



ESPAÑA

|       |    |                       |         |
|-------|----|-----------------------|---------|
| 19 ES | 21 | NUMERO                | 10 A1   |
|       | 21 |                       |         |
|       | 22 | FECHA DE PRESENTACION |         |
|       |    |                       | 7.12.76 |

PATENTE DE INVENCION

|                 |          |                |
|-----------------|----------|----------------|
| 30 PRIORIDADES: | 32 FECHA | 33 PAIS        |
| 31 NUMERO       |          |                |
| 639.744         | 11.12.75 | Estados Unidos |
| 724.502         | 20. 9.76 | " "            |

|                        |                                |                                      |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 61 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|                        | C07D; A01N                     |                                      |

54 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS HERBICIDAS.

71 SOLICITANTE (S)

ELI LILLY AND COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

307 East McCarty Street, Indianapolis, Indiana 46206, Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)

James Richard Beck y Robert Peter Gajewski, estadounidenses, los cuales han cedido sus derechos a la Cía. solicitante.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

**POOR  
QUALITY**

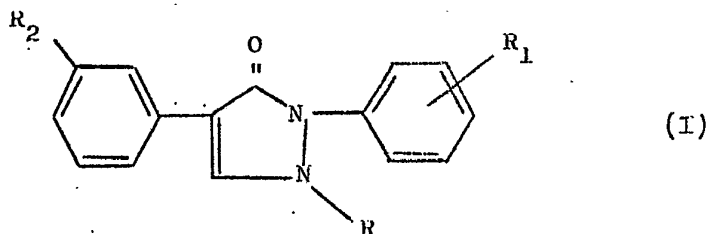
1 Esta invención pertenece al campo de la química agrícola, y proporciona nuevos compuestos herbicidas a la técnica. El crecimiento de malezas, las cuales frecuentemente son definidas como plantas que crecen en donde no son deseadas, tiene efectos perjudiciales bien conocidos sobre los cultivos que están infestados con dichas plantas. Las plantas indeseables que crecen en las tierras de siembra, así como en las tierras barbechadas, consumen las sustancias nutritivas y el agua del suelo y compiten con las plantas del cultivo por la luz del sol. De esta manera, las malezas constituyen un desagüe del suelo y ocasionan pérdidas apreciables en el rendimiento de los cultivos.

5  
10  
15 Los compuestos de la fórmula I que siguen son nuevos en la química orgánica. Sin embargo, son conocidos en el arte herbicida algunos compuestos que tienen relación con la presente invención. Investigadores previos han encontrado herbicidas entre las piridazinonas, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 3.644.355. Asimismo han sido descritos en la rama de la química agrícola ciertos herbicidas de pirimidinona, tales como las 6-alkil-2,5-dihalo-3-fenil-4-pirimidinonas de la Patente de los Estados Unidos Número 3.823.135.

20  
25 Han sido descritas ciertas difenil-5-pirazolinonas, por ejemplo, el compuesto de 3-metil-1,4-difenilo de Beckh, Ber. 31, 3164 (1898) y el compuesto de 2-metil-1,3-difenilo de Knorr y colaboradores, Ber. 20, 2549 (1887). Una pirazolinona farmacéutica es la 2,3-dimetil-1-fenil-3-pirazolin-5-ona, denominada antipirina, la cual fue utilizada anteriormente como analgésico. Merck Index, 93 (octava edición 1968).

30 Esta invención proporciona a la técnica de la

1 química agrícola nuevos compuestos de la fórmula general

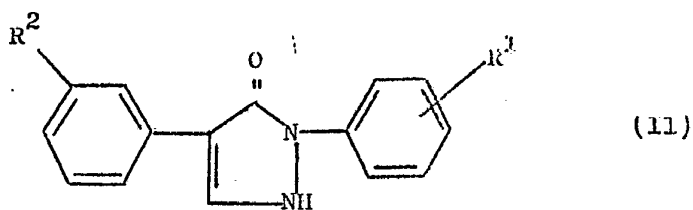


en donde

R es alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

10 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente hidrógeno, cloro, fluor, bromo, metilo o trifluormetilo, con la condición de que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> no representan simultáneamente hidrógeno; y con la condición de que R<sup>1</sup> no puede ser bromo o cloro en la posición 4.

