

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A 1
	21	455575	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		16-11-76	

PATENTE DE INVENCION

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

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7D; A01N	

64 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE PIRAZOL

71 SOLICITANTE (S)

SANKYO COMPANY LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1-6, 3-chome, Nihonbashi Honcho, Chuo-ku, Tokyo, Japón

72 INVENTOR (ES)

Takuo Konotsune y Katsuhiko Kawakubo, ambos de nacionalidad japonesa, los cuales han cedido sus derechos a la entidad solicitante.

73 TITULAR (ES)

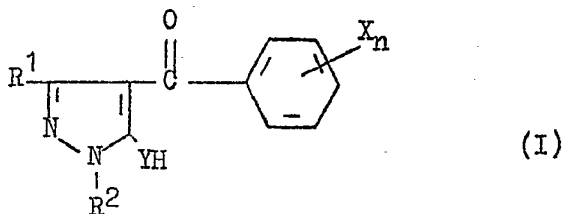
74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

**POOR
QUALITY**

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

5 Los compuestos de esta invención responden a la fórmula:



(en la que

15 R¹ representa el átomo de hidrógeno o un radical alquilo;

 R² representa un radical alquilo o un radical alqueno;

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

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

25 Y representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre) o una sal de éste o un éster de ácido orgánico de éste, junto con un soporte o diluyente aceptable desde el punto de vista agrícola.

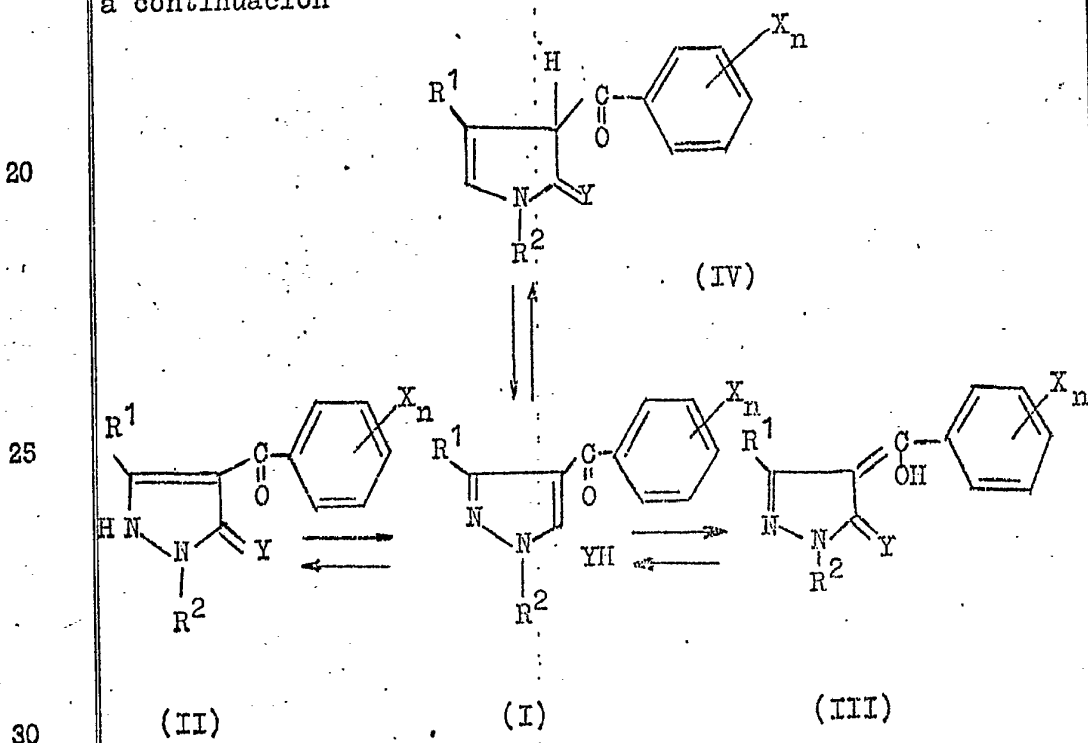
30 De acuerdo con otro aspecto de esta invención se proporciona un método para el control de plantas indeseadas que

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

10 (1) un ácido carboxílico alifático, alicíclico o aromático de fórmula R^3COOH en el que R^3 es un radical alquilo de cadena recta o ramificada que tiene de 1 a 17 átomos de carbono tal como radical metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, heptilo, undecilo, tetradecilo o heptadecilo;

15 un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, particularmente de 1 a 2 átomos de carbono, y sustituido con 1 a 4 átomos de halógeno, tal como radical clorometilo, bromometilo, yodometilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2,2-dibromometilo, 2,2,2-tribromometilo, 2-yodetilo, 2,2-diyodetilo o 1,2,2-tetrafluoretilo;

20 un radical alqueno de cadena recta o ramificada que tiene de 2-17 átomos de carbono, particularmente de 3-5 átomos de carbono, tal como un radical vinilo, isopropenilo, propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 2-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 2-heptenilo, 2-undecenilo, 2-tetradecenilo, 2-heptadecenilo, 3-heptadecenilo, o 8,11-heptadecadienilo;

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

1 dical ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo;

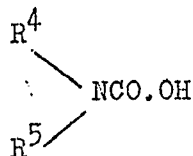
un radical fenilo que puede tener de 1 a 3 sustituyentes elegidos de un grupo nitro, un átomo de halógeno y un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, particularmente 1 átomo de carbono, tal como fenilo, 2-nitrofenilo, 4-nitrofenilo, 2-tolilo, 3-tolilo, 4-tolilo, 2-clorofenilo, 4-clorofenilo, 2-bromofenilo,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

