmente.

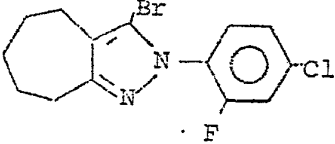
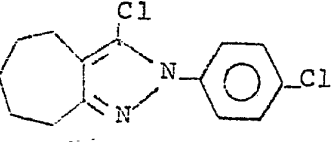
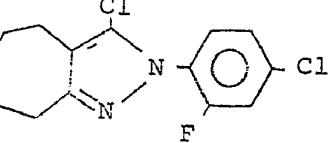
10       Las clasificaciones para los compuestos ensayados  
por este procedimiento se encuentran en la Tabla I. La res-  
puesta de la planta fué expresada en una escala comprendida  
entre 0 = ningún daño y 10 = destrucción total. Los símbolos  
utilizados tienen los siguientes significados: B = quemado,  
15       G = retraso del crecimiento, C = necrosis/clorosis, E = inhi-  
bición de la emergencia y H = efecto formativo; X = estimula-  
ción axilar.





1

TABLA I

Compuesto	Post-emergencia																
	Kg/ha	Frijol enano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cerreig	Carranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	Maíz
	2/5	9B	9B	7B	5B	5B	6B	5B	7B	9B	5B	9B	7B	7B	3B	1C	7H
	2	9B	7B	3B	5B	6B	3B	5B	6B	10B	2B	7B	4B	3B	2B	8L	2C
	2/5	3B	8B	5B	6B	7B	3B	4B	4B	7B	3B	10B	7B	5B	2B	1C	8H

10

15

-emergencia										Pre-emergencia									
Avena loca	Arroz	Cerreig	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	Maiz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cerreig	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia

5B 7B 9B 5B 9B 7B 7B 3B 1C 7H 1H 4C 2C 5C 9H 2C 1H 0 0 0 0

5B 6B 10B 2B 7B 4B 3B 2B 8L 2C 1H 2C 8C 7C 10C 2H 2G 9C 5G 0

4B 4B 7B 3B 10B 7B 5B 2B 1C 8H 2C 3C 6G 5C 0 0 - 0 0  
8H 6G

TABLE I (continuación)

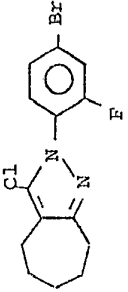
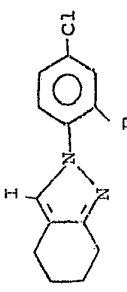
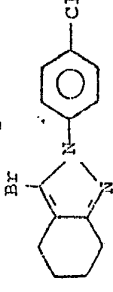
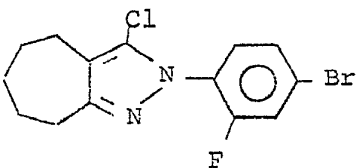
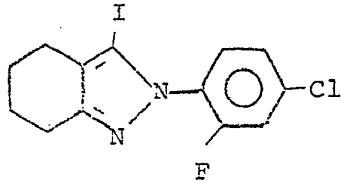
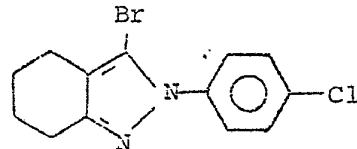
Compuesto	Post-emergencia												Pre-emergencia											
	Trifol enano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereales	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casta	Juncia	Arroz	Cereales	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casta	Juncia			
	2/5 10B 9B 5B 6B 4B 4B 4B 10B 4B 9B 8B 2B 1C	2C	1H 5C 5C 1C 10H 8H 0 9C 0 0 0	3H																				
	2/5 10B 9B 5B 6B 5B 2B 2B 2B 10B 6B 7B 7B 3B 2B 5H 6H	1C 2C	9C 1C 10C 6H 0 0 0 0																					
	2/5 9B 9B 4B 7B 5B 2B 2B 4B 9B 7B 10B 4B 3B 2B 2C 10H 5G 9C 10C 7C 10C 10E 0 1H 5H 1C																							

TABLE I (continuación)

Compuesto	Post-emergencia																
	Kg/Ha	Frijol enano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereig	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	Maíz
	2/5	10B	9B	5B	6B	6B	4B	4B	4B	10B	4B	9B	9B	8B	2B	1C	2C 3H
	2/5	10B	9B	5B	6B	5B	2B	2B	2B	10B	6B	7B	7B	3B	2B	5H	6H 1C 2C
	2/5	9B	9B	4B	7B	5B	2B	2B	4B	9B	7B	10B	4B	3B	2B	2C	10H

n)

Emergencia	Pre-emergencia
Cerreig	Cerreig
Garranchuelo	Garranchuelo
Iponea	Iponea
Cadillo	Cadillo
Casia	Casia
Juncia	Juncia
Sorgo	
Maiz	
Soja	
Trigo	
Avena loca	
Arroz	

2C  
 1B 10B 4B 9B 9B 8B 2B 1C 1H 5C 5C 1C 10H 8H 0 9C 0 0  
 3H

1C 2C  
 2B 10B 6B 7B 7B 3B 2B 5H 6H 1C 2C 9C 1C 10C 6H 0 0 0 0

4B 9B 7B 10B 4B 3B 2B 2C 10H 5G 9C 10C 7C 10C 10E 0 1H 5H 1C

TABLA I (continuación)

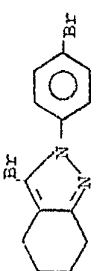
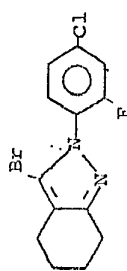
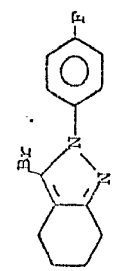
Concepto	Kg/ha	Post-emergencia												Pre-emergencia														
		Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereley	Garranchuelo	Ipomoea	Cadillo	Casta	Juncia	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereley	Garranchuelo	Ipomoea	Cadillo	Casta	Juncia		
	2 10B 9B 9B 9B 8B 8B 10B 10B 9B 10B 6B 6B 4B 2C 4C 1H 5X																											
	2 10B 10B 10B 5B 9B 8B 9B 9B 10B 10B 10B 10B 9B 5B 10C 10C 9H 10C 10C 9C 10E 10E 10C 10C 10C 2C																											
	2 9B 9B 6E 6B 6B 3B 4B 1B 9B 2B B 6B 2B 1B 6C 2C 6H																											

TABLA I (continuación)

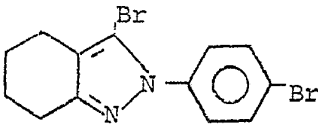
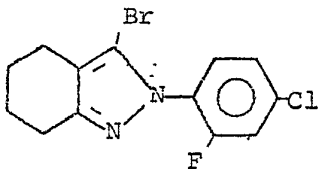
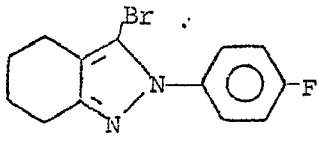
Concepto	Post-emergencia														Pre-em							
	Kg/ha	Frijol enano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cerreig	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca		
	2	10B	9B	9B	9B	9B	9B	8B	8B	10B	10B	9B	10B	6B	6B	4B	2C	4C	1H	9C	10C	
								5X													9H	5G
	2	10B	10B	10B	9B	9B	8B	9B	9B	10B	10B	10B	10B	9B	5B	10C	10C	9H	10C	10C		
	2	9B	9B	6E	6B	6B	3B	4B	1B	9B	2B	B	6B	2B	1B	6C		2C		2H	5C	
																						6H



TABLA I (continuación)

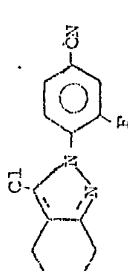
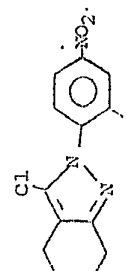
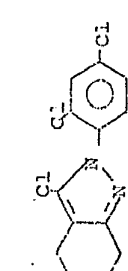
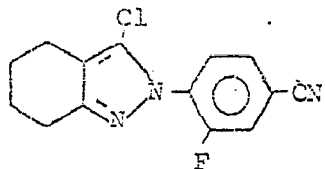
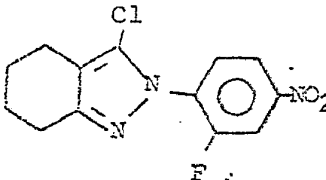
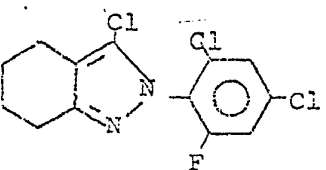
Concepto	Kj/Ma	Post-emergencia										Pre-emergencia																
		Ptíjol erano	Algodón	Gorgo	Matz	Sofa	Trigo	Avona loca	Aroz	Cereyig	Garranchuelo	Iponca	Cadillo	Casta	Jureta	Forgo	Matz	Sofa	Trigo	Avona loca	Aroz	Cereyig	Garranchuelo	Iponca	Cadillo	Casta	Uncia	
	2	10	10	8	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	8	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	7
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C
	2/5	8	8	2	7	4	2	2	2	2	2	6	8	10	6	3	2	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C
	2	10	9	3	7	6	2	5	2	10	5	10	5	10	5	2	2	10	10	0	3	7	3	10	10	0	0	0
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C

TABLA I (continuación)

Concepto	Post-emergencia														Pr						
	Kg/Ha	Frijol enano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Corroig	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casia		Juncia	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca
	2	10	10	8	10	10	10	10	10	10	10	10	10	8	10	10	10	9	1	1	
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	C	C
	2/5	10	9	10	10	9	8	9	9	10	9	10	10	9	4	10	10	10	9	1	1
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	C	C
	2/5	8	8	2	7	4	2	2	2	6	8	10	6	3	2	0	0	0	0	0	0
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B						
	2	10	9	3	7	6	2	5	2	10	5	10	5	2	2	10	10	0	3	0	0
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	H	C	C	C

Pre-emergencia

Juncia	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Correig	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia
--------	-------	------	------	-------	------------	-------	---------	--------------	--------	---------	-------	--------

0 8 101010 9 101010 10 1010 10 7  
 B C C C C C C C C C C C C

9 4 101010 9 10 910 10 1010 10 7  
 B B C C C C C C C C C C C

3 2 0 0 0 0 0 0 3 3 0 0 0 0  
 B B H G

2 2 1010 0 3 7 3 1010 0 0 0 0  
 B B E H C C C E E

Tabla I (continuación)

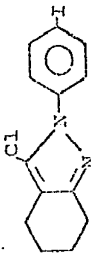
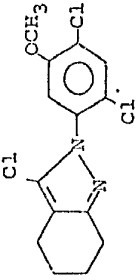
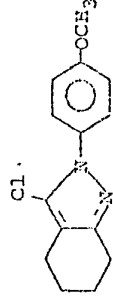
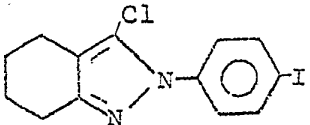
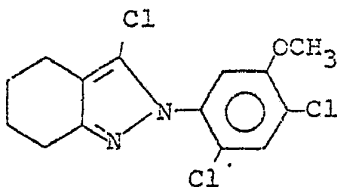
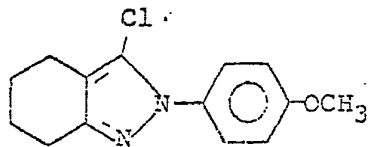
Concepto	Kg/ha	Post-emergencia												Pre-emergencia															
		Príjol grano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereales	Garranchuelo	Ipacana	Cadillo	Casta	Juncia	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereales	Garranchuelo	Ipacana	Cadillo	Casta	Juncia		
	2/5	9	10	6	8	5	3	3	5	9	7	10	5	3	2	7	2	2	1	7	7	5	9	5	0	2	-	0	
	2	10	10	9	9	9	7	9	9	10	10	10	7	10	5	9	9	5	9	5	9	10	9	10	10	5	7	2	0
	2	10	9	10	9	5	9	9	10	10	10	10	6	6	5	9	10	7	9	9	9	8	10	10	0	0	5	0	

TABLA I (continuación)

Concepto	Kg/ha	Post-emergencia														
		Frijol enano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cenroig	Carrachuelo	Ipecua	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo
	2/5	9	10	6	8	5	3	3	5	9	7	10	5	3	2	7
		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	G
	2	10	10	9	9	9	7	9	9	10	10	10	7	10	5	9
		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C
	2	10	9	10	9	5	9	9	10	10	10	10	6	6	5	9
		B	G	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C

ción)

Agencia													Pre-emergencia												
Arroz	Correig	Garranchuelo	Ipanza	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cerraig	Garranchuelo	Ipanza	Cadillo	Casia	Juncia							
5	9	7	10	5	3	2	7	2	1	7	7	5	9	5	0	2	1	0							
B	B	B	B	B	B	B	G	H	C	C	C	C	C	H	G	G	G	G							
9	10	10	10	7	10	5	9	9	5	9	10	9	10	10	5	7	2	0							
B	B	B	B	B	B	B	C	H	G	C	C	C	C	H	G	G	G	G							
10	10	10	10	6	6	5	9	10	7	9	9	8	10	10	0	0	5	0							
B	B	B	B	B	B	B	C	H	H	C	C	C	C	C	G	G	G	G							

TABLE I (continuación)

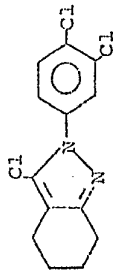
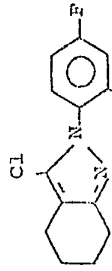
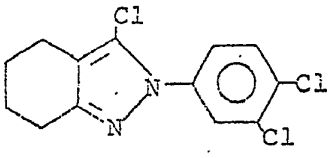
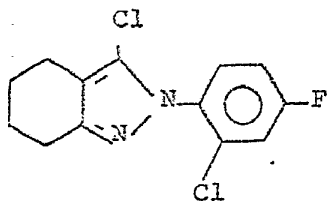
Concepto	Post-emergencia											Pre-emergencia															
	Piriyol mano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereals	Garranchuelo	Ipomoea	Cadillo	Casía	Juncía	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereals	Garranchuelo	Ipomoea	Cadillo	Casía	Juncía	
	2	3B	6	6	6	6	6	10	3B	10	6	3	3	0	1C	2	7	7	7	5	8	10	0	10	0	0	0
	B	7D	B	B	B	B	B	B	B	9H	B	B	B	B		G	C	C	C	C	C	C	C	E			
	2	9S	9	4	5	2	2	5	7	1B	9	5	2	1	9	2C	1	4	8	4	9	5	9	0	0	0	0
	BB		B	B	B	B	B	B	B	5G	B	B	B	B	C	7H	C	C	C	C	C	C	H	C			
	2/5	97	5	4	2	1	3	3	5	1	8	3	2	1	1C	1	1	1	1	2	2C	1	0	-	0	0	0
	BB		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	8H	2H	H	C	C	C	7H	C					