15 Los compuestos de la fórmula (I) se preparan haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula general



en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son como se define anteriormente, con un agente de alquilación en presencia de una base.

25 Los agentes de alquilación adecuados y las bases son haluros de alquilo, tales como un yoduro de alquilo en presencia de una base inorgánica fuerte, o un sulfato de dialquilo bajo condiciones básicas fuertes. La temperatura de reacción más conveniente para la alquilación es la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción. Las alquilaciones

30

1 de este tipo frecuentemente son preformadas y son comunes en la literatura química.

En la fórmula (I), el término alquilo de  $C_1-C_3$  se refiere a metilo, etilo o propilo.

5 Se cree que la fórmula (I) anterior describe la invención claramente. Con objeto de asegurar que los químicos agrícolas entiendan la invención, sin embargo, se presentan los siguientes compuestos ejemplares. Se entenderá que los compuestos que siguen no limitan la invención, sino que  
10 meramente son típicos de ella.

4-(3-bromofenil)-2-metil-1-fenil-3-pirazolin-5-ona

1-(3-clorofenil)-2-etil-4-(3-fluorofenil)-3-pirazolin-5-ona

15 4-(3-clorofenil)-1-(2-fluorofenil)-2-propil-3-pirazolin-5-ona

1,4-bis(3-bromofenil)-2-metil-3-pirazolin-5-ona

20 2-propil-1,4-bis(m-tolil)-3-pirazolin-5-ona

4-(3-clorofenil)-2-metil-1-(alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil)-3-pirazolin-5-ona

2-etil-1-fenil-4-(m-tolil)-3-pirazolin-5-ona

1-(3-clorofenil)-2-metil-4-(m-tolil)-3-pirazolin-5-ona

25 1-(2-bromofenil)-2-propil-4-(alfa, alfa, alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona

4-(3-clorofenil)-2-metil-1-(o-tolil)-3-pirazolin-5-ona

30 4-(3-bromofenil)-1-(2-clorofenil)-2-metil-3-pirazolin-5-ona

1 2-etil-1,4-bis(alfa, alfa, alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona

1-(3-fluorofenil)-2-metil-4-(alfa, alfa, alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona

5 2-etil-1-(2-fluorofenil)-4-(3-fluorofenil)-3-pirazolin-5-ona

2-etil-1-(3-fluorofenil)-4-(m-tolil)-3-pirazolin-5-ona

10 4-(3-bromofenil)-1-(4-fluorofenil)-2-propil-3-pirazolin-5-ona

1-(2-bromofenil)-4-(3-fluorofenil)-2-propil-3-pirazolin-5-ona

1-(3-bromofenil)-2-metil-4-(m-tolil)-3-pirazolin-5-ona

15 2-metil-4-(m-tolil)-1-(alfa, alfa, alfa-trifluoro-q-tolil)-3-pirazolin-5-ona

4-(3-fluorofenil)-2-metil-1-(alfa, alfa, alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona

20 Los compuestos preferidos de la fórmula (1) son aquellos en donde R es alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; R<sup>1</sup> es hidrógeno, cloro o flúor; y con la condición de que R<sup>1</sup> no puede ser cloro en la posición 4;

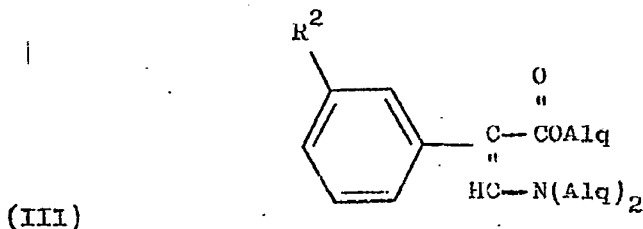
R<sup>2</sup> es trifluormetilo.