10 un radical fenilalquilo que puede tener de 1 a 3 sustituyentes elegidos de grupos nitro y átomos de halógeno en el radical fenilo y que tiene 1-5 átomos de carbono, particularmente 1 o 2 átomos de carbono, en el radical alquilo, tal como radical bencilo, fenetilo, fenilpropilo, fenilbutilo, fenilpentilo, 4-nitrobencilo, 4-nitrofenetilo, 2-clorobencilo, 4-clorofenetilo, 2-bromobencilo, 4-bromofenetilo, 15 3-(2,4-diclorofenil)propilo o 4-(2,4,6-triclorofenil)butil;

un radical estirilo;

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

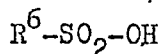
20 (2) un ácido carbámico de fórmula



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

30

1 (3) un ácido sulfónico de fórmula

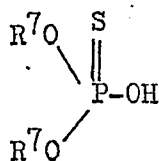


en la que R^6 representa un radical alquílico de cadena rec-
ta o ramificada que tiene de 1-4 átomos de carbono tal co-
mo radical metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo o
5 isobutilo;

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

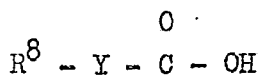
o un radical fenilo que puede estar sustituido por un
radical alquilo de cadena recta o ramificada de 1-12 átomos
de carbono, particularmente 1 o 2 átomos de carbono, por
ejemplo; un radical metilo, etilo, n-propilo, isopropilo,
15 n-butilo, isobutilo o dodecilo o por un átomo de halógeno,
por ejemplo,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

(4) un diéster de ácido tiofosfórico de fórmula



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

(5) un monoéster de ácido carbónico o tiocarbónico de fórmu-
la



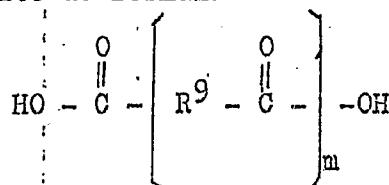
30 en la que R^8 representa un radical alquilo inferior de cade-

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

un radical fenilo;

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

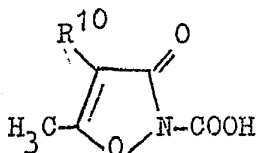
y Y representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre (6) un ácido dibásico de fórmula



en la que m es 0 o 1;

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

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



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

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

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

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

25	<u>Compuesto N^o</u>	<u>Compuesto</u>
	1	1,3-dimetil-4-(3-clorobenzoil)-5-hidroxipirazol
	2	1,3-dimetil-4-(4-clorobenzoil)-5-hidroxipirazol
	3	1,3-dimetil-4-(2-clorobenzoil)-5-hidroxipirazol
	4	1,3-dimetil-4-(3,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.

30

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

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

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

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

1

pirazol.

75 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(2-metil-4-clorofenoxiacetoxi)-pirazol.

5

76 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-benzoil-oxipirazol.

77 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-(4-clorobenzoiloxi)-pirazol.

78 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-(2-cloro-4-nitrobenzoiloxi)-pirazol.

10

79 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-cinnamoil-oxipirazol.

80 Succinato de bis-[1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-pirazolilo].

15

81 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-acetoxi-pirazol.

82 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-pivaloil-oxipirazol.

83 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pivaloiloxi-pirazol.

20

84 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-feniltiocarboniloxipirazol.

85 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-n-butiltiocarboniloxipirazol.

25

86 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-fenilacetoxi-pirazol.

87 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(4-clorofenilacetoxi)-pirazol.

88 1,3-dimetil-4-(3-metil-4-nitrobenzoil)-5-hidroxi-pirazol.

30

89 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitro-5-metilbenzoil)-5-

1	hidroxipirazol.
	90 1,3-dimetil-4-(2-metilbenzoil)-5-hidroxipirazol
	91 1,3-dimetil-4-(2,4-dimetilbenzoil)-5-hidroxipirazol.
5	92 1,3-dimetil-4-(2,6-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
	93 4-clorobenzenosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolilo.
	94 1,3-dimetil-4-(4-nitrobenzoil)-5-acetoxipirazol
10	95 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-ciclohexilcarboniloxipirazol.
	96 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(2,4-diclorofenoxiacetoxi)-pirazol.
	97 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(2,4-diclorobenzoiloxi)-pirazol.
15	98 Fosfotioato de 0,0-dietil-0-[1,3-dimetil-4-(2-clorobenzoil)-5-pirazolilo].
	99 Clorometanosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolilo.
20	100 Sal de aluminio de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
	101 Sal de hierro de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
	102 Sal cúprica de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
25	103 Sal sódica de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
	104 Bencenosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolilo.
30	105 4-toluensulfonato de 1,3-dimetil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-5-hidroxipirazol.