TABLA I (continuación)

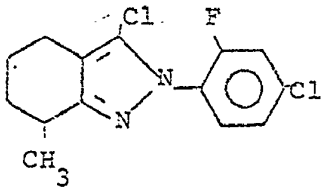
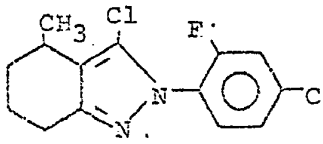
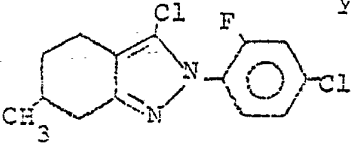
Concepto	Post-emergencia																
	Kg/ha	Frijol cnano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena leca	Arroz	Cenreig	Garrauchuelo	Iponca	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	
	2	9	8B	6	6	6	6	6	6	10	3B	10	6	3	3	0	1
		B		B	B	B	B	B	B	B		B	B	B	B		
			7D								9H						6
	2	9	9	9	4	5	2	2	5	7	1B	9	5	2	1	9	2
		B	B	B	B	B	B	B	B	B	5G	B	B	B	B	C	
	2/5	9	7	5	4	2	1	3	3	5	1	8	3	2	1		10
		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B		8H

Pre-emergencia

Comunidad	Garranchuelo	Iponxa	Cadillo	Casía	Juncia	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Correig	Garranchuelo	Iponxa	Cadillo	Casía	Juncia
0	3B	10	6	3	3	0	1C	2	7	7	5	8	10	0	10	0	0
B		B	B	B	B			G	C	C	C	C	C		E		
	9H						6H										
7	1B	9	5	2	1	9	2C	1	4	8	4	9	5	9	0	0	0
B		B	B	B	B	C		C	C	C	C	C	H	C			
	5G						7H										
5	1	8	3	2	1	1C	1C	1	1	1	2	2C	1	0	-	0	0
B	B	B	B	B	B	8H	2H	H	C	C	C	7H	C				



TABLA I (continuación)

Concepto	Post-emergencia																
	Kg/Ha	Frijol enano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereales	Garranchuelo	Ipomoea	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	Maíz
	2	10	9	10	9	8	8	9	9	10	10	10	7	6	3	9	10
		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C
	2/5	9	9	6	3	3	3	6	4	10	9	10	6	4	1	9	9
		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	C
	2	10	10	10	10	9	9	9	10	10	10	10	9	10	5	9	9
		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	H	C
	2/5	10	9	9	9	8	6	9	9	10		5B	5	10	6	5	10
		B	B	B	B	B	B	B	B	B		8H	B	B	B	B	7C

via Pre-emergencia

	Garranchuelo	Iponea	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cenreig	Garranchuelo	Iponea	Cadillo	Casia	Juncia
--	--------------	--------	---------	-------	--------	-------	------	------	-------	------------	-------	---------	--------------	--------	---------	-------	--------

10 10 7 6 3 9 10 10 9 10 8 10 9 9 0 0 1

B B B B B C C C C C C C C C 0 0 C

9 10 6 4 1 9 9 9 7 9 7 10 2 10 0 0 0

B B B B B C C C C C C C G C

10 10 9 10 5 9 9 9 9 9 9 10 10 10 9 8 2

B B B B B H C H C C C C E C C C C

5B 1C 3C

5 10 6 5 9 7 9 8 10 6 10 8 2 2

B B B B C C C C C C C C G G C

8H 7C 9H

Tabla I (continuación)

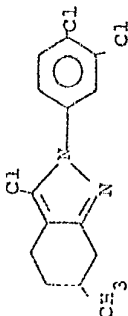
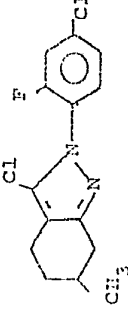
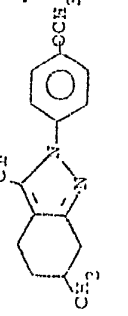
Concepto	Kg/ha	Post-emergencia												Pre-emergencia														
		Ptífol crano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereales	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casía	Juncia	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereales	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casía	Juncia	
	2	3	3	5	5	5	4	5	5	8	3	3	2	1	1	1	2	0	5	7	2	2	8	0	0	0	0	0
	2/5	9	7	2	3	3	2	2	3	5	2	2	9	4	2	1	1	2	6	7	2	9	2	2	0	0	0	0
	2/5	7	7	3	2	1	2	2	3	7	2	2	8	3	3	0	0	1	2	1	0	8	2	0	0	2	0	0

TABLA I (continuación)

Post-emergencia

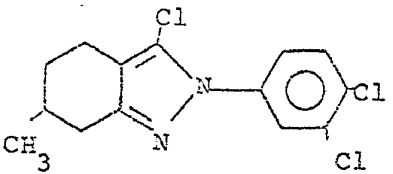
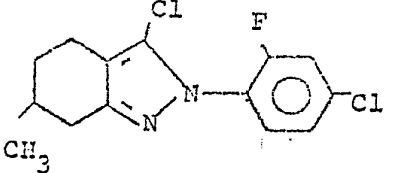
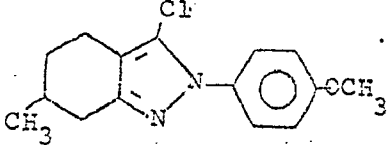
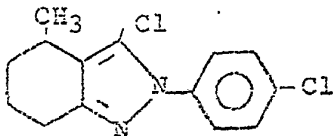
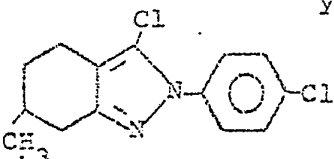
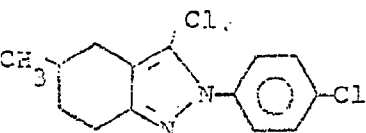
Concepto	Kg/Ha	Frijol cruano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avana loca	Arroz	Cerreig	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia
	2	9 B	8 B	5 B	5 B	3 B	4 B	6 B	5 B	8 B	3 B	9 B	2 B	1 B	1 B
	2/5	9 B	7 B	2 B	3 B	3 B	2 B	2 B	3 B	5 B	2 B	9 B	4 B	2 B	1 G
	2/5	7 B	7 B	3 B	2 B	1 B	2 B	2 B	3 B	7 B	2 B	8 B	3 B	3 B	0 B





TABLA I (continuación)

Concepto	Post-emergencia																	
	Kg/Ha	Prijol oxano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereife	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo		
 <p style="text-align: center;">Y</p>	2	10	9	10													1C	
		B	B	B														7H
					3B	8B	7	8	8	10	3	10	5	6	2			
					5H	5X	B	B	B	B	B	B	B	B	B			
	2/5	9	8	9	6	4	6	6	5	8	2	10	4	2	1	3		
		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	
	2/5	9	10	2	2	3	1	1	3	8	1	9	4	5	1	1		
		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	

16n)

encia	Pre-emergencia														
Garranchuelo															
Ipomea															
Cadillo															
Casia															
Juncia															
Sorgo															
Maíz															
Soja															
trigo															
Avena loca															
Arroz															
Cerreig															
Garranchuelo															
Ipomea															
Cadillo															
Casia															
Juncia															

03 10 5 6 2 1C  
 BB B B B B  
 7H  
 97 5 5 8 9 1 5 0 0 0  
 CH C C C C C G

82 10 4 2 13 73 5 8 4 8 0 1 1 0 0  
 BB B B B C CG C C C C H H

81 9 4 5 11 1C 4 4 7 3 1G 1C 0 0 0 0  
 BB B B B C G C C C 7H 6H  
 7G

TABLE I (continuación)

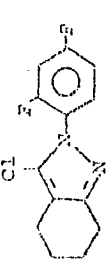
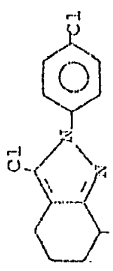
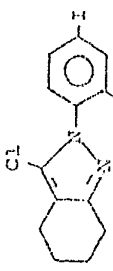
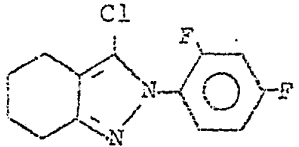
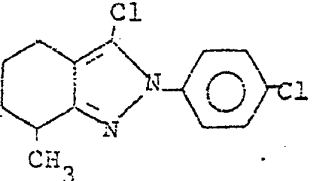
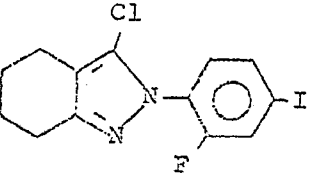
Concepto	Kg/in	Pritol grano	Algodón	Post-emergencia										Pre-emergencia														
				Sorgo	Matz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cerealy	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casta	Juncia	Sorgo	Matz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cerealy	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casta	Juncia	
	2/5	9	8	7	6	7	4	3	4	7	7	7	9	5	3	1	3C	2C	3	3C	9	6	10	1C	2	1	3	0
	2	7	4	5	10	2	2	2	-	9	4B	10	4	3	3	1	5C		3	7	9	2	10	1C	5	2		0
	2/5	8	2	6	4	2	1	2	1	2	6	1	10	2	10	1	1	0	1	0	1	0	2C	3	0	0	0	0
	2/5	10	9	8	8	2	5	9	10	4	4B	10	5	3	2	3	10	6	8	9	3	10	9	2	5	0	0	0

TABLA I (continuación)

Post-emergencia

Concepto	Kg/Ha	Arroz	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereales	Garranchuelo	Ipanca	Cadillo	Casla	Juncia	Sorgo
	2/5	9 B	8 B	7 B	6 B	7 B	4 B	3 B	4 B	7 B	7 B	9 B	5 B	3 B	1 B	3C 8H
	2	7 B	9B 9D 7B	4 B	5 B	10 B	2 B	2 B	- B	9 B	4B 6H	10 B	4 B	3 B	3 B	1 C
	2/5	8 B	9 B	8 B	4B 9H	6 B	4 B	2 B	1 B	2 B	6 B	1 B	10 B	2 B	10 B	1 C

ntinuación)

st-emergencia

Pre-emergencia

	Avena loca	Arroz	Cerreig	Garranchuelo	Iponca	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cerreig	Garranchuelo	Iponea	Cadillo	Casia	Juncia
4	3	4	7	7	9	5	3	1	3C	2C	3	3C	9	6	10	1C	2	1	3	0
B	B	B	B	B	B	B	B	B	8H	7G	H	7H	C	C	C	5G	H	H	G	
2	2	-	9	4B	10	4	3	3	1	5C	3	7	9	2	10	1C	5	2		1C
B	B		B	6H	B	B	B	B	C	8H	G	C	C	C	C	9H	G	H		3G
2	1	2	6	1	10	2	10	1	0	1	0	1	0		2C	3	0	0	0	0
B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	C		9G	H				
2	5	9	10	4	10	6	3	2	3	10	6	8	9	3	10	9	2	5	0	0
B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	H	H	C	C	C	C	C	G	G		

Tabla I (continuación)

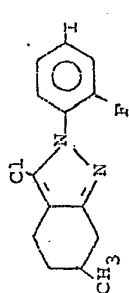
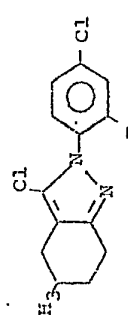
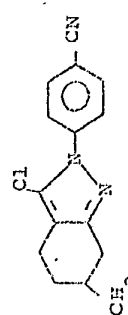
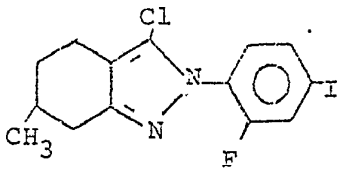
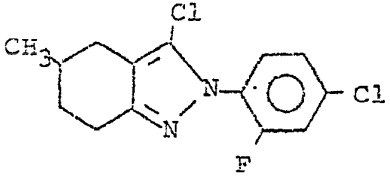
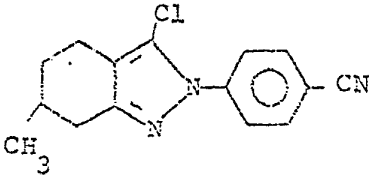
Concepto	Post-emergencia										Pre-emergencia															
	Arizol enano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereals	Garranchuelo	Ipanea	Cadillo	Casta	Juncia	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereals	Garranchuelo	Ipanea	Cadillo	Casta	Juncia
	2/5	10	8	2	2C	2H	9	3	9	6B	10	6	6	3	2	2C	2	2H	9	3	9	1C	10	0	0	0
	2/5	9	10	9	5	6	2	2	8	5B	10	7	9	2	9	1C	3	1C2C2C	9	1C	8	5	5	0	0	0
	2/5	7	9	3	4	4	2	2	6	1B	10	2	1	1	2	2C	0	2C	9	3	3C	5	5	0	1	0

TABLA I (continuación)