25 Tales compuestos preferidos son identificados más particularmente como los siguientes:

30 2-metil-1-fenil-4-(alfa, alfa, alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, 2-etil-1-fenil-4-(alfa, alfa, alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, 2-etil-1-(4-fluorofenil)-4-(alfa, alfa, alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, 2-etil-1-(3-clorofenil)-4-(alfa, alfa, alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pira-

1 zolin-5-ona, 2-metil-1-(3-clorofenil)-4-(alfa, alfa, alfa-tri-  
fluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, 2-metil-1-(2-clorofenil)-  
4-(alfa, alfa, alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, -  
1-(3-bromofenil)-2-etil-4-(alfa, alfa, alfa-trifluoro-m-tolil)-  
5 -3-pirazolin-5-ona, 1,4-bis(3-clorofenil)-2-etil-3-pirazolin-  
5-ona y 2-metil-1-(4-fluorofenil)-4-(alfa, alfa, alfa-trifluo-  
ro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona.

10 Los materiales de partida para los compues-  
tos de la fórmula (II) se preparan más ventajosamente por  
medio de un procedimiento de dos etapas. En primer lugar, un  
éster de metilo o de etilo del ácido fenilacético, llevando  
el sustituyente R<sup>2</sup> en el anillo de fenilo, se hace reaccionar  
con di(Alq)-acetal de di(Alq)formamida puro o en dimetilfor-  
mamida para producir un éster sustituido intermediario del  
15 ácido atrópicò de la fórmula (III) que sigue.



20 El término Alq se refiere a metilo o etilo. La reacción se  
lleva a cabo a temperaturas de aproximadamente 80 a aproxima-  
damente 140°C., en un matraz abierto a la atmósfera.

25 El producto intermedio III se hace reaccionar  
después con una fenilhidrazina o un hidroháluro de la misma,  
llevando el sustituyente R<sup>1</sup>, si lo hay, en su anillo de feni-  
lo, para formar el material de partida deseado de la fórmula  
(II). Cuando se utiliza una fenilhidrazina en la forma de ba-  
se libre, la reacción se lleva a cabo en un disolvente apróti-  
co. Los disolventes aromáticos tales como benceno y tolueno,  
30

1 los alifáticos tales como hexano y octano y los disolventes  
halogenados tales como cloruro de metileno y cloroformo, son  
disolventes apropiados. Los xilenos son los disolventes pre-  
feridos. La temperatura de reacción más conveniente es la  
5 temperatura de reflujo de la mezcla de reacción, pero pueden  
utilizarse otras temperaturas que van desde la temperatura  
ambiente hasta aproximadamente 120°C., si es conveniente en  
un caso dado.

10 Cuando se utiliza un hidroháluro de fenilhidrazina, la reacción puede llevarse a cabo en un disolvente  
aprótico tal como se describe en lo que antecede en presen-  
cia de una base. Son bases satisfactorias las aminas orgáni-  
cas terciarias tales como trietilamina, piridina, trietanol-  
amina y similares, y las bases inorgánicas tales como carbona-  
to de potasio, bicarbonato de sodio, hidróxidos de metal al-  
calino y similares.

15 Alternativamente, las reacciones que utili-  
zan hidroháluros de fenilhidrazina pueden llevarse a cabo -  
haciendo reaccionar primero la hidrazina con el producto in-  
termedio (III) en un alcohol inferior a la temperatura de re-  
20 flujo de la mezcla para intercambiar el grupo di(Alq)amino  
del producto intermedio (III) con la porción de arilhidrazi-  
na. El producto intermedio resultante luego puede ciclizarse  
mediante calentamiento en un disolvente aprótico tal como xi-  
25 leno a temperaturas que van desde aproximadamente 50° hasta  
aproximadamente 120°C. Alternativamente, el producto interme-  
dio resultante puede ciclizarse mediante calentamiento en un  
alcohol inferior a la temperatura de reflujo con bases inór-  
gánicas tales como carbonato de potasio, hidróxidos de metal  
30 alcalino o alcóxidos de metal alcalino.

1

Todos los compuestos de partida utilizados para preparar los compuestos de la fórmula (III) son comúnmente conocidos en la rama química y se pueden obtener fácilmente.