- 1 robenzoil)-5-pirazolilo.
- 106 Bencenosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-5-pirazolilo.
- 107 4-toluensulfonato de 1-etil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pirazolilo.
- 5 108 1-etil-3-metil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-5-hidroxi-pirazol.
- 109 4-toluensulfonato de 1-etil-3-metil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-5-pirazolilo.
- 10 110 Metanosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2-clorobenzoil)-5-pirazolilo.
- 111 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-etiltiocarboniloxipirazol.
- 112 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-benciltiocarboniloxipirazol.
- 15 113 1-alil-3-metil-4-(4-clorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 114 1-alil-3-metil-4-(2-clorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 115 1-alil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(4-clorobenzoiloxi)-pirazol.
- 20 116 1-(2-hexenil)-3-metil-4-(4-bromobenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 117 1-(3-metil-2-butenil)-3-metil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 118 1-(3-pentenil)-3-metil-4-(2-clorobenzoil)-5-metoxicarboniloxipirazol.
- 25 119 1-alil-3-metil-4-(2-clorobenzoil)-5-(N,N-dimetilcarbamoiloxi)-pirazol.
- 120 1-alil-3-metil-4-(2-clorobenzoil)-5-acetoxipirazol.
- 121 1-(2-metil-2-propenil)-3-metil-4-(2-fluorbenzoil)-5-hidroxipirazol.
- 30

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

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

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

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

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

25

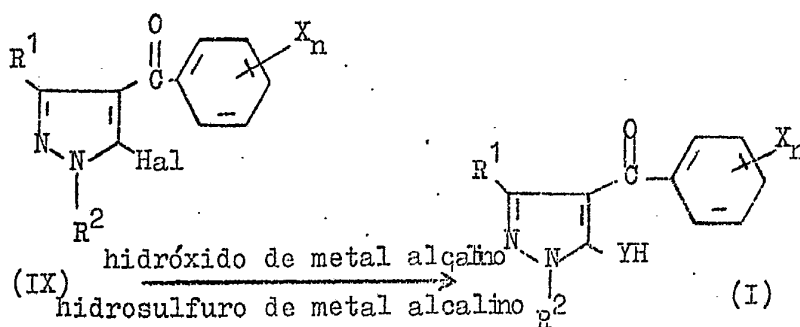
30

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

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

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

10
Los compuestos que tienen la fórmula (I) se pueden ob-
tener por calentamiento de los correspondientes derivados
del 5-halopirazol (IX) con bisulfuros de metales alcalinos
15
tales como bisulfuro sódico o hidróxidos de metales alcali-
nos tales como hidróxido sódico o hidróxido potásico.



25
en las que R^1 , R^2 , X, Y y n tienen los mismos significados
que anteriormente.

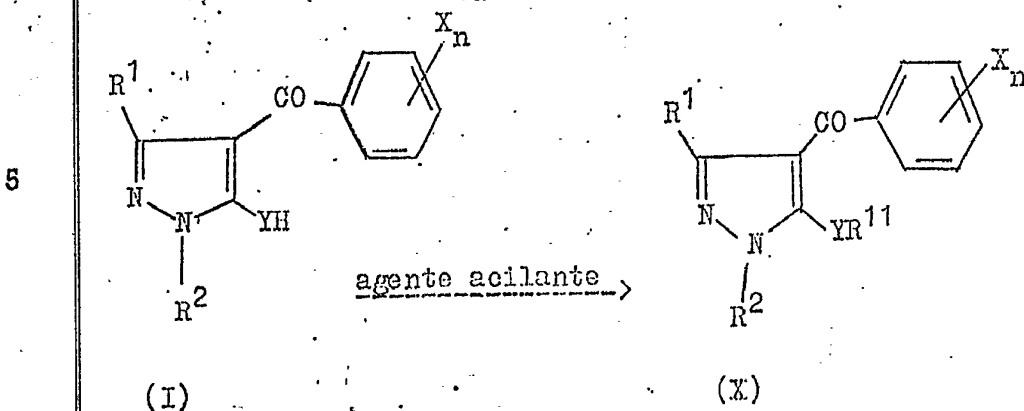
30
En la reacción anteriormente mencionada, se puede uti-

1
lizar agua como disolvente o una mezcla de agua con un di-
solvente orgánico, y, como tales disolventes orgánicos, se
5 pueden mencionar, por ejemplo, éteres tales como tetrahidro-
furano o dioxano y alcoholes tales como metanol o etanol.

La temperatura de la reacción no es particularmente crítica
y la reacción se puede llevar a cabo a temperatura ambiente
10 o a la temperatura de reflujo del disolvente y, particular-
mente, puede ser preferiblemente efectuada a una temperatu-
ra próxima a la de reflujo del disolvente. El tiempo de la
15 reacción depende principalmente de la temperatura de reac-
ción y del reactivo empleado, pero normalmente es aproxima-
damente 1 a 10 horas. Los productos de partida de la fórmu-
20 la (IX) se preparan de acuerdo con el método descrito en
Chemische Berichte, 50, 737 (1917) y la especificación de
Patente Británica nº 1.258.608.

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

1 como se muestra en el siguiente esquema



10 en la que R^1 , R^2 , X, Y y n tienen los mismos significados que anteriormente y R^{11} representa el resto de un ácido orgánico.

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

20

25

30

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

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

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

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

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

10 En un arrozal, se pueden obtener efectos herbicidas particularmente fuertes contra las malas hierbas perennes tales como las de la familia Cyperaceae, por ejemplo, "Hotarui" (Scirpus hotarui Ohwi), juncia (Cyperus serotinus Lott) y similares y las de la familia Alismataceae, por ejemplo, sagitaria (Oncocoma Sagittaria trifolia L.) y sagitaria (Urikawa), (Sagittaria pycna Miq.) que son difíciles de controlar mediante herbicidas convencionales, por pre- y postratamiento de emergencia en suelo sin ningún efecto perjudicial sobre plantas de arroz trasplantadas de nuevo o plantas de arroz brotando. Además, malas hierbas de hoja ancha tales como malas hierbas monocotiledoneas tales como las de la familia Gramineae, por ejemplo, hierba de corral, zahina y similares, malas hierbas de la familia Scrophulariaceae, por ejemplo, falsa pamplina, "Murasakigigoke" (Euzus miqueli Makino), "Abunome" (Dopatrium junceum Hamilt) y similares, malas hierbas de la familia Cruciferae por ejemplo, berro ondulado, berro amarillo, "Mizutagarashi" 25 (Cardamine lyrata Bunge) y similares, malas hierbas de la familia Lythraceae, por ejemplo, caliz dentellado, "Mizumatsuba" (Rotala Mexicana Cham.) y similares, y malas hierbas de la familia Compositae, por ejemplo, hierba lombriguera, falsa margarita americana y similares.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