Post-emergencia

Concepto	Kg/ha	Frijol enano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereig	Garranchuclo	Ipxmea	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	Maíz
	2/5	10 B	8 B	2 G	2C 6H	2 G	2H 5C	9 C	3 C	9 C	6B 1C	10 B	6 B	6 B	3 B	2 G	2C 6H
	2/5	9 B	10 B	9 B	5 B	6 B	2 B	2 B	8 B	9 B	5B 9H	10 B	7 B	9 B	2 B	9 C	1C 9H
	2/5	7 B	9 B	3 B	4 B	4 B	2 B	2 B	6 B	9 B	1B 5C	10 B	2 B	1 B	1 B	2 C	2C 9H

ción)

cia Pre-emergencia

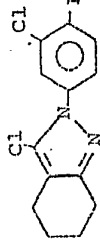
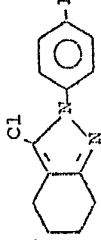
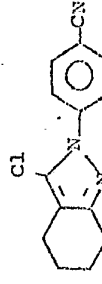
Cerreig	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cerreig	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia
---------	--------------	--------	---------	-------	--------	-------	------	------	-------	------------	-------	---------	--------------	--------	---------	-------	--------

9	6B	.				2C		2H				1C					
C	B	B	B	B	B	G		G		C	C	C		10	0	0	0
	1C					6H			5C			5G		C			

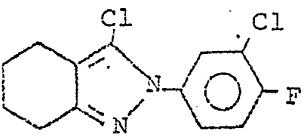
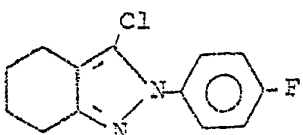
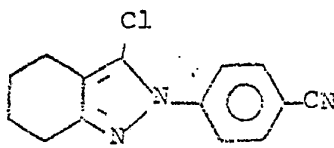
9	5B					1C		1C2C2C		1C				8	5	5	0
B	B	B	B	B	C		3				C			G	G	G	
	9H					9H		7G8G5G		6G							

9	1B					2C		2C		3C				5	5	0	1	0
3	B	B	B	B	C		0		9	3			5	G		C		
	5G					9H		5G	C	C	8H	G		G				

Tabla I (continuación)

Concepto	Post-emergencia													Pre-emergencia													
	Ptífol gano	Algodón	Sorgo	Matz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereals	Garranchuelo	Ipomca	Cadillo	Casta	Juncia	Sorgo	Matz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereals	Garranchuelo	Ipomca	Cadillo	Casta	Juncia	
	2/5	9	7	5	6	5	2	2	6	8	6	10	3	2	0	0	2	0	1	1	0	2	3	0	0	0	0
	2/5	8	9	6	4	5	2	2	4	9	10	10	4	1	1	1	1	1	1	5	9	7	1	1	1	1	0
	2/5	10	10	7	7	8	6	7	9	10	9	6	7	5	5	2	9	9	8	10	9	10	2	0	4	6	6

FABLA I (continuación)

Concepto	Post-emergencia												
	Kg/ha	Frijol enano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Correig	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo
	2/5	9	7	5	6	5	2	2	6	8	6	10	3
		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	2/5	8	9	6	4	5	2	2	4	9	10	10	4
		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	2/5	10	10	7	7	8	6	7	9	10	9	6	7
		B	B	B	B	B	B	B	C	B	B	B	B

continuación)

Post-emergencia

Pre-emergencia

Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereig	Garranchuelo	Iponca	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	Maiz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereig	Garranchuelo	Iponca	Cadillo	Casia	Juncia
5	2	2	6	8	6	10	3	2	0	0	2	0	1	1	0	2	3	0	0	0	0
B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	H		C	C		G	G				

5	2	2	4	9	10	10	4	1	1	1	1C	1C	1	1	5	9	7	1	1	1	0
B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C		C	C	C	C	G	H	H	H	
											5G	4G									

3	6	7	9	10	9	6	7	5	5	2G	9	9	8	10	9	10	2	0	4	6	6
B	B	B	C	B	B	B	B	B	B	1C	H	H	C	C	C	C	G		G	G	C



TABLA I (continuación)

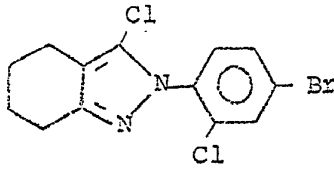
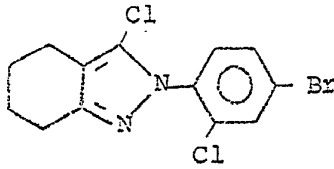
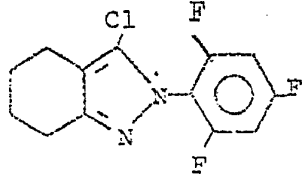
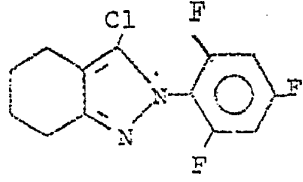
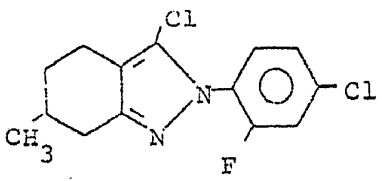
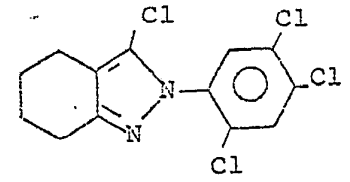
Concepto	Post-emergencia														
	Kg/Ha	Frijol enano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereales	Garrachuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia
	2	9	10	10	7	7	5	7	9	10	10	10	5	8	2
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	2/5	9	9	8	3		2	4	7	9	10	9	5	8	1
	B	B	B	B		5B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
															5X
	2	9	10	9	7	9	9	3	7	8	9	10	6	10	3
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	2/5	7	9	3	4		2	3	4	4	4	9	4	5	1
	B	B	B	B		8B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
															5X





TABLA I (continuación)

Concepto	Post-emergencia											
	Kg/Ha	Frijol enano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Correig	Carrachuelo	Ipomea
	2/5	10	9	5		5B	9	6	8	5	9	8 10
		B	B	B			B	B	B	B	B	B E
						9H						
	2/5	9	8	5	6	4	1	2	5	9	7	
		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	

Continuación)

Post-emergencia										Pre-emergencia										
Trigo	Avena loca	Arroz	Correig	Garranchuelo	Iponea	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Correig	Garranchuelo	Iponea	Cadillo	Casia	Juncia

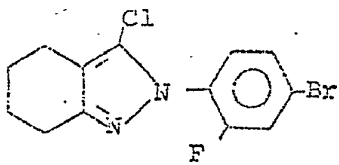
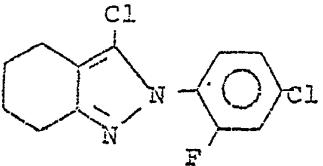
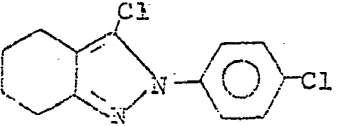
6	8	5	9	8	10	9	6	3				5	6	5	8	5	10			
B	B	B	B	B	B	B	B	B				C	C	C	C	H	F			
									1C	2C	1C						8H			5G

1	2	5	9	7	6	4	2	1				6	6	7	2	9	8	2	2	7	1
B	B	B	B	B	B	B	B	B				H	C	C	C	C	H	G	G	G	C
									1C	2C											
									6G	7H											

TABLE I (continuación)

Concepto	Post-emergencia													Pre-emergencia														
	Ptj/ha	Algodón	Sorgo	Maltz	Soja	Trigo	Avena local	Aroz	Cereales	Garranchuelo	Ipanema	Cadillo	Casía	Juncia	Sorgo	Maltz	Soja	Trigo	Avena local	Aroz	Cereales	Garranchuelo	Ipanema	Cadillo	Casía	Juncia		
	2	10	10	9	9	8	10	10	10	10	10	10	10	5	10	10	9	9	10	9	10	10	5	10	10	5	10	5
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	C	C	C	E	E	E	E	E	C	C
	2	10	10	10	10	9	10	9	10	10	10	10	10	6	5	10	10	10	10	10	10	10	8	10	10	10	10	10
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	2	9	9	9	8	8	10	9	10	9	10	9	10	7	6	4	5	10	9	10	10	9	10	10	4	8	10	5
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C

TABLA I (continuación)

Concepto	Post-emergencia													
	Kg/Ha.	Frijol enano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Centeno	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casía
	2	10	10	9	9	9	8	10	10	10	10	10	10	10
		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	2/510		9	9	9		6	9	9	10	9	10	10	9
		B	B	B	B		B	B	B	B	B	B	B	B
						8B								
						5X								
	2	10	10	10	10	9	9	10	9	10	10	10	10	6
		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	2	9	9	10	9	8	8	10	9	10	9	10	7	6
		B	B	B	B	B	B	B	G	B	B	B	B	B

continuación)

Emergencia										Pre-emergencia									
Avena loca	Arroz	Cenroig	Garranchuelo	Iponea	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cenroig	Garranchuelo	Iponea	Cadillo	Casia	Juncia
10	10	10	10	10	10	10	5	10	10	9	9	10	9	10	10	5	10	10	5
B	B	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	C	C	E	E	C	E	E	C
										1C									
9	9	10	9	10	10	9	2	10	9		9	10	8	10	10	1	10	10	1
B	B	B	B	B	B	B	B	C	C		C	C	C	E	E	C	C	C	C
										9H									
																			4C
10	9	10	10	10	10	6	5	10	10	10	10	10	9	10	10	8	10	10	
B	B	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	C	C	C	C	G	C	C	
																			6G
10	9	10	9	10	7	6	4	5	10	9	10	10	9	10	10	4	8	10	5
B	G	B	B	B	B	B	B	C	C	H	C	C	C	E	E	G	C	C	C

Tabla I (continuación)

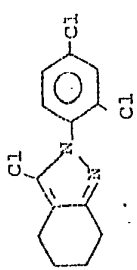
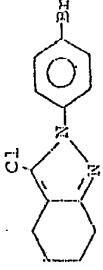
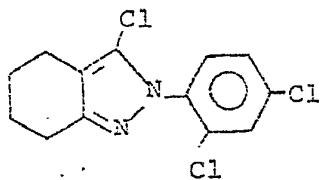
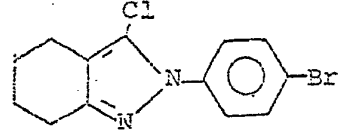
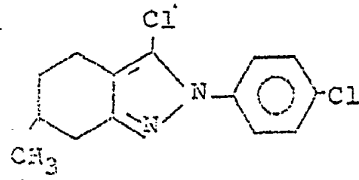
Concepto	Post-emergencia													Pre-emergencia												
	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereales	Garranchuelo	Iponca	Cadillo	Casta	Juncia	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereales	Garranchuelo	Iponca	Cadillo	Casta	avena	
 0	2	9	8	8	7	3	4	5	10	8	10	4	3	1	7	2	0	2	1	4	9	3	0	0	1	0
	2	10	8	7	10	7	7	8	10	10	9	10	6	2	3	6	10	1	9	10	8	10	10	3	9	10
 .5	2	10	10	10	10	9	8	8	10	8	10	7	7	6	6	10	6	10	9	5	10	10	6	0	2	0
	2	10	10	10	10	9	8	8	10	8	10	7	7	6	6	10	6	10	9	5	10	10	6	0	2	0

TABLA I (continuación)

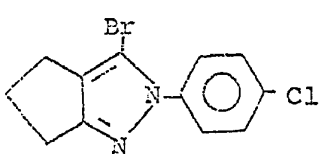
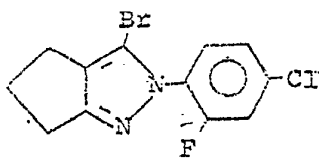
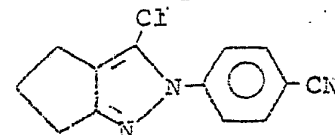
Concepto	Post-emergencia													
	Kg/ha	Frijol, canano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avana loca	Arroz	Cerveig	Garranchuelo			
0			2	9	8	9	8	7	3	4	5	10	8	1
			B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
			2	10	8	7	10	7	7	8	10	10	9	:
			B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
.5			2	10	10	10	10	9	8	8	8	10	8	:
			B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B

continuación)

Post-emergencia											Pre-emergencia																																			
Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereig	Garranchuelo	Iponea	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	Maiz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereig	Garranchuelo	Iponea	Cadillo	Casia	Juncia																									
3	7	3	4	5	10	8	10	4	3	1	7	2	0	2	1	4	9	3	0	0	1	0	3	7	3	4	5	10	8	10	4	3	1	7	2	0	2	1	4	9	3	0	0	1	0	
B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B	C	C		C	C	C	C	C			C	C	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B	C	C		C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
0	7	7	8	10	10	9	10	6	2	3	6	10	1	9	10	8	10	10	3	9	10	2	0	7	7	8	10	10	9	10	6	2	3	6	10	1	9	10	8	10	10	3	9	10	2	
B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	C	C	C	C	G	C	C	C	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	C	C	C	G	C	C	C	C	C
0	9	8	8	8	10	8	10	7	7	6	6	10	6	10	9	5	10	10	6	0	2	0	0	9	8	8	8	10	8	10	7	7	6	6	10	6	10	9	5	10	10	6	0	2	0	
B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	C	G	C	C	C	C	C	G		C		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	C	G	C	C	C	C	G		C			



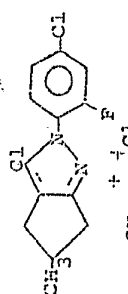
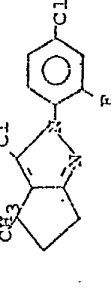
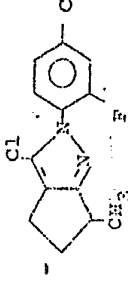
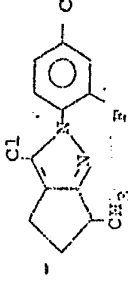
TABLE I (continuación)

Concepto	Post-emergencia											
	Kg/ha	Frijol enano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereales	Garranchuelo	Ipomea
	2/5	8	10	5	4	3	2	2	3	8	7	8
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	2/5	10	9	7	6	6	2	2	7	9	9	10
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	2	9	9	9	7	9	4	10	9	10	9	9
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	2/5	9	9	7	6	8	2	7	8	9	5	9
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B