5

Se mostrarán unos cuantos ejemplos preparativos típicos para asegurar que los químicos orgánicos puedan obtener cualquier compuesto deseado de la fórmula (I). Todos los productos que se describen a continuación fueron identificados por medio de análisis de resonancia magnética nuclear y microanálisis elemental.

10

EJEMPLO 1

15

Una porción de 10,9 gramos de éster metílico de ácido 3-trifluormetilfenilacético, se combina con 11,9 gramos de dimetilacetal de dimetilformamida y la mezcla se calienta durante la noche en el baño de vapor. En la mañana, la mezcla de reacción se recoge en metanol y se vierte sobre hielo. La mezcla acuosa se filtra y los sólidos se recristalizan en etanol acuoso para producir 4 gramos de éster metílico de ácido m-trifluormetil-beta-(dimetilamino)atrópico, con punto de fusión de 45-49°C.

20

25

El éster preparado anteriormente se combina con 1,6 gramos de fenilhidrazina en 25 ml. de benceno y la mezcla se somete a reflujo durante la noche. Se agregan aproximadamente 25 ml. de p-xileno y la mezcla se somete a reflujo durante 2 horas más. La mezcla de reacción luego se enfría y los sólidos resultantes se separan mediante filtración y son identificados como 2,6 gramos de 1-fenil-4-(alfa,alfa,alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona.

30

Una porción de 1,5 gramos de la pirazolinona se disuelve en 50 ml. de metanol y se agregan 0,7 gramos de

1 yoduro de metilo y 0,7 gramos de carbonato de potasio. La  
mezcla se agita a temperatura de reflujo durante la noche.  
La mezcla luego se vierte en hielo y la mezcla acuosa se fil-  
tra para recuperar el producto, el cual se recristaliza en  
5 acetato de etilo-hexano. El producto es 0,85 gramos de 2-me-  
til-1-fenil-4-(alfa,alfa,alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-  
5-ona, con punto de fusión de 153-155°C.

|   | <u>Teórico</u> | <u>Encontrado</u> |
|---|----------------|-------------------|
| C | 64,15%         | 64,17%            |
| H | 4,12           | 4,19              |
| N | 8,80           | 8,77              |

10 EJEMPLO 2

Una porción de 9 gramos de éster metílico de  
ácido 3-fluorofenilacético, se hace reaccionar con 6,5 gra-  
15 mos de dimetilacetal de dimetilformamida en 15 ml. de dime-  
tilformamida a una temperatura de 120°C., para producir 11,2  
gramos del éster metílico de ácido m-fluoroatrópico corres-  
pondiente. El éster se hace reaccionar con 5,4 gramos de fe-  
nilhidrazina en 50 ml. de tolueno a la temperatura de reflu-  
20 jo durante 4 horas. Luego se agrega un volumen igual de m-xi-  
leno y la mezcla se somete a reflujo durante la noche. La  
mezcla luego se enfría y se decanta y los sólidos se trituran  
con benceno y se filtra. Los sólidos que se separan se suspen-  
den en benceno caliente-acetato de etilo y se filtran nueva-  
25 mente. Los sólidos luego se recristalizan en etanol para pro-  
ducir 2,9 gramos de 1-fenil-4-(3-fluorofenil)-3-pirazolin-5-  
ona, con punto de fusión de 189°C.

Una porción de 2,4 gramos de la pirazolinona  
anterior se combina con 3,9 gramos de yoduro de metilo y se  
30 hace reaccionar como se describe en el Ejemplo 1 anterior. El

1 producto, después de la recristalización en benceno-hexano, es 1,5 gramos de 2-metil-1-fenil-4-(3-fluorofenil)-3-pirazolin-5-ona, con punto de fusión de 134°C.