30

1 4-nitrofenil)-tiofosfato de O,O-dimetilo; S-(N-metilcarbamoil-
metil)-fosfoditioato de O,O-dimetilo; N-[(metilcarbamoil)oxil]-
tioacetimidato de S-metilo; S-(N-metil-N-formilcarbamoilme-
til)fosfoditioato de O,O-dimetilo; S-2-(etiltio)-etilfosfodi-
tioato de O,O-dimetilo; S-2-[(etiltio)etil]-fosfoditioato de
5 O,O-dietilo; o 1-hidroxi-2,2,2-tricloroetilfosfonato de O,O-
dimetilo o fertilizantes.

La obtención de los compuestos que tienen la fórmula (I)
anterior y la preparación de composiciones herbicidas que
contienen los compuestos que tienen la fórmula (I) anterior
se ilustrará más completamente mediante los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1

1,3-Dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-mercaptopirazol

10 (a) Se disuelven en 6 ml de tetracloroetano 1,0 g de 5-
cloro-1,3-dimetilpirazol, 1,05 g de cloruro de aluminio anhi-
dro y 1,66 g de cloruro de 2,4-diclorobenzoil y la disolu-
ción resultante se calienta a reflujo durante 8 horas. Des-
15 pués que se ha completado la reacción, la mezcla de reac-
ción se vierte en agua y se separa una capa orgánica. Se
añaden a ésta 7 ml de una solución acuosa de hidróxido só-
dico al 5 % y la mezcla se agita durante una hora. A conti-
nuación la capa orgánica se seca sobre sulfato sódico anhi-
20 dro y el disolvente se separa por destilación. La sustancia
aceitosa resultante se cristaliza a partir de etanol para
obtener 1,82 g de 5-cloro-4-(2,4-diclorobenzoil)-1,3-dime-
tilpirazol en forma de prismas que funden a 101,5-102,5°C.
Rendimiento 78,3 %.

25 Análisis:

Calculado para $C_{12}H_9Cl_3N_2O$: C, 47,48; H, 2,99; N, 9,23;

Cl, 35,04 %

Encontrado

C, 47,49; H, 2,96; N, 9,31;

Cl, 34,91 %

30 (b) Una mezcla de 0,3 g de 5-cloro-4-(2,4-diclorobenzoil)-

1 1,3-dimetil-pirazol, 2,1 g de bisulfuro sódico dihidrato y
6 ml de etanol se calienta a reflujo sobre un baño de agua
durante 3 horas. Después de completada la reacción, el eta-
5 nol se separa por destilación a presión reducida de la mez-
cla de reacción y se añaden 15 ml de agua seguido por ex-
tracción con benceno. A la capa acuosa se añade ácido clor-
hídrico concentrado para ajustar el pH a 1 y la mezcla se
extrae con cloroformo. El extracto se lava con agua y a con-
10 tinuación se seca sobre sulfato sódico anhidro. Se separa
por destilación el disolvente para obtener la sustancia
cristalina impura, que a continuación se recristaliza a
partir de n-hexano para obtener 0,10g del producto deseado
en forma de un polvo amarillo que tiene un punto de fusión
de 85-86°C. Rendimiento 33,3 %

15 **Análisis:**

Calculado para $C_{12}H_{10}N_2OSCl_2$: C, 47,85; H, 3,35; N, 9,30
S, 10,65; Cl, 23,54 %

Encontrado C, 47,76; H, 3,43; N, 9,38;
S, 11,02; Cl 23,24 %

20

EJEMPLO 2

1,3-dimetil-4-(2,6-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol

25

En 5 ml de agua se disuelven 0,56 g de hidróxido po-
tásico y a esto se añade una disolución de 1,56 g de 5-clo-
ro-4-(2,6-diclorobenzoil)-1,3-dimetilpirazol en 10 ml de e-
tanol. La mezcla se calienta a reflujo durante 12 horas.
Después de completada la reacción, la mezcla de reacción
se deja enfriar y se extrae con benceno. Se separa la capa
acuosa y se añade disolución de ClH 2N para ajustar el pH
a 3-4, cuando se separa una sustancia cristalina. La sustan-
30 cia cristalina resultante se recupera por filtración se re-

1 cristaliza a partir de etanol para obtener 0,68 g del pro-
ducto deseado en forma de agujas incoloras que funden a
249,5-250,5°C. Rendimiento 48,0 %.

Análisis:

5 Calculado para $C_{12}H_{10}Cl_2N_2O_2$: C, 50,55; H, 3,53; N, 9,82;
Cl, 24,88 %

Encontrado C, 50,38; H, 3,53; N, 9,90;
Cl, 24,57 %

Siguiendo los procedimientos del ejemplo 4 anterior-
mente mencionado se obtienen los compuestos siguientes.