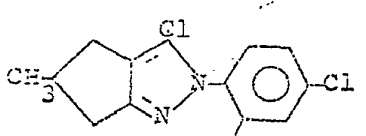
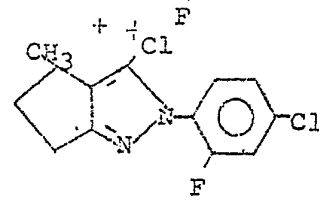
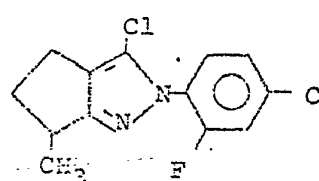
continuación)

urgencia										Pre-emergencia										
Trigo	Avena loca	Arroz	Correig	Garranchuclo	Ipcmea	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	Maiz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Correig	Garranchuclo	Ipcmea	Cadillo	Casia	Juncia
2	2	3	8	7	8	2	2	1	0	0	0	1	1	1	1	4	0	-	0	0
B	B	B	B	B	B	B	B	B				C	C	C	C	G				
2	2	7	9	9	10	6	2	2	9	1C	8	1C	1C	7	10	10	0	-	-	0
B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	8H	H	6H	7H	C	C	C				
4	10	9	10	9	9	10	10	4	9	10	9	9	10	9	10	1C	4	0	1	3
B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	C	H	C	C	C	C		G		C	C
2	7	8	9	5	9	7	2	2	1C	2C	5	5	9	7	10	1C	2	0	-	0
B	B	B	B	B	B	B	B	B	6G	9H	G	C	C	C	C	9H	G			

TABLA I (continuación)

Concepto	Kg/ha	Post-emergencia												Pre-emergencia															
		Trijol enano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereals	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casta	Jurca	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereals	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casta	Jurca		
 <chem>Cc1c(Cl)c2c(Cl)cc(Cl)cc2n1</chem>	9	9	8	6	9B	3	7	7	9	6	9	5	5	3	IC 2C			9	6	8	6	9	8	3	0	0	0	0	0
	 <chem>Cc1c(Cl)c2c(F)cc(Cl)cc2n1</chem>	9	B	B	B	SX	B	B	B	B	B	B	B	B	B	7G.8G			H	C	C	C	C	C	G	0	0	0	0
 <chem>Cc1c(Cl)c2c(F)cc(Cl)cc2n1</chem>	6	3	2	2	5	2	2	3	7	5	2	2	1	1	103			0	1	4	0	3	0	0	0	0	0	0	0
	 <chem>Cc1c(Cl)c2c(Cl)cc(Cl)cc2n1</chem>	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B				H	G	H	G	H	G	0	0	0	0	0

HABLA I (continuación)

Concepto	Kg/ha	Post-emergencia																
		Frijol enano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Coqueig	Garrapichuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	Maíz	Soja
	2/5	9	9	8	6	95	3	7	7	9	6	9	5	5	3	10	20	
		B	B	B	B	5X	B	B	B	B	B	B	B	B	B	7G	8G	
																		
	2/5	3	6	3	2	5	2	2	3	7	5	2	2	1	1	0	3	
		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B		G	

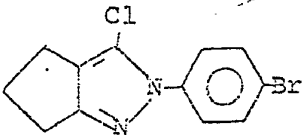
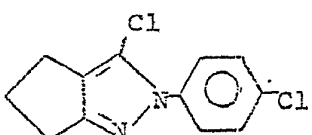
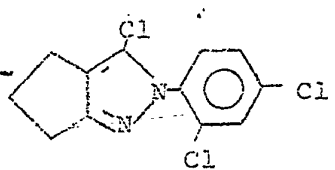
(continuación)

Pre-emergencia

Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	Maiz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Carreig	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia
9	5	5	3	1C	2C	9	6	6	6	9	8	3	0	0	0
B	B	B	B	7G	8G	H	C	C	C	C	G	G			
5	2	2	1	1	0	3	0	1	4	0	3	0	0	0	0
3	B	B	B	B	G			H	G	H					



TABLE I (continuación)

Concepto	Post-emergencia														
	Kg/ha	Frijol enano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Carreig	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia
	2	10	10	9	9	9	6	9	8	10	10	10	5	7	3
		B	B	B	H	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	2/5	9	8B	7	2H	6	4	4	6	8	1B	9	5	2	2
		B		B		B	B	B	B	B		B	B	B	B
			8D		7B						9H				
	2/5	8	9	5	5	10	3	3	5	7	1B	10	5	6	1
		B	B	B	B	B	B	B	B	B		B	B	B	B
											5G				

(continuación)

Emergencia										Pre-emergencia									
Arroz	Cerreig	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia	Sergo	Maiz	Soja	Trigo	Avena. loca	Arroz	Cerreig	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia	
8	10	10	10	5	7	3	10		2C										
B	B	B	B	B	B	B	C			6	9	10	8	10	10	1	0	5	1
								9H		G	C	C	C	C	H		C		C
6	8	1B	9	5	2	2			1C	1C									
B	B		B	B	B	B			1	9	9	9	10	9	0	2	3	1	
									H	C	C	C	C	H		G	G	C	
		9H					5G	8H											
5	7	1B	10	5	6	1	3		1	1C	1C	5	9	6	0	0	0	0	
B	B		B	B	B	B	H		C			C	C	G					
		5G					6G			5G	6G								

TABLA I (continuación)

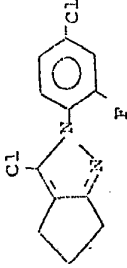
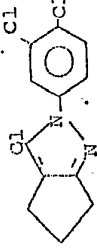
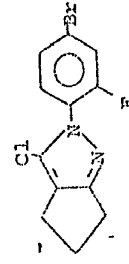
Concepto	Post-emergencia												Pre-emergencia														
	Ptjol gramo	Algodón	Sorjo	Matz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereig	Garranchuelo	Iponca	Cadillo	Casta	Juncia	Sorjo	Matz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereig	Garranchuelo	Iponca	Cadillo	Casta	Juncia	
	2/5	9	9	10	8	8	4	7	8	10	9	10	5	5	0	2	1	1	9	9	1	10	10	3	3	5	0
	2/5	8	5	5	6	5	1	1	5	5	3	8	2	2	0	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	0
	2	10	10	9	10	9	8	9	9	10	10	10	9	10	4	10	10	1	10	10	9	10	10	3	10	1	1

TABLE I (continuación)

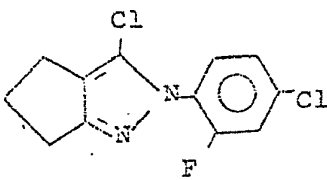
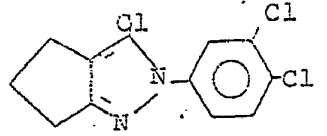
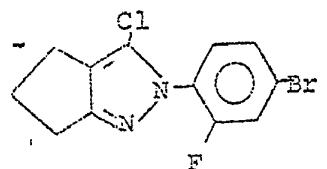
Concepto	Post-emergencia														
	Kg/Ha	Frijol cnano	Algodón	Sonjo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cercosía	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia
	2/5	9	9	10	8	8	4	7	8	10	9	10	5	5	0
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	9
	2/5	8	5	5	6	5	1	1	5	5	3	8	2	2	0
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	0
	2	10	10	9	10	9	8	9	9	10	10	10	9	10	4
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	1



Tabla I (continuación)

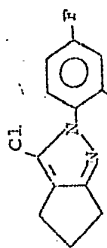
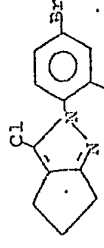
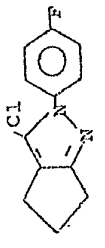
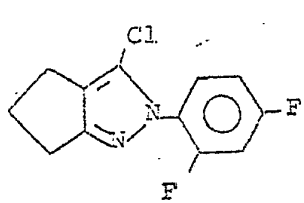
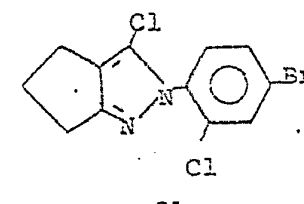
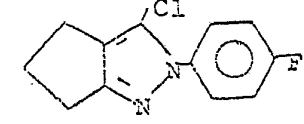


Concepto	Post-emergencia												Pre-emergencia															
	Frijol erano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cerealy	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casta	Juncia	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cerealy	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casta	Juncia		
	2 B	9 B	10 B	7 B	5 B	6 B	1 B	2 B	4 B	4 B	4 B	4 B	6 B	3 B	1 B	1 B	1 B	9 C	1C	2C	2C	1C	3C	3	2	0	-	0
	2/5 B	3 B	9 B	2 B	4 B	5 B	1 B	1 B	3 B	3 B	3 B	4 B	2 B	2 B	1 B	0 C	1 C	1C	1C	1	1	1C	1C	2	0	0	0	0
	2 B	9 B	9 B	5 B	3 B	4 B	1 B	3 B	5 B	9 B	2B	10 B	3 B	7 B	1 B	3 B	1C	5 HC	5 HC	3	10	3	10	10	1	0	1	0
	2/5 B	5 B	9 B	4 B	3 B	3 B	2 B	1 B	3 B	7 B	3	9	2	5	1	3	1C	0	3	2	1	3C	9	0	-	0	0	
	2 B	8 B	8 B	7 B	3 B	8 B	5 B	6 B	7 B	8 B	7	5	2	1	1	9	1C	2	4	9	4	8	1	1	0	10	0	
	2/5 B	4 B	5 B	4 B	3 B	3 B	2 B	3 B	3 B	2	2	2	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

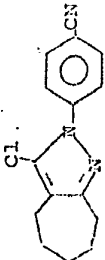
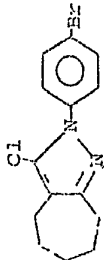
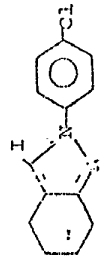
TABLA I (continuación)

Concepto	Post-emergencia															
	Kg/Ha	Frijol chano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereales	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casía	Juncía	Coronilla
	2	9	10	7	5	6	1	2	4	4	4	6	3	1	1	1
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	2	9	9	5	3	4	1	3	5	9	2B	10	3	7	1	3
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	2/5	5	9	4	3	3	2	1	3	7	3	9	2	3	1	3
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	2	8	8	7	6	8	5	6	7	8	7	5	2	1	1	9
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	2/5	4	5	4	3	-	2	3	3	2	2	2	1	1	1	0
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B

continuación)

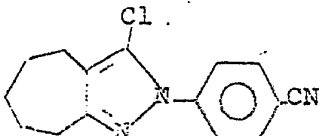
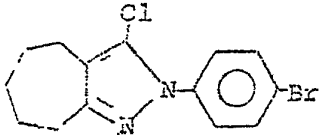
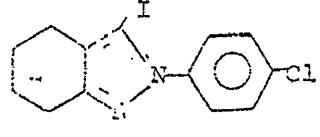
Ejemplar		Pre-emergencia															
Cerreig	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casía	Jurcia	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cerreig	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casía	Jurcia
4	4	6	3	1	1	9	1C	2	2C	2C	1C	3C	3	2	0	-	0
B	B	B	B	B	B	C	7H	H	6H	8H	6G	9H	G	G			
3	3	4	2	1	0	1	1C	0	1C	1	1	1C	2	0	0	0	0
B	B	B	B	B	B	C	5H		2H	C	C	5H	G				
9	2B	10	3	7	13	1C		5	5	1C	3	10	10	1	0	1	0
B		B	B	B	BC	5H		HC			C	C	C	C	C	C	
	6H								4H			3C					
7	3	9	2	5	13	1C		0	3	2	1		9	0	-	0	0
B	B	B	B	B	BC	3G		C	C	C	C	9H	H				
7	8	5	2	1	19	1C		2	4	9	4	8	1	1	0	10	0
B	B	B	B	B	BC	3G		G	C	C	C	C	H	C	C	C	
2	2	2	1	1	1	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B	B	B	B	B	B												

TABLA I (continuación)

Concepto	Post-emergencia													Pre-emergencia													
	Frijol grano	Algodón	Sorgo	Milza	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cerealy	Garranchuelo	Ipomca	Cadillo	Casía	Juncia	Sorgo	Milza	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cerealy	Garranchuelo	Ipomca	Cadillo	Casía	Juncia	
	5	8	8	3	5	6	1	1	4	5	2	1	3	3	1	0	1	0	1	0	1	5	0	0	0	0	0
	5	8	8	3	5	6	1	1	4	5	2	1	3	3	1	0	1	0	1	0	1	5	0	0	0	0	0
	5	8	8	3	5	6	1	1	4	5	2	1	3	3	1	0	1	0	1	0	1	5	0	0	0	0	0

FABLA I (continuación)

Post-emergencia

Concepto	Kg/ha	Frijol enano	Algodón	Solano	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cenchriz	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	Maíz
	5	8	8	3	5	6	1	1	4	5	2	1	3	3	1	1	1
		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	C
	5	9	8	3	9	6	3	5	8	9	5	9	5	1	2	1	5
		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	H
	5	8	6	6		5	2	3	2	3	4	6	5	1	1	5	1C
		B	B	B	3B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	5G

A I (continuación)

ncia		Pre-emergencia															
Cerreig	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia	Sorgo	Maiz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cerreig	Garranchuelo	Ipomea	Cadillo	Casia	Juncia
5	2	1	3	3	1	0	1	0	1	1	0	1	5	0	0	0	0
B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	C	C	C	G				
9	5	9	5	1	2	1	5	1	6	7	2	8	3	0	0	0	0
B	B	B	B	B	B	C	H	H	C	C	C	C	G				
3	4	6	5	1	1	5	10	0	5	8	3	9	5	0	0	0	0
B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	C	C	C	G				

5G



TABLA I (continuación)