10 1,3-dimetil-4-(2,4-dimetilbenzoil)-5-hidroxipirazol

p.f. 95-96°C

1,3-dimetil-4-(2-metilbenzoil)-5-hidroxipirazol

p.f. 82-83°C

15

EJEMPLO 3

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

20

En una mezcla de 20 ml de benceno y 0,51 g de trie-
tilamina se disuelven 1,25 g de 1,3-dimetil-4-(2-cloroben-
zoil)-5-hidroxipirazol y se añaden 0,4 g de cloruro de ace-
tilo gota a gota a temperatura ambiente con agitación. Des-
pués de completada la adición gota a gota, la mezcla se agi-
ta a temperatura ambiente durante 3 horas. Después de com-
pletada la reacción, se añade agua a la mezcla de reacción
para disolver las sales y separar la capa orgánica. La capa
25 orgánica se seca sobre sulfato sódico anhidro y el disolven-
te se separa por destilación. La sustancia aceitosa resul-
tante se recrystaliza a partir de n-hexano para obtener una
sustancia cristalina impura que se recrystaliza a partir de
metanol para obtener 1,20 g del producto deseado en forma
30 de prismas incoloros que funden a 78-79°C. Rendimiento 82,2%

1 Análisis:

Calculado para $C_{14}H_{13}ClN_2O_3$: C, 57,45; H, 4,48; N, 9,57;
Cl, 12,11 %

Encontrado C, 57,50; H, 4,45; N, 9,61;

Cl, 12,23 %

5 Espectro IR (parafina líquida) $\nu_{C=O}$ 1793 cm^{-1}

EJEMPLO 4

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

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

Análisis:

Calculado para $C_{24}H_{32}Cl_2N_2O_3$: C, 61,66; H, 6,90; N, 5,99;
Cl, 15,17 %

Encontrado C, 61,27; H, 6,94; N, 5,84;

Cl, 15,11 %

30

1

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

EJEMPLO 5

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

5

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

10

15

Análisis:

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

Cl, 29,41 %

20

Encontrado

C, 46,25; H, 3,08; N, 7,81;

Cl, 29,32 %

25

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

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

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

30

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

- 1 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-crotoniloxipirazol
p.f. 87-89°C
- 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-benzoiloxipirazol
p.f. 138-139°C
- 5 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-acetoxipirazol
p.f. 81-82°C
- 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-acetiltiopirazol
 $n_D^{17,5}$ 1,5890
- 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-propioniloxipirazol
p.f. 48°C
- 10 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-isobutiriloxipirazol
p.f. 101-102°C
- 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-linoleiloxipirazol
 $n_D^{13,8}$ 1,5196
- 15 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-benzoiloxipirazol
p.f. 163°C
- 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-(4-clorobenzoil-oxi)pirazol
p.f. 194°C
- 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-(2-cloro-4-nitrobenzoiloxi)pirazol
p.f. 182-184°C
- 20 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-cinnamoiloxipirazol
p.f. 164°C
- succinato de bis-[1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-pirazolilo]
p.f. 203°C
- 25 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-acetoxipirazol
p.f. 133°C
- 1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-pivaloiloxipirazol
p.f. 157-158°C
- 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-fenilacetoxipirazol
p.f. 74-76°C
- 30

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

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

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

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

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

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

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

15 EJEMPLO 5

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

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

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

Siguiendo los procedimientos del Ejemplo 6 anteriormente mencionado se obtienen los compuestos siguientes

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

EJEMPLO 7

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

En 4 ml de benceno seco se disuelve 0,1 g de 3-hidroxi-5-metilisoxazol y a continuación se añaden 0,5 g de fosgeno líquido. Después de agitar a temperatura ambiente durante 1 hora, la mezcla se calienta a reflujo durante 1 ho-

30

1

ra. Después de completada la reacción, la mezcla de reacción se deja enfriar y se separa el exceso de fosgeno y benceno por destilación a presión reducida. El residuo se disuelve en 5 ml de benceno seco y se añade una disolución

5

de 0,3 g 4-(2,4-diclorobenzoil)-1,3-dimetil-5-hidroxi-pirazol y 0,1 g de trietilamina en 5 ml de benceno seco gota a gota a temperatura ambiente con agitación. Después de completada la adición gota a gota, la mezcla se agita a temperatura ambiente durante otra hora. Después de completada la

10

reacción, se añaden 10 ml de agua a la mezcla de reacción y se separa una capa orgánica. La capa orgánica se lava sucesivamente con ClH 1N, una disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico y agua y se seca sobre sulfato sódico anhidro. A continuación se separa el disolvente por destilación y el residuo resultante se recristaliza a partir de

15

benceno/hexano para obtener 0,25 g del producto deseado en forma de agujas blancas que funden a 180-182°C. Rendimiento 61,0 %.

Análisis:

20

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

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

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

25

Siguiendo los procedimientos del Ejemplo 7 anteriormente mencionado se obtiene el compuesto siguiente

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

p.f. 204-206°C

30

EJEMPLO 8

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

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

Análisis:

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

Cl, 20,66 %

Encontrado

C, 49,05; H, 3,56; N, 8,33;

Cl, 20,44 %

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

Siguiendo los procedimientos del Ejemplo 6 anteriormente mencionado se obtienen los compuestos siguientes.

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

p.f. 69-70°C

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

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

EJEMPLO 9.

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

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

30

1

Análisis:

Calculado para $C_{16}H_{20}ClN_2O_4PS$: C, 47,41; H, 5,00; N, 6,95;
Cl, 8,80; P, 7,69 %

Encontrado

C, 47,83; H, 4,94; N, 6,76;

5

Cl, 9,08; P, 7,35 %

EJEMPLO 10

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

10

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

15

Análisis:

Calculado para $C_{12}H_9N_2O_2Cl_2Ca \cdot 2H_2O$: C, 44,73; H, 3,44; N, 8,69%

20

Encontrado

C, 47,88; H, 3,23; N, 8,83%

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 10 anteriormente men-
cionado se obtienen los compuestos siguientes.

25

Sal magnésica de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidro-
xipirazol p.f. aproximadam. 270°C

Sal de aluminio de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hi-
droxipirazol p.f. aproximadam. 155°C

Sal de hierro de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidro-
xipirazol p.f. aproximadam. 170°C

30

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

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

EJEMPLO 11

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

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

Análisis:

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

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

EJEMPLO 12

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

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

1 to 57,1 %.

Análisis:

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

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

5

Siguiendo los procedimientos del Ejemplo 12 anteriormente mencionado se obtiene el compuesto siguiente:

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

EJEMPLO 13

10

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

15

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

20

25

Análisis:

Calculado para $C_{12}H_{18}O_4N_2S_2Cl_2$: C, 54,20; H, 3,90; N, 6,09;
S, 6,89; Cl, 15,24 %

Encontrado C, 54,45; H, 3,98; N, 6,09;
S, 6,80; Cl, 15,19 %

30

Siguiendo los procedimientos anteriores se obtienen

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

EJEMPLO 14

5 GRANULOS

Se pulverizan finamente 35 partes del compuesto designado como Compuesto N° 11 y 35 partes de N,N-dietiltiolcarbamato de S-(4-clorobencilo) y a esto se añaden 30 partes de carbonato cálcico precipitado. La mezcla se mezcla en un mezclador para obtener un premezclado. 20 partes de premezclado se mezclan homogéneamente con 50 partes de arcilla y 30 partes de bentonita en un mezclador. A la mezcla resultante se añade una cantidad adecuada de agua. La mezcla se amasa en una amasadora, se somete a extrusión a través de un tamiz que tiene un diámetro de 0,8 mm y se seca en un desecador de tiro a 50°C. El producto así obtenido se amolda mediante un cambiador para obtener gránulos.

EJEMPLO 15

20 POLVO HUECTABLE

50 partes del compuesto designado como Compuesto N° 32, 29 partes de arcilla, 10 partes de tierra de infusorios, 5 partes de carbonato cálcico precipitado, 3 partes de ligninsulfonato sódico, 2 partes de "Howcoal" 1106 (nombre comercial, Nihon Nyukazai K.K.) y 1 parte de alcohol polivinílico se mezclan homogéneamente en un mezclador y se pulverizan tres veces mediante un molino de martillo

EJEMPLO 16

30 CONCENTRADO EMULSIONABLE

20 partes del compuesto designado como Compuesto N° 18, 65 partes de xileno y 15 partes de "Paracoal" PS (nom-

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

EJEMPLO 17

DISOLUCIONES

5 30 partes del compuesto designado como Compuesto N^o
69, 1 parte de "Newcoal" 565 (nombre comercial, Nihon Nyu-
kazai K.K.) y 69 partes de agua se mezclan y disuelven ho-
mogeneamente para obtener disoluciones.

10 A continuación se dan los resultados experimentales
obtenidos utilizando composiciones herbicidas preparadas de
este modo. Los compuestos ensayados se formulan de acuerdo
con el procedimiento del Ejemplo 15 anteriormente menciona-
do como polvos humectables, conteniendo cada uno el 50 % en
peso del compuesto activo de esta invención.

15

EXPERIMENTO 1

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

20

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

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

15

20

25

30

TABLA 1

Compuesto Nº	Actividad herbicida en arrozal (dosis eficaz g/a)							
	Hierba de corral	Mala hierba de hoja ancha	"Hotarui"	"Urikawa"	Espliego delgado	Cyperus Sero- tinus Rottb.	"Omodaka"	Brote de arroz trans- plántado
1	100	25	75	100	75	100	50	>800
2	50	25	75	100	25	50	25	>800
3	25	6,25	12,5	50	12,5	12,5	25	400
4	75	25	50	75	200	50	50	400
5	75	50	75	200	100	75	50	>800
6	75	50	50	75	25	75	50	400
8	75	50	50	50	50	25	25	400
9	25	12,5	12,5	100	6,25	6,25	100	200
10	75	75	75	200	25	50	200	>800
11	6,25	6,25	12,5	6,25	50	12,5	12,5	200
13	25	75	75	50	100	75	100	200
14	6,25	6,25	6,25	6,25	25	6,25	12,5	100
15	400	6,25	100	75	75	75	100	>800
16	12,5	6,25	12,5	12,5	25	6,25	25	400
18	12,5	6,25	25	12,5	12,5	12,5	50	400

1
5
10
15
20
25
30

1
5
10
15
20
25
30

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

1
5
10
15
20
25
30

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

1
5
10
15
20
25
30

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

1

5

10

15

20

25

30

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

1
5
10
15
20
25
30

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

EXPERIMENTO 2

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

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

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

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

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

TABLA 2

15
20
25
30

Compuesto N°	Actividad herbicida en campo (dosis eficaz g/a)											
	Hierba del corral	Hierba ras- trera	Carricera verde	Anserero	"Kayatsu- rigusa"	Pamplina común	Flor de un dia asática	Esparcilla	Cenizo	Verdolaga común	Chual blan- co	Zurrón de pastor
3	50	50	50	50	25	25	400	25	200	100	50	50
4	100	100	50	50	25	200	400	400	50	50	100	100
9	50	25	50	25	25	100	100	400	50	200	100	100
11	50	200	400	400	50	25	400	25	200	50	50	50
14	25	50	25	25	25	25	100	25	50	50	25	25
16	200	200	200	200	25	100	800	100	800	25	25	400