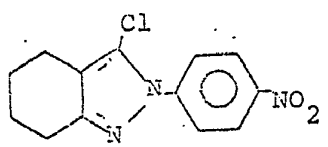
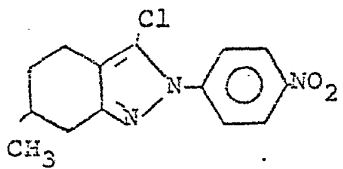
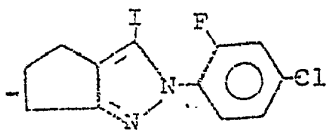
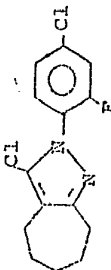
Concepto	Post-emergencia																
	Kg/Ha	Frijol enano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Correig	Garrachuelo	Iponca	Cadillo	Casia	Juncia	Sorco	
	5	7	8	3		2B	5	1	1	2	9	5	9	4	3	1	(
		B	B	B			B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	
						6G											
	5	5	5	1	1		5	1	1	2	3	1	3	2	2	1	(
		B	B	B	B		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	
	5	1	0	3	1		1	1	1	1	3	2	3	1	1	0	
		B		B	B		B	B	B	B	B	B	B	B	B		



TABLA I (continuación)

Concepto	Kg/ha	Post-emergencia										Pre-emergencia															
		Príjol grano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereig	Garranchuelo	Ipomca	Cadillo	Casta	Juncia	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereig	Garranchuelo	Ipomca	Cadillo	Casta	Juncia
	2/5	8	8	5	6	7	3	4	4	7	3	10	7	5	2	1	2C	6	3	2C	5	0	0	0	0	0	0
	5	8	5	6	7	3	4	4	7	3	10	7	5	2	1	2C	6	3	2C	5	0	0	0	0	0	0	0

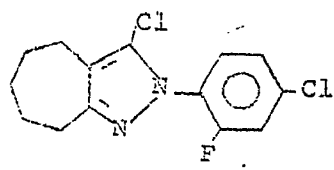
.0

51

20

TABLA I (continuación)

Post-emergencia

Concepto	Kg/Ha	Frijol grano	Algodón	Sorgo	Maíz	Soja	Trigo	Avena loca	Arroz	Cereig	Garranchuelo	Iponca	Cadillo	Casia
	2/5	8	8	5	6	7	3	4	4	7	3	10	7	5
		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B

.0

15

20

I (continuación )

-emergencia		Pre-emergencia	
Soja			
Trigo			
Avena loca			
Arroz			
Cerecig			
Garranchuelo			
Ipomca			
Cadillo			
Casia			
Juncia			
Sorgo			
Maiz			
Soja			
Trigo			
Avena loca			
Arroz			
Cerecig			
Garranchuelo			
Ipomca			
Cadillo			
Casia			
Juncia			
	3	4	4
	3	7	3
	10	7	5
	2	1	2
	1		1
	2C		
	6	2	3
	2C		
	5	0	0
	0	0	0
	0	0	0
	0	0	0
	SH		
	6G		

1 La Tabla II se incluye para ilustrar mejor la actividad biológica de los compuestos de esta invención. Los datos ilustran la eficacia herbicida de los compuestos con selectividad para dos importantes cultivos, arroz y trigo.

5 Los compuestos de ensayo se aplicaron en un disolvente no fitotóxico a unas macetas de tierra conteniendo semillas de un arroz híbrido intermedio, arroz japónica, cereig (Echinochloa crusgalli), ipomea (Ipomoea sp.), trigo, avena loca (Avena fatua), bromo veloso (Bromus tectorum) y espiguilla  
10 (Bromus secalinus). Además, en algunos casos se incluyeron semillas de mostaza silvestre (Brassica arvensis), kochia (Kochia scoparia) y carricera (Alopecurus myosuroides), así como plántulas establecidas (post-emergencia) de algunas o de todas las especies antes mencionadas. Las plantas se mantuvieron en un invernadero y en general se clasificaron visualmente  
15 las respuestas de las plantas (como se describe en la Tabla I) unas 3 semanas después de la aplicación.

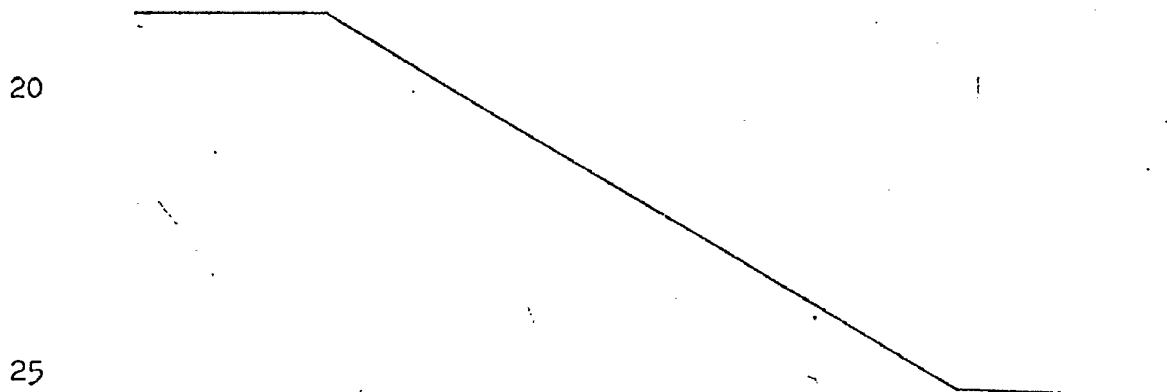


Tabla II

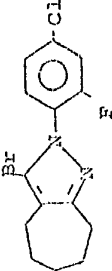
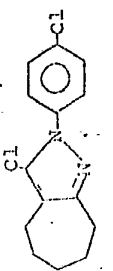
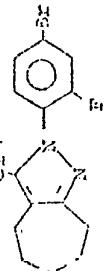
Compuesto	Pre-emergencia										Post-emergencia													
	Kg 1a/Ha	Arroz Intermedio	Arroz Japonés	Cereales	Ipomea	Trigo	Avena Loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carrizera	Arroz Intermedio	Arroz Japonés	Cereales	Ipomea	Trigo	Avena Loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carrizera	
	1/16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/4	0	0	5C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/2	0	0	5C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/2	0	-	3C	6G																			
	3	3C	5C	8C	0																			
	1/32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/4	0	0	1C	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/2	0	0	7C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLA II

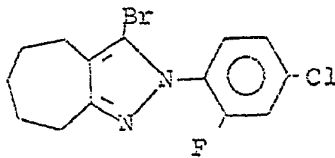
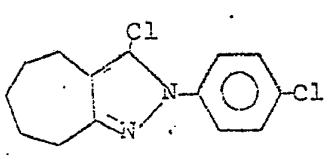
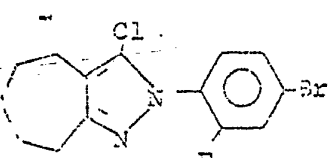
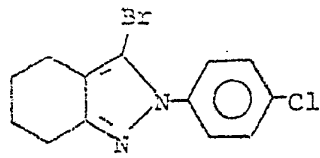
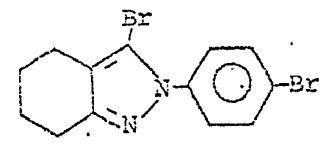
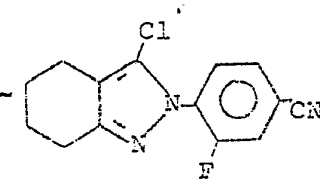
Compuesto	Kg ia/Ha	Pre-emergencia								
		Arroz intermedio	Arroz japonés	Cerreig	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre
	1/16	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/4	0	0	5C	0	0	0	0	0	0
	1/2	0	0	5C	0	0	0	0	0	0
	1/2	0	-	3C	6G					
	3	3C	5C	8C	0					
	1/32	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/16	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/4	0	0	1C	0	0	-	0	0	0
	1/2	0	0	7C	0	0	0	3G	3C	





TABLA II (continuación)

Concepto	kg/ha	Pre-emergencia									
		Arroz intermedio	Arroz japonés	Cenizas	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Wolffia silvestre	Kochia
	1/32	0	0	0	0	0	0	0	0		
	1/16	0	0	0	0	0	0	0	0		
	1/8	0	-	-	0	0	0	5G	3G		
	1/4	0	0	3G	0	-	-	-	-		
	1/8	0	0	0	0	0	0	0	0		
	1/2	0	0	2C	0	0	0	3G	1G		
	1/16	0	0	3G	0	0	0	0	0		
	1/8	0	0	9G	0	0	0	5G	6G		
	1/4	0	0	&C	0	1C	8C	9C	8C		
	1/2	0	0	&C	0	2C	&C	&C	9C		

(continuación)

1a	Post-emergencia
Bromus tectorum	
Bromus secalinus	
Mostaza silvestre	
Kochia	
Carricera	
Arroz intermedio	
Arroz japonés	
Cencreig	
Ipomea	
Trigo	
Avena loca	
Bromus tectorum	
Bromus secalinus	
Mostaza silvestre	
Kochia	
Carricera	

0 0

0 0

5G 3G

- -

0 0

3G 1G

0 0

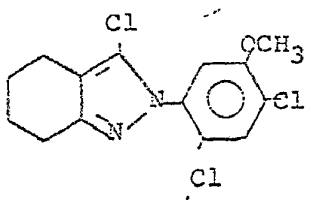
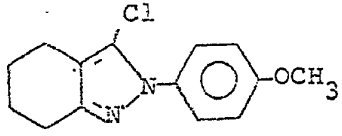
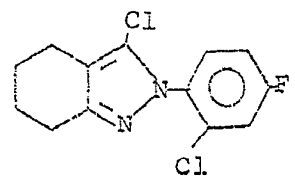
5G 6G

9C 8C

8C 9C



TABLA II (continuación)

Concepto	Kg ia./Ha	Pre-emergencia									
		Arroz intermedio	Arroz japonés	Cereig	Iponea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus socalinus	Mostaza silvestre	Kochia
	1/32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/16	0	0	4C	0	0	0	0	0	0	0
	1/8	-	-	5C	-	0	0	0	0	0	0
	1/4	-	0	8C	0	0	0	0	0	0	0
	1/32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/8	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/2	2G	1G	9C	0	0	0	0	EG	0	0
	1/4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1	0	0	3C	0	1G	1C	3G	0	0	0

II (continuación)

Emergencia				Post-emergencia													
Trigo	Avana loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera	Arroz intermedio	Arroz japonés	Cerreiç	Içomca	Trigo	Avana loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera
0	0	0	0														
0	0	0	0														
0	0	0	0														
0	0	0	0														
0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	-	0	0	0	0	0	9B	-
0	0	0	0	0	0	-	0	0	2B	0	0	0	8B	0	0	9B	-
0	0	0	5G	0	0	-	0	0	9B	9G	0	3B	8B	4B	0	9B	-
0	0	0	0														
1G	1C	3G	0														

TABLA II (continuación)

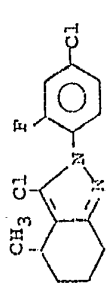
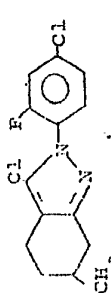
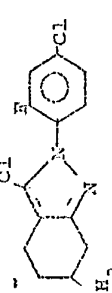
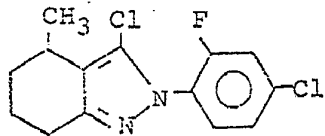
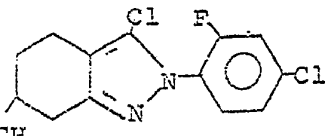
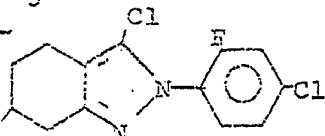
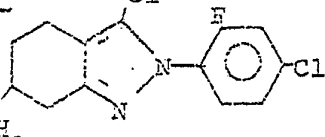
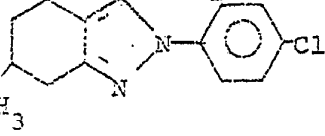
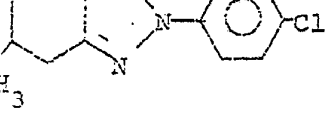
Concepto	Kg 1a/ha	Pre-emergencia										Post-emergencia											
		Arroz intermedio	Arroz japonés	Cereales	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carrizera	Arroz intermedio	Arroz japonés	Cereales	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carrizera
 0	1/8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
 5	1/2	-	0	9C	8G	2C	7C	8C	7C			7C											
 5	1/16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/4	0	0	4G	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4G	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/2	-	-	9G	0	1C	1C	4G	4G														

TABLA II (continuación)

Concepto	Kg ia/Ha	Pre-emergencia										
		Arroz intermedio	Arroz japonés	Correig	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricora
 Y	1/8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
 Y	1/2	-	0	9C	8G	2C	7C	8C	7C			
 Y	1/16	0	0	0	0	0	0	0	0			
 Y	1/8	0	0	0	0	0	0	0	0			
 Y	1/4	0	0	4G	0	0	0	0	0			
 Y	1/2	-	-	9C	0	1C	1C	4G	4G			

ación)

Post-emergencia

Mostaza silvestre
Kochia
Carricera
Arroz intermedio
Arroz japonés
Carreig
Ipomea
Trigo
Avena loca
Bromus tectorum
Bromus socalinus
Mostaza silvestre
Kochia
Carricera

Tabla II (continuación)

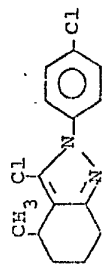
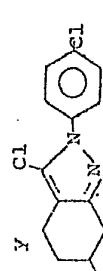

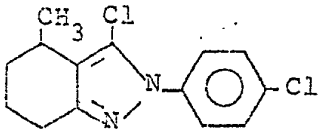
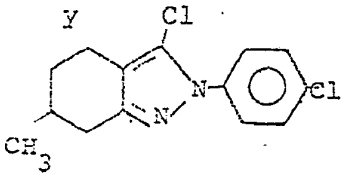
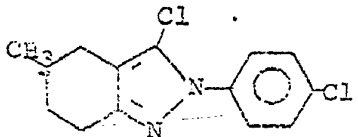
Concepto	Kg la/ha	Pre-emergencia										Post-emergencia													
		Arroz intermedio	Arroz japonés	Cereales	Ipomoea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera	Arroz intermedio	Arroz japonés	Cereales	Ipomoea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera		
	1/4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1	-	0	4C	0	2C	0	3G	7C																
	1/16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/2	0	0	2G	0	0	2G	0	0	2G	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLA II (continuación)

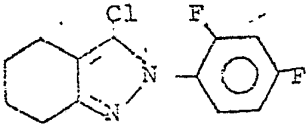
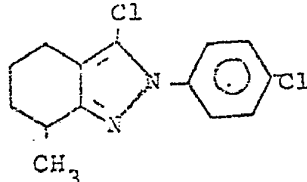
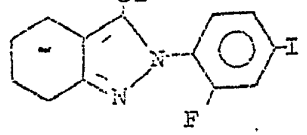
Concepto	Pre-emergencia											
	Kg iá/Ha	Arroz intermedio	Arroz japonés	Cerreja	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera
	1/4	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	1	-	0	4C	0	2C	0	3G	7C			
	1/16	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	1/8	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	1/2	0	0	2G	0	0	2G	0	0	0		

(continuación)

		Post-emergencia	
Bromus tectorum			
Bromus secalinus			
Mostaza silvestre			
Kochia			
Carricera			
Arroz intermedio.			
Arroz japonés			
Cereales			
Ipomea			
Trigo			
Avena loca			
Bromus tectorum			
Mostaza silvestre			
Kochia			
Carricera			
0	0		
3G	7C		
0	0		
0	0		
0	0		



TABLA II (continuación)

Concepto	Kg i a/Ha	Pre-emergencia									
		Arroz intermedio	Arroz japonés	Cerreig	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia
	1/16	0	0	6G	0	0	1C	0	0		
	1/8	0	0	7G	0	1C	3C	0	0		
	1/4	0	0	9G	0	1C	3C	1C	1C		
	1/2	0	0	10C	0	3C	3C	5G	5G		
	1/16	0	0	0	0	0	0	0	0		
	1/8	0	0	0	0	0	0	0	0		
	1/4	0	0	1G	0	0	0	1G	0		
	1/2	0	0	3G	0	0	3G	4G	1G		
	1/32	0	0	0	0	0	0	0	0		
	1/16	0	0	0	0	0	0	0	0		
	1/4	0	0	9C	0	0	0	0	0		
	1/2	0	-10C	0	1G	4G	7G	5G			

Continuación)

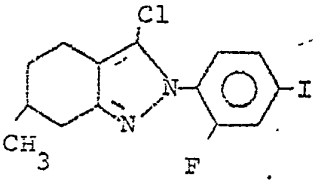
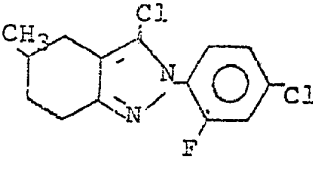
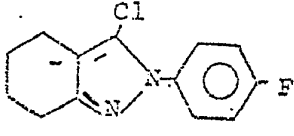
Post-emergencia

Bromus secalinus
Mostaza silvestre
Kochia
Carricera
Arroz intermedio
Arroz japonés
Cenizas
Ipomea
Trigo
Avena loca
Bromus tectorum
Bromus secalinus
Mostaza silvestre
Kochia
Carricera

0  
0  
1C  
5G  
2C  
0  
0  
0  
1G  
0  
0  
0  
5G



TABLA II (continuación)

Concepto	Kg i.a./Ha	Pre-emergencia										
		Arroz intermedio	Arroz japonés	Cereales	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus socalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera
	1/32	0	0	0	0	0	0	0	0			
	1/16	0	0	0	0	0	0	0	0			
	1/4	0	0	0	0	0	0	0	0			
	1/2	0	0	9C	0	0	0	3G	3G			
	1/16	0	0	0	0	0	0	0	0			
	1/8	0	0	2G	0	0	0	0	0			
	1/2	0	0	10C	0	1C	5C	5C	0			
	1/4	0	0	0	0	0	0	0	0			
	1/2	4C	0	7C	0	0	0	0	0			
	1	4C	0	3C	0	1C	0	1C	1C			
	2	8C	0	9C	0	5C	0	0	8C			10

II (continuación)

Pre-emergencia		Post-emergencia													
Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera	Arroz intermedio	Arroz Japonés	Cerreig	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera
0	0														
0	0														
0	0														
3G	3G														
0	0														
0	0														
5C	0														
0	0				0	0	0	3B	0	0	4B	1B			
0	0				0	0	0	5B	0	0	6B	2B			
1C	1C				0	0	1B	5B	1B	1B	9B	6B			
0	8C				1B	1B	7B	9B	1B	5B	9B	6B			

TABLA II (continuación)

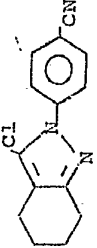
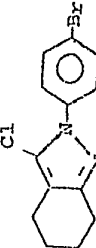
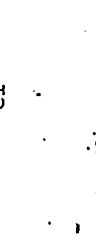
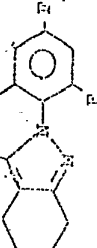





Concepto	Kg la/Ha	Pre-emergencia										Post-emergencia												
		Aroz intermedio	Aroz japonés	Cereales	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carrizera	Aroz intermedio	Aroz japonés	Cereales	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carrizera	
	1/32 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/16 0	0	0	0	0	0	1C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/4 0	0	9C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/2 23	0	10C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/32 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/16 0	0	2C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/4 0	0	7C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/2 0	0	8C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/16 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/8 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/2 0	0	3G	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLA II (continuación)

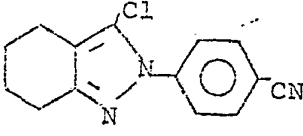
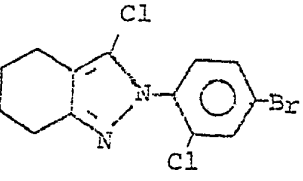
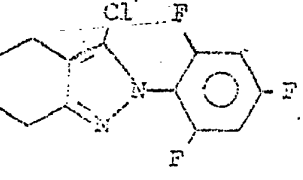
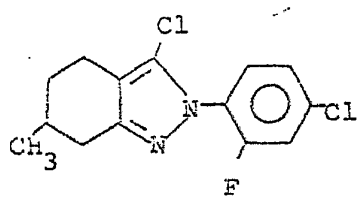
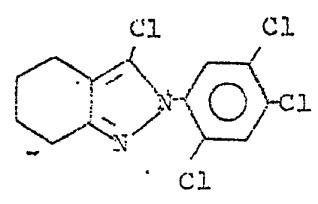
Concepto	Kg ia/Ha	Pre-emergencia								
		Arroz intermedio	Arroz japonés	Cereig	Ipamea	Trigo	Avena loca	Braus tectorum	Braus secalinus	Mostaza silvestre
	1/32	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/16	0	0	0	0	0	1C	0	0	0
	1/4	0	0	9C	0	-	3C	0	-	0
	1/2	2G	0	10C	0	-	8C	5C	0	0
	1/32	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/16	0	0	2C	0	0	0	0	0	0
	1/4	0	0	7C	0	0	0	0	0	0
	1/2	0	0	8C	0	0	0	0	0	0
	1/16	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/2	0	0	3G	0	0	0	0	0	0





TABLA II (continuación)

Concepto	Pre-emergencia												
	Kg ia/Ha	Arroz intermedio	Arroz japonés	Correig	Ipoaia	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera	Arroz intermedio
	1/32	-	0	0	0	0	0	0	0	0	5C	-	0
	1/16	0	0	2C	0	0	0	2G	0	0	6C	-	0
	1/4	0	0	10C	0	0	1G	9C	9C	5C	10C	-	0
	1/2	1G	0	10C	2G	0	8G	10C	10C	10C	10C	-	2B 4
	1/32	0	-	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-
	1/16	0	0	3G	0	0	0	0	0	-	-	-	-
	1/4	0	0	5G	0	0	0	0	0	-	-	-	-
	1/2	0	0	7G	0	0	2G	0	0	-	-	-	-

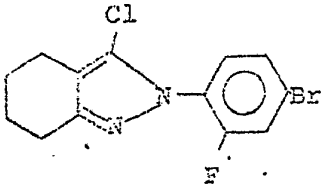
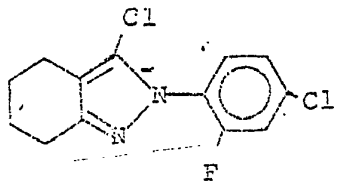
ción)

Post-emergencia

Mostaza silvestre	Kochia	Carricera	Arroz intermedio	Arroz japonés	Cerreig	Ipomea	Trigo	Avena loca	Ercinus tectorum	Ercinus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera
0 5C	-	-	0	0	0	-	0	0	3B	3B	0	9B	-
0 6C	-	-	0	0	6B	9B	0	2B	5B	5B	0	10B	-
5C 10C	-	-	0	0	10B	10B	6B	8B	10B	9B	9B	10B	-
0C 10C	-	-	2B	4B	10B	10B	5B	10B	9B	10B	10B	9B	-



TABLA II (continuación)

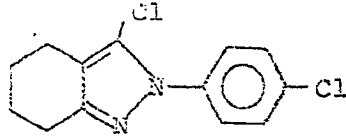
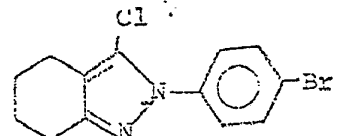
Concepto	Kg ia/ha	Pre-emergencia									
		Arroz intermedio	Arroz japonés	Cerreiç	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus socalinus	Mostaza silvestre	Kochia
	1/16	0	0	9C	0	0	0	0	0	-	-
	1/8	0	0	9C	0	1C	2C	5C	2C	-	-
	1/4	0	0	9C	0	1C	2C	5C	6C	-	-
	1/2	1C	0	10C	1G	3C	8C	9C	9C	-	-
	1	3C	1C	16C	2G	4C	9C	9C	10C	-	-
	1/64	0	0	5G	0	0	0	0	0	0	0
	1/32	0	0	9G	0	0	1G	3G	3G	0	3C
	1/16	0	0	9G	0	0	5G	8G	3G	3G	10C
	1/8	0	0	10C	2G	0	6G	10C	4G	6G	10C
	1/4	0	0	10C	4G	2G	9C	10C	9C	9C	10C

(continuación)

Emergencia						Post-emergencia										
Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera	Arroz intermedio	Arroz japonés	Cereales	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera
0	0	0	-	-	-											
2C	5C	2C	-	-	-											
2C	5C	6C	-	-	-											
8C	9C	9C	-	-	-											
9C	9C	10C	-	-	-											
0	0	0	0	0	5E	0	0	5G	1G	0	0	3G	3G	0	-	0
1G	3G	3G	0	3C	5E	0	0	6G	7G	0	6G	7G	7G	0	-	3B
5G	8G	3G	3G	10C	7E	0	0	9B	10B	1G	8G	10B	9B	9B	-	3B
					9E											
6G	10C	4G	6G	10C	9G	1G	1G	10B	9B	5G	9B	10B	10B	9B	-	9B
9C	10C	9C	9C	10C	9E	1G	3G	10B	10B	9G	10B	10E	10B	10B	-	10B
					9G											



TABLA II (continuación)

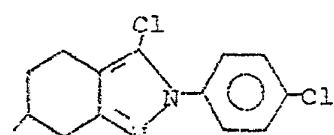
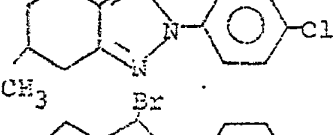
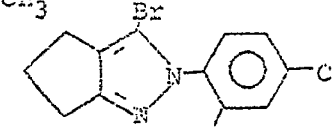
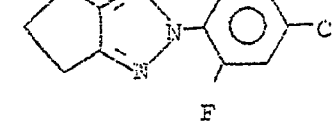
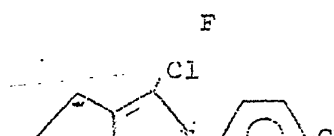
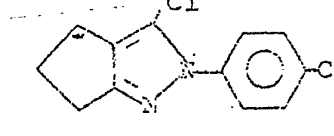
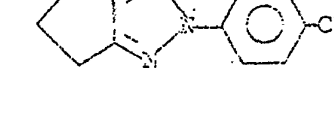
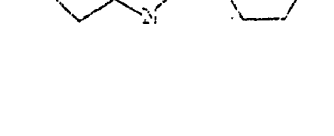


Concepto	Kg a.i./Ha	Pre-emergencia									
		Arroz intermedio	Arroz japonés	Cerreig	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus toctorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia
	1/4	0	0	7C	0	0	0	0	0	-	-
	1/2	0	0	8C	0	0	3G	0	7C	-	-
	3/4	0	0	10C	0	0	2G	9C	8C	-	-
	1	0	0	10C	-	1G	9C	10C	10C	-	-
	2	6C	0	10C	0	2C	10C	10C	10C	-	-
	1/16	0	0	0	0	0	0	0	0	10C	0
	1/8	0	0	3G	0	0	0	0	0	10C	3C
	1/4	0	0	7G	0	0	3G	0	0	10C	4C
	1/2	0	0	9C	0	0	1C	4G	6G	10C	9C
							2G				

I (continuación)

Pre-emergencia				Post-emergencia											
Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera	Arroz intermedio	Arroz japonés	Cereig	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera
0	0	-	-	0	0	0	9B	10B	0	2G	8B	0	5B	10B	1B
0	7C	-	-	6C	0	0	10B	10B	0	6G	7B	7B	5B	10B	10B
9C	8C	-	-	8C	0	0	10B	10B	2G	10B	8B	6B	10B	10B	9B
10C	10C	-	-	8C	5B	2B	10B	7B	8B	10B	10B	10B	10B	10B	10B
10C	10C	-	-	10C	6B	2B	10B	-	10B	10B	10B	10B	-	-	10B
0	0	10C	0	-											
0	0	10C	3C	-											
0	0	10C	4C	-											
4G	6G	10C	9C	-											



TABLA II (continuació)

Concepto	Kg ka/ha	Pre-emergencia										
		Arroz intermedio	Arroz japonés	Cerreig	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera
	1/8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-
	1/2	0	0	3C	0	0	2G	0	0	0	5C	-
	1/32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/16	0	0	3C	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/8	0	0	9C	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/4	0	0	10C	3G	0	3C	3C	0	0	0	0
	1/16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/8	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/4	0	-	3C	0	0	0	3G	2G	0	0	0
	1/2	0	0	9G	0	0	1C	3G	3G	0	0	0

II (continuación)