1
5
10
15
20
25
30

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

1

5

10

15

20

25

30

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

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

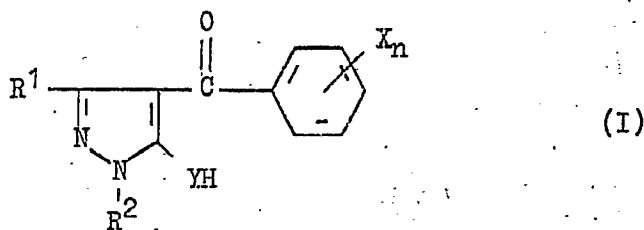
Resulta evidente de los resultados anteriores que los compuestos de pirazol (I) de esta invención tienen actividades herbicidas que los hacen de interés como herbicidas para arrozales, terrenos altos, o tierra de barbecho.

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

1
5
10
15
20
25
30

REIVINDICACIONES

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



donde

R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo,

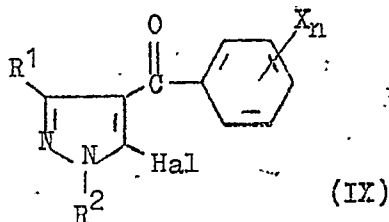
R² representa un grupo alquilo o un grupo alqueniilo,

X representa un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo alquilo, un grupo alquilo halogenado, un grupo alcoxi, un grupo alcanosulfonilo, un grupo ciano, un grupo alquiltio, un grupo acilo alifático o un grupo benzoilo y

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

Y representa un átomo de oxígeno o de azufre; o sales o ésteres de ácidos orgánicos de los mismos, cuyo procedimiento consiste en:

a) hacer reaccionar un derivado de 5-halopirazol de fórmula IX:



1 donde R^1 , R^2 , X, Y y n son los definidos anteriormente y Hal representa un átomo de halógeno, con un hidróxido de metal alcalino o un hidrosulfuro de metal alcalino para producir dicho derivado de pirazol I y

5 b) opcionalmente hacer reaccionar dicho derivado de pirazol I con un agente acilante para producir un éster de ácido orgánico del mismo o

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

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde R^2 en la fórmula I solo representa un radical alquilo.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde Y representa un átomo de oxígeno.

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

25 5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde R^1 es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 3 átomos de carbono, R^2 es un radical alquilo de 1 a 3 átomos
30

1

de carbono o un radical alqueno de 3 o 4 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno, un radical nitro, un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un radical alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, un radical alcanosulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono o un radical trifluorometilo.

5

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde R^1 es un radical metilo, R^2 es un radical metilo o un radical 2-propenilo y X es un átomo de cloro o un radical nitro, ciano, metilo, metoxi, metanosulfonilo o trifluorometilo.

10

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

1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxi pirazol,
1,3-dimetil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-5-hidroxi pirazol,
1,3-dimetil-4-(2-nitrobenzoil)-5-hidroxi pirazol,
15 1,3-dimetil-4-(2-bromobenzoil)-5-hidroxi pirazol,
1,3-dimetil-4-(2,5-diclorobenzoil)-5-hidroxi pirazol,
1,3-dimetil-4-(3,4-dimetoxibenzoil)-5-hidroxi pirazol,
1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-hidroxi pirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(4-metilbenzoiloxi)-
20 pirazol,

20

1-metil-4-(2-clorobenzoil)-5-hidroxi pirazol,
1,3-dimetil-4-(2-nitro-5-metilbenzoil)-5-hidroxi pirazol,
1,3-dimetil-4-(2-metanosulfonilbenzoil)-5-hidroxi pirazol,
1,3-dimetil-4-(2-yodobenzoil)-5-hidroxi pirazol,

25

1-etil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxi pirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-lauroiloxi pirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-estearciloxi pirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-crotoniloxi pirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-benzoiloxi pirazol,

30

metanosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-

- 1 pirazolilo,
4-toluensulfonato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-
pirazolilo,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-acetoxipirazol,
5 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-propioniloxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-isobutiriloxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(5-metil-3-oxo-4-iso-
xazolin-2-ilcarboniloxi)pirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(3-oxo-4-cloro-5-metil-
10 4-cloro-5-metil-4-isoxazolin-2-il-carboniloxi)pirazol,
clorohidrato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidro-
xipirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-metoxi carboniloxipi-
razol,
15 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-n-propoxi carboniloxi-
pirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-benciloxi carboniloxi-
pirazol,
sal cálcica de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidro-
20 xipirazol,
sal magnésica de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidro-
xipirazol,
sal de isopropilamina de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-
5-hidroxipirazol,
25 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-fenoxi carboniloxipi-
razol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-linoleiloxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-cloroacetoxipirazol,
succinato de bis-[1,3-dimetil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)]-5-
30