Post-emergencia

	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera	Arroz intermedio	Arroz japonés	Cereig	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera
0	0	0	-	0	0	8B	-	0	0	0	0	0	0	4B	-
0	0	5C	-	0	0	7B	-	0	0	0	0	0	2B	8B	-
0															
0															
0															
0															
0															
0															
2G															
3G															

TABLA II (continuación)

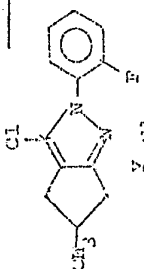
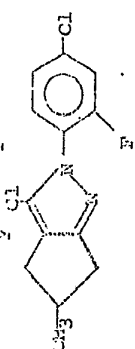
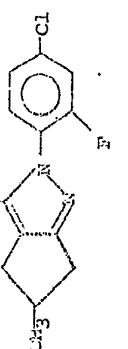
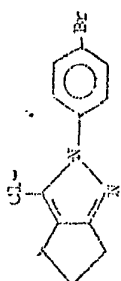
Concepto	Kg ta/Ha	Pre-emergencia										Post-emergencia												
		Arroz intermedio	Arroz japonés	Cerreiç	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carrizera	Arroz intermedio	Arroz japonés	Cerreiç	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carrizera	
	1/16	0	0	1G	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/8	0	0	5G	0	0	0	0	1G	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/4	0	0	9C	0	0	2C	5C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/2	1C	0	9C	10C	0	4G	9C	5G	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/8	0	0	0	0	0	0	2G	3G	3G	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/4	0	0	2G	01C	3G	4G	4G	4G	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLA II (continuación)

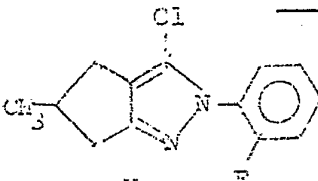
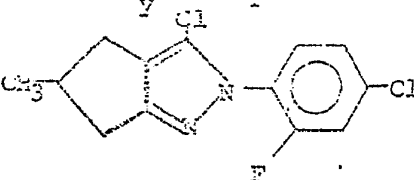
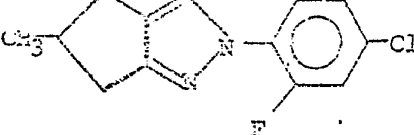
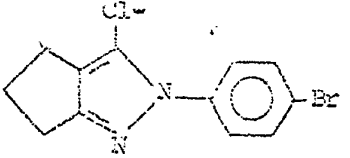
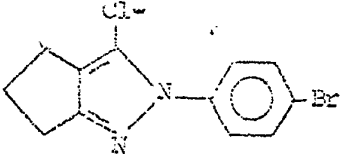
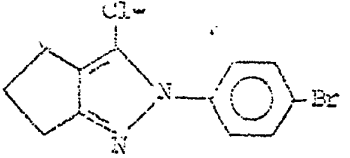
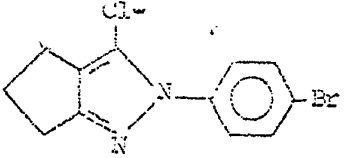
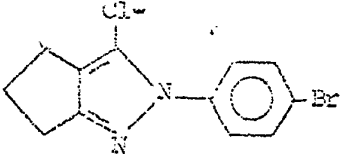
Concepto	Kg ia/Ha	Pre-emergencia							
		Arroz intermedio	Arroz japonés	Cerreig	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus
	1/16	0	0	1G	0	0	0	0	0
	1/8	0	0	5G	0	0	0	1G	0
	1/4	0	0	9C	0	0	2C	5C	0
	1/2	1C	0	9C	10C	0	4G	9C	5G
	1/32	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/16	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/8	0	0	0	0	0	2G	3G	3G
	1/4	0	0	2G	01C	3G	4G	4G	

TABLA II (continuación)

Pre-emergencia						Post-emergencia														
Cerroig	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera	Arroz intermedio	Arroz japonés	Cerroig	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera	
1G	0	0	0	0	0	0														
5G	0	0	0	1G	0															
9C	0	0	2C	5C	0															
9C	10C	0	4G	9C	5G															
0	0	0	0	0	0															
0	0	0	0	0	0															
0	0	0	2G	3G	3G															
2G	01C	3G	4G	4G																

TABLA II (continuación)

Concepto	Pre-emergencia										Post-emergencia										
	Arroz intermedio	Arroz japonés	Cerealy	Ipomca	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera	Arroz intermedio	Arroz japonés	Cerealy	Ipomca	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia

1/32	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/16	0	0	5C	10C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/4	-	-	9C	10C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/2	0	0	10C	2G	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/32	0	0	6C	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/16	0	0	9C	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/4	0	-	10C	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/2	-	-	10C	3G	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

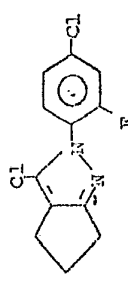
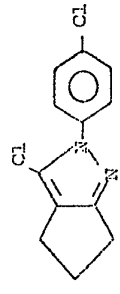
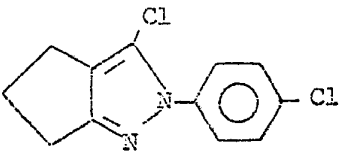
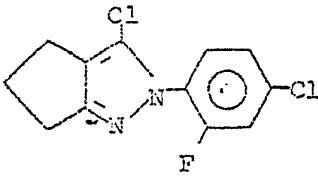


TABLA II (continuación)

Concepto	Kg ia/Ha	Pre-emergencia								
		Arroz intermedio	Arroz japonés	Cerecig	Ipenca	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre
	1/32	0	0	0	0	-	-	-	-	-
	1/16	0	0	5C	10C	-	-	-	-	-
	1/4	-	-	9C	10C	-	-	-	-	-
	1/2	0	0	10C	2G	-	-	-	-	-
	1/32	0	0	6C	0	-	-	-	-	-
	1/16	0	0	9C	0	-	-	-	-	-
	1/4	0	-	10C	0	-	-	-	-	-
	1/2	-	-	10C	3G	-	-	-	-	-

tinuación)

Post-emergencia

Bromus secalinus
Mostaza silvestre
Kochia
Carricera
Arroz intermedio
Arroz japonés
Cereales
Ipomea
Trigo
Avena loca
Bromus tectorum
Bromus secalinus
Mostaza silvestre
Kochia
Carricera

TABLA II (continuación)

Concepto	Kg. ta/Ha	Pre-emergencia										Post-emergencia														
		Arroz japonés	Arroz intermedio	Arroz japonés	Cereig	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera	Arroz intermedio	Arroz japonés	Cereig	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre	Kochia	Carricera		
	1/32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/16	0	0	0	6G	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/8	0	0	0	9C	0	0	0	0	3G	4G	6G	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/4	0	0	0	9C	0	0	0	0	4G10C	8C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

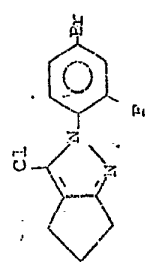
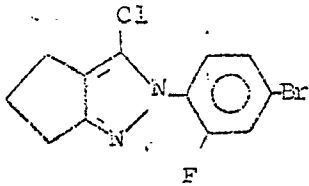


TABLA II (continuación)

Concepto	Kg. ia/Ha	Pre-emergencia								
		Arroz intermedio	Arroz japonés	Cerreig	Ipomea	Trigo	Avena loca	Bromus tectorum	Bromus secalinus	Mostaza silvestre
	1/32	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1/16	0	- 6G	0	0	0	0	0	0	0
	1/8	0	0 9C	0	0	3G	4G	6G		
	1/4	0	0 9C	0	0	4G10C	8C			

continuación)

-emergencia

Post-emergencia

Avena loca			
Bromus tectorum			
Bromus secalinus			
Mostaza silvestre			
Kochia			
Carricera			
Arroz intermedio			
Arroz japonés			
Cerreig			
Ipomea			
Trigo			
Avena loca			
Bromus tectorum			
Bromus secalinus			
Mostaza silvestre			
Kochia			
Carricera			

0 0 0

0 0 0

3G 4G 6G

4G10C 8C

1

Debe observarse que, en general, estos compuestos a baja concentración prácticamente eliminan la vegetación indeseable, v.g. cerreig, pero ejercen un efecto relativamente escaso sobre los cultivos, v.g. arroz. En el trigo, son controladas la avena loca, la espiguilla, el bromo velloso y, cuando se han ensayado, la mostaza silvestre, la kochia y la carricera, empleando una pequeña proporción de compuesto activo y con muy poco efecto sobre el cultivo de trigo.

5

10

La siguiente Tabla III ilustra mejor la actividad biológica de los compuestos de esta invención. Los datos se refieren a la eficacia herbicida de los compuestos que son selectivos para el arroz cultivado en arrozales.

15

Se construye un arrozal utilizando una tina que contiene tierra y semillas de cerreig (Echinochloa crusgalli) y plantas de arroz japónica que se transplantan al terreno del arrozal cuando se encuentran en la fase de 2 a 3 hojas. El nivel del agua se mantiene a unos pocos centímetros por encima de la superficie del terreno. Las muestras de ensayo se aplican directamente al agua del arrozal y las respuestas de las plantas se observan al cabo de unas 3 semanas más tarde.

20

25

TABLA III

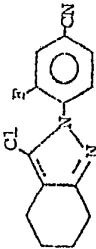
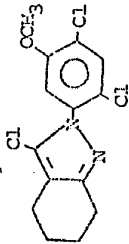
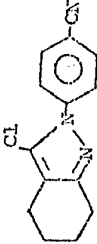
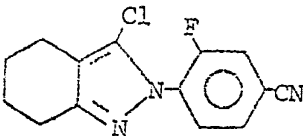
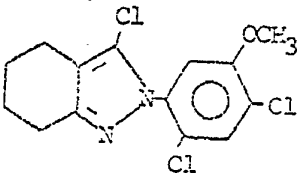
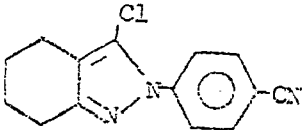
Estructura	Proporción, Kg. ia/Ha	Arroz ja- Ponés.	Cerreja
	1/32	0	9G
	1/16	0	9C
	1/8	3B	10C
	1/4	0	10C
	1/16	0	7G
	1/8	0	9G
	1/4	0	10C
	1/2	2B	9C

TABLA III

Estructura	Proporción, kg ia/Ha	Arroz ja- ponés
	1/32	0
	1/16	0
	1/8	3B
	1/4	0
	1/16	0
	1/8	0
	1/4	0
	1/2	2B

Arroz ja-  
ponés

Cerreig

0	9G
0	9C
3B	10C
0	10C
0	7G
0	9C
0	10C
2B	9C

TABLA III (continuación)

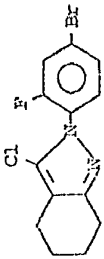
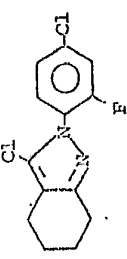
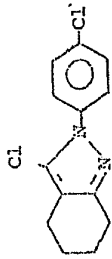
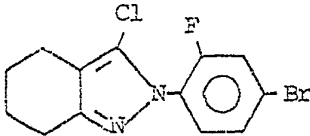
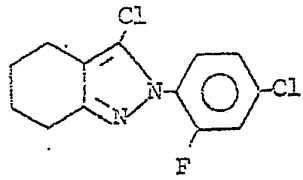
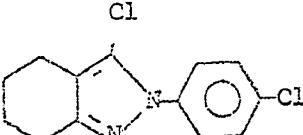
<u>Estructura</u>	Proporción, Arroz kg ia/Ha	Arroz japonica	Cerreig
	1/32	0	9C
	1/8	0	10C
	1/64	0	9C
	1/32	0	9C
	1/16	0	9C
	1/8	1B	10C
	1/16	0	7G
	1/8	0	9G
	1/4	0	9C
	1/2	1B	10C

TABLA III (continuación)

<u>Estructura</u>	<u>Proporción,</u> <u>kg ia/Ha</u>	<u>Arroz</u> <u>japonica</u>
	1/32	0
	1/8	0
	1/64	0
	1/32	0
	1/16	0
	1/8	1B
	1/16	0
	1/8	0
	1/4	0
	1/2	1B

II (continuación)

<u>rción,</u> <u>/Ha</u>	<u>Arroz</u> <u>japonica</u>	<u>Cerreig</u>
/32	0	9C
/8	0	10C
./64	0	9C
./32	0	9C
./16	0	9C
./8	1B	10C
1/16	0	7G
1/8	0	9G
1/4	0	9C
1/2	1B	10C

TABLE III (continuación)

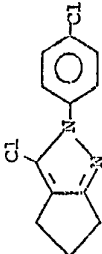
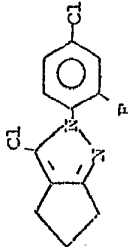
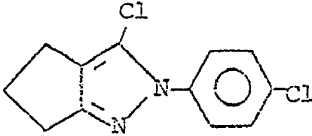
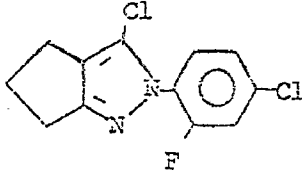
<u>Estructura</u>	<u>Proporción, Kg 1A/Ha</u> <i>et</i>	<u>Arroz ja-ponica</u>	<u>Cerreig</u>
	1/32	0	0
	1/8	0	5G
	1/64	1G	8G

TABLA III (continuación)

Estructura	Proporción, kg ia/Ha <i>a</i>	Arroz ja- ponica
	1/32	0
	1/8	0
	1/64	1G

a)

Arroz ja-  
ponica

Cerreig

0

0

0

5G

1G

8G

1           Se observará que estos compuestos, en pequeña pro-  
porción de aplicación, eliminan prácticamente la vegetación  
indeseable, v.g. cereig, pero ejercen un efecto relativamen-  
te escaso sobre el arroz.

5           Para poner de manifiesto su utilidad sobre cultivos  
transplantados, se llenaron unos envases metálicos de 30 x  
30 x 15 cm hasta una profundidad de 13 cm con una tierra  
margosa arenosa Fallsington fumigada. Se mezclaron las si-  
guientes semillas de malas hierbas con los 2,5 cm superio-  
res de tierra en cada envase: cereig (Echinochloa crusgalli),  
10           pata de gallina (Digitaria sanguinalis), almojero gigante  
(Setaria faberii), hierba talpera (Datura stramonium), gordo-  
lobo (Abutilon theophrasti) e ipomea (Ipomoea purpurea).

15           Se aplicaron los siguientes tratamientos a la super-  
ficie del terreno por aspersión antes de sembrar las plantas  
y también se incorporaron al terreno, hasta 2,5 cm de pro-  
fundidad, antes de sembrar las plantas.

Control

20

Compuesto A	3-cloro-2-(4-cloro-2- fluorfenil)-4,5,6,7-te- trahidro-2H-indazol	0,016 kg/Ha
Compuesto A		0,12 kg/Ha
Compuesto A		1,0 kg/Ha

25           El Compuesto A se disuelve en acetona y la solución  
se aplica a un volumen de aspersión de 560 litros/Ha. Inme-  
diatamente después del tratamiento, se transplantan los si-

1 siguientes vegetales: pimienta (Delaware Belle, plantas de  
2,5 cm de altura), tomate (Bonny Best, plantas de 10 cm de  
altura), col (Wisconsin Golden Acre, plantas de 12,5 cm de  
altura) y tabaco (Coker 319, plantas de 10 cm de altura).  
5 Se transplantaron cuatro plantas a cada envase. Los enva-  
ses se colocaron en un invernadero y se regaron manualmente  
cuando era necesario. Dieciocho días después del trata-  
miento se registró la respuesta visual de las plantas, cuyos  
resultados se encuentran en la Tabla IV.

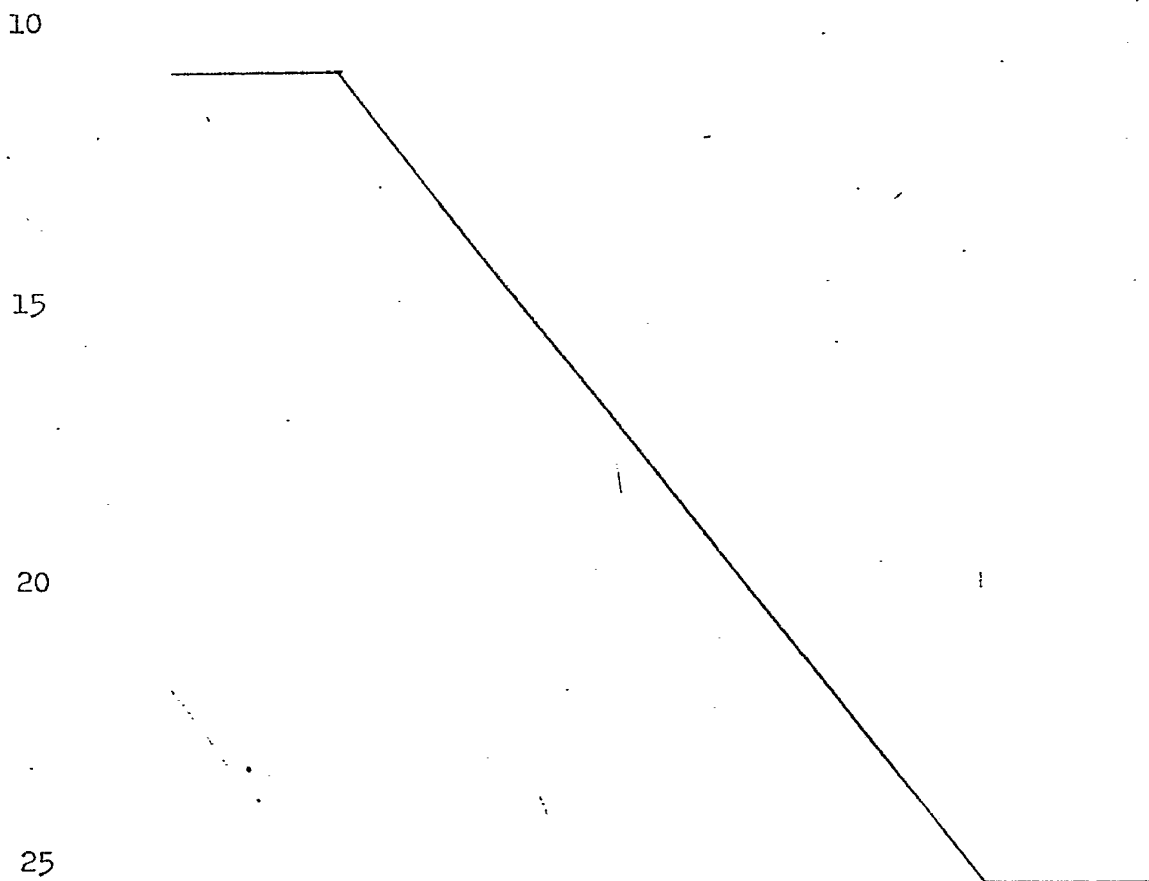


TABLA IV

Tratamiento	Col	Pimienta	Tomate	Tabaco	Hierba talpiera	Gordolobo	Ipomea	Maleza herbícea
Aspersión de la superficie de la tierra antes de sembrar las plantas								
Control	0	0	0	0	0	0	0	0
Compuesto A								
0,016 kg/Ha	0	0	0	0	0	6,8C	0	4,3C
0,12	0	0	0	2C	5,5C.	10C	0	9,8C
1,0	0	2H,2G	10C	5C,3G	10 C	10C	2,3,1,5G	10C
Incorporado a la tierra antes de sembrar las plantas (2,5 cm)								
Control	0	0	0	0	0	0	0	0
Compuesto A								
0,018 kg/Ha	0	0	0	0	0	0	0,3G	1B,2G
0,12	0	0	0	0	0...	6,3C	0	7C
1,0	0	1C,2G	1C,2H	0	10C	10C	0	10C

0 = efecto nulo, 10 = control completo, C = clorosis y/o necrosis, G = retraso del crecimiento y H = actividad hormonal. Las clasificaciones dadas para los cultivos son de un duplicado. Las clasificaciones para las ma- las hierbas son promedios de cuatro valores (uno de cada envase con planta cultivable).

Compuesto A = 3-cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol.

TABLA IV

<u>Tratamiento</u>	<u>Col</u>	<u>Pimienta</u>	<u>Tomat</u>
Aspersión de la superficie de la tierra antes de sembrar las plantas			
Control	0	0	0
Compuesto A			
0,016 kg/Ha	0	0	0
0,12	0	0	0
1,0	0	2H,2G	10C
Incorporado a la tierra antes de sembrar las plantas (2,5 cm)			
Control	0	0	0
Compuesto A			
0,018 kg/Ha	0	0	0
0,12	0	0	0
1,0	0	1C,2G	1C,2H

0 = efecto nulo, 10 = control completo, C = clorosis y/o necrosis, hormonal. Las clasificaciones dadas para los cultivos son de un duplicado. Las clasificaciones dadas para las hierbas son promedios de cuatro valores (uno de cada envase con Compuesto A = 3-cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2

<u>a Tomate</u>	<u>Tabaco</u>	<u>Hierba talpera</u>	<u>Gordolobo</u>	<u>Ipomea</u>	<u>Maleza herbácea</u>
0	0	0	0	0	0
0	0	0	6,8C	0	4,3C
0	2C	5,5C	10C	0	9,8C
10C	5C,3G	10 C	10C	2,3,1,5G	10C
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0,3G	1B,2G
0	0	0	6,3C	0	7C
1C,2H	0	10C	10C	0	10C

osis, G = retraso del crecimiento y H = actividad

un duplicado. Las clasificaciones para las ma-  
se con planta cultivable).

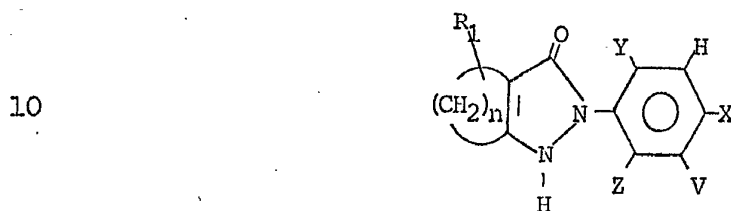
hidro-2H-indazol.

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

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la preparación de  
composiciones útiles para el control de la vegetación  
indeseable, que consiste en:

a) hacer reaccionar un compuesto de fórmula:



donde

n es 3, 4 o 5;

R<sub>1</sub> es hidrógeno o metilo;

15 X es flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, metoxi o  
nitro;

Y es hidrógeno o flúor o cloro;

Z es hidrógeno o flúor, y

V es hidrógeno, flúor, cloro o metoxi;

20 con las condiciones de que:

(a) cuando n es 5, R<sub>1</sub> debe ser hidrógeno, Z y V  
deben ser ambos hidrógeno e Y debe ser hidrógeno o flúor;

(b) cuando n es 3 y R<sub>1</sub> es metilo, Y debe ser hidró-  
geno o flúor y Z y V deben ser hidrógeno y

25

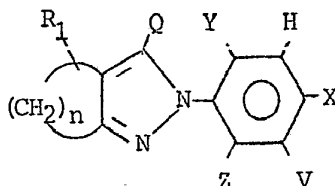
1 (c) cuando V es distinto de hidrógeno, X debe ser  
fluor, cloro o bromo y Z debe ser hidrógeno;  
con un equivalente como mínimo de un oxihaluro de fosforo  
de fórmula:

5



donde Q es cloro o bromo, para obtener un compuesto de  
fórmula:

10



donde n, R<sub>1</sub>, X, Y, Z, V y Q son los definidos anteriormente;

15

b) combinar de 0,05 a 95% del compuesto obtenido en  
la etapa anterior con 1 a 99,95% de un diluyente y 0 a  
15% de un agente tensoactivo;

c) transformar la formulación anterior en un polvo  
mojable, gránulos esféricos o cilíndricos o aceites emul-  
sionables.

20

2. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde n es 4.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde n es 3.

25

4. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde Y es hidrógeno o flúor y Z y V son hidrógeno.

- 1                    5. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde Q es cloro.
6. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde n es 4 y Q es cloro o bromo.
- 5                    7. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde n es 4 y Q es cloro.
8. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde n es 4, Q es cloro o bromo y  $R_1$  es hidrógeno.
9. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde n es 4, Q es cloro y  $R_1$  es hidrógeno.
- 10                   10. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde n es 4, Q es bromo y  $R_1$  es hidrógeno.
11. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde n es 3 y Q es cloro o bromo.
- 15                   12. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde n es 3, Q es cloro o bromo, y  $R_1$  es hidrógeno.
13. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde n es 3, Q es cloro y  $R_1$  es hidrógeno.
14. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde Q es cloro, Z y V son hidrógeno e Y es hidrógeno  
o flúor.
- 20                   15. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde n es 4, Q es cloro,  $R_1$  es hidrógeno, Z es hidró-  
geno y V es hidrógeno.
- 25

- 1                    16. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde n es 4, Q es cloro, R<sub>1</sub> es hidrógeno, Z es hidró-  
geno, V es hidrógeno, Y es hidrógeno o flúor, y X es  
flúor, cloro, bromo, ciano o metoxi.
- 5                    17. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde n es 4, Q es cloro, R<sub>1</sub> es hidrógeno, Z es hidró-  
geno, V es hidrógeno, Y es hidrógeno o flúor, y X es  
cloro o bromo.
- 10                   18. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde n es 4, Q es bromo, R<sub>1</sub> es hidrógeno, Z es hidró-  
geno y V es hidrógeno.
- 15                   19. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde n es 4, Q es bromo, R<sub>1</sub> es hidrógeno, Z es hidró-  
geno, V es hidrógeno, Y es hidrógeno o flúor y X es flúor,  
cloro, bromo, ciano o metoxi.
- 20                   20. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde n es 4, Q es bromo, R<sub>1</sub> es hidrogeno, Z es hidró-  
geno, V es hidrógeno, Y es hidrógeno o flúor y X es  
cloro o bromo.
- 20                   21. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde n es 3, Q es cloro, R<sub>1</sub> es hidrogeno, Z es hidró-  
geno y V es hidrógeno.
- 25                   22. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde n es 3, Q es cloro, R<sub>1</sub> es hidrógeno, Z es hidró-  
geno, V es hidrógeno, Y es hidrógeno o flúor, y X es

1 flúor, cloro, bromo, ciano o metoxi.

23. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde n es 3, Q es cloro, R<sub>1</sub> es hidrógeno, Z es hidró-  
geno, V es hidrógeno, Y es hidrógeno o flúor, y X es  
5 cloro o bromo.

24. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde Q es cloro, Z es hidrógeno, V es hidrógeno, Y  
es hidrógeno o flúor, y X es cloro o bromo.

25. Un procedimiento según la reivindicación  
10 1, donde n es 3, Q es bromo, Z es hidrógeno, V es hidró-  
geno, Y es hidrógeno o flúor y X es cloro o bromo.

26. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde el compuesto obtenido es el 3-cloro-2-(4-cloro-  
2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol.

15 27. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde el compuesto obtenido es el 3-cloro-2-(4-cloro-  
fenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol.

28. Un procedimiento según la reivindicación  
20 1, donde el compuesto obtenido es el 3-bromo-2-(4-cloro-  
2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol.

29. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde el compuesto obtenido es el 3-cloro-2-(4-bromo-  
2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol.

25 30. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde el compuesto obtenido es el 3-cloro-2-(4-cloro-

1 2-fluorfenil)-2,4,5,6-tetrahidrociclopentapirazol.

31. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el compuesto obtenido es el 3-cloro-2-(4-cloro-fenil)-2,4,5,6-tetrahidrociclopentapirazol.

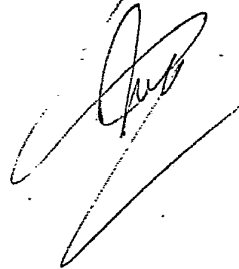
5 32. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES UTILES PARA EL CONTROL DE LA VEGETACION INDESEABLE".

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

Madrid, 15 de Octubre de 1976

BERNARDO UNGRIA

P.P.



15

20

25