- 1 pirazolilo ,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-pivaloiloxi pirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-feniltiocarboniloxi-
pirazol,
- 5 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-n-butiltiocarboniloxi-
pirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-fenilacetoxi pirazol,
1,3-dimetil-4-(2-metilbenzoil)-5-hidroxipirazol,
1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(2,4-diclorofenoxi-
acetoxi)pirazol,
- 10 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(2,4-diclorobenzoil-
oxi)pirazol,
sal de aluminio de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-
hidroxipirazol,
- 15 sal de hierro de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hi-
droxipirazol,
sal cúprica de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidro-
xipirazol,
sal sódica de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidro-
xipirazol,
- 20 bencenosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-
pirazolilo,
4-toluensulfonato de 1,3-dimetil-4-(2-nitro-4-cloroben-
zoil)-5-pirazolilo,
- 25 bencenosulfonato de 1,3-dimetil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-
5-pirazolilo,
4-toluensulfonato de 1-etil-3-metil-4-(2,4-diclorobenzoil)-
5-pirazolilo,
- 30 1-etil-3-metil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-5-hidroxipirazol,
4-toluensulfonato de 1-etil-3-metil-4-(2-nitro-4-clorobenzoil)-

1

5-pirazolilo,

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

5

4-toluensulfonato de 1-alil-3-metil-4-(2-cloro-4-nitrobenzoil)-5-hidroxi-pirazolilo,

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

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

1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-mercaptopirazol y

1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-acetiltiopirazol.

10

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

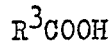
15

9. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde dicho éster de ácido orgánico es un éster con un ácido carboxílico alifático, alicíclico o aromático, un ácido carbámico, un ácido sulfónico, un diéster de ácido tiosulfónico, un ácido carbónico, un monoéster de ácido tiocarbónico, un ácido dibásico o un ácido 3-oxo-4-isoxazolin-2-il-carboxílico.

20

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

un ácido carboxílico de fórmula



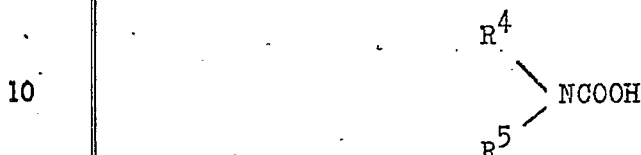
25

donde R^3 es un radical alquilo de 1 a 17 átomos de carbono, un radical haloalquilo de 1 a 4 átomos de carbono y 1 a 4 átomos de halógeno, un radical alquenilo de 2 a 17 átomos de carbono, un radical cicloalquilo de 5 a 7 miembros, un radical fenilo que contiene opcionalmente de 1 a 3 sustituyentes seleccionados entre un átomo de halógeno y radicales nitro o alquilo C_1-C_4 , un radical fenilalquilo

30

1 de 1 a 5 átomos de carbono en el radical alquilo y conte-
niendo opcionalmente de 1 a 3 sustituyentes seleccionados
entre radicales nitro y átomos de halógeno en el radical
5 fenilo, un radical estirilo o un radical fenoxialquilo de
1 a 3 átomos de carbono en el radical alquilo y contienien-
do opcionalmente uno o dos sustituyentes seleccionados en-
tre átomos de halógeno y radicales metilo;

un ácido carbónico de fórmula



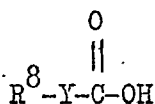
donde R^4 y R^5 son radicales alquilo de 1 a 4 átomos de car-
bono o representan conjuntamente un radical pentametileno;

un ácido sulfónico de fórmula



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

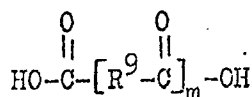
20 un ácido carbónico o un monoéster de ácido tiocarbó-
nico de fórmula:



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

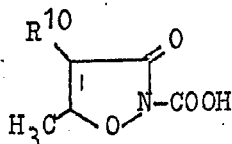
30 un ácido dibásico de fórmula:

1



5

donde R⁹ es un radical alquileo de 1 a 10 átomos de carbono, un radical vinileno o un radical fenileno o un enlace carbono-carbono y m es 0 o 1; o un ácido de fórmula:



10

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

15

20

25

30

11. Un procedimiento según la Reivindicación 9, donde dicho éster de ácido orgánico es un éster con dicho ácido carboxílico donde R³ es un radical haloalquilo de 1 o 2 átomos de carbono y 1 a 4 átomos de halógeno, un radical alqueno de 3 a 5 átomos de carbono, un radical cicloalquilo de 5 o 6 miembros, un radical fenilo que contiene opcionalmente uno a tres sustituyentes seleccionados entre radicales nitro, átomos de halógeno y radicales metilo, un radical fenilalquilo de 1 o 2 átomos de carbono en el radical alquilo y conteniendo opcionalmente 1-3 sustituyentes seleccionados entre radicales nitro y átomos de halógeno en el radical fenilo o un radical fenoxialquilo de 1 o 2 átomos de carbono en el radical alquilo y conteniendo opcionalmente uno o dos sustituyentes seleccionados entre átomos de halógeno y radicales nitro; dicho ácido sulfónico donde R⁶ es un radical alquilo de 1 a 3 átomos de carbono, un radical haloalquilo de 1 o 2 átomos de carbono y 1 a 3 átomos de halógeno o un radical fenilo que contiene opcionalmente un alquilo C₁ o C₂ o un sustituyente halógeno o dicho ácido dibásico donde R⁹ es un radical alquileo de 1

1 a 3 átomos de carbono y m es 0 o 1.

12. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente.

5 13. Un procedimiento según la Reivindicación 12, donde la reacción se lleva a cabo a la temperatura de reflujo del disolvente.

14. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 11, donde la reacción se lleva a cabo a la temperatura ambiente.

10 15. 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 DERIVADOS DE PIRAZOL.

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

Madrid, 16 noviembre 1.976

BERNARDO INGRIA

P.F.



20

25

30