5

|   | <u>Teórico</u> | <u>Encontrado</u> |
|---|----------------|-------------------|
| C | 71,63%         | 71,35%            |
| H | 4,88           | 5,01              |
| N | 10,44          | 10,17             |

EJEMPLO 3

10 Una porción de 3 gramos de la pirazolinona 2-insustituída del Ejemplo 1 se hace reaccionar con 10 ml. de yoduro de propilo para producir 0,45 gramos de 1-fenil-2-propil-4-(alfa,alfa,alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, en forma de un líquido oleoso.

15

|   | <u>Teórico</u> | <u>Encontrado</u> |
|---|----------------|-------------------|
| C | 65,89%         | 65,64%            |
| H | 4,95           | 5,09              |
| N | 8,09           | 7,97              |

EJEMPLO 4

20 Una porción de 2,5 gramos de la pirazolinona 2-insustituída del Ejemplo 1, se hace reaccionar con 1,2 gramos de yoduro de etilo. El producto alquilado es 1,2 gramos de 2-etil-1-fenil-4-(alfa,alfa,alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, con punto de fusión de 156-157°C.

25

|   | <u>Teórico</u> | <u>Encontrado</u> |
|---|----------------|-------------------|
| C | 65,06%         | 65,25%            |
| H | 4,55           | 4,65              |
| N | 8,43           | 8,40              |

EJEMPLO 5

30 Una porción de 17 gramos de éster metílico de ácido 3-clorofenilacético, se combina con 12 gramos de dime-

1 tilacetal de dimetilformamida en 100 ml. de dimetilformami-  
da y la mezcla se calienta en un matraz abierto a la tempe-  
ratura de ebullición de la mezcla durante 6 horas. La mez-  
cla de reacción caliente luego se vierte sobre hielo y la -  
5 mezcla acuosa se filtra. Los sólidos se recrystalizan en ben-  
ceno-hexano para producir 13 gramos del éster metílico de -  
ácido 3-cloroatrópico, con punto de fusión de 84-86°C.

Una porción de 4,8 gramos del intermediario anterior se hace reaccionar con 2,2 gramos de fenilhidrazi-  
10 na para producir 3,5 gramos de 1-fenil-4-(3-clorofenil)-3-pi-  
razolin-5-ona, con punto de fusión de 197-199°C.

Una porción de 2 gramos del intermediario anterior se alquila con 2,7 gramos de yoduro de metilo para  
15 producir un gramo de 2-metil-1-fenil-4-(3-clorofenil)-3-pira-  
zolin-5-ona, con punto de fusión de 149-150°C.

|   | <u>Teórico</u> | <u>Encontrado</u> |
|---|----------------|-------------------|
| C | 67,49%         | 67,24%            |
| H | 4,60           | 4,38              |
| N | 9,84           | 9,80              |

20 EJEMPLO 6

Una porción de 5,5 gramos del éster atrópico del Ejemplo 1 se combina con 3,5 gramos de clorhidrato de 4-  
25 fluorofenilhidrazina y 2 gramos de trietilamina en 50 ml. de benceno. La mezcla se agita a la temperatura de reflujo du-  
rante 5 horas, después de lo cual se deja evaporar aproxima-  
damente la mitad del benceno y se agrega una cantidad equiva-  
lente de m-xileno. La mezcla luego se agita a la temperatura de reflujo durante la noche, y la mezcla se evapora hasta se-  
30 quedad bajo vacío. El residuo se divide entre acetato de etilo y agua, y la capa orgánica se seca sobre sulfato de sodio

1 y se evapora hasta sequedad. El residuo se cromatografía  
sobre gel de sílice con acetato de etilo como el eluyente.  
Las fracciones que contienen producto se combinan y se eva-  
5 poran hasta sequedad para producir aproximadamente 3,5 gra-  
mos de producto crudo, el cual se recristaliza en metanol pa-  
ra producir 2,7 gramos de 1-(4-fluorofenil)-4-(alfa,alfa,al-  
fa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona purificada, con pun-  
to de fusión de 171-173°C.

10 Dos gramos del intermediario anterior se al-  
quilan con 2,7 gramos de yoduro de metilo para producir 1,6  
gramos de 2-metil-1-(4-fluorofenil)-4-(alfa,alfa,alfa-tri-  
fluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, con punto de fusión de  
165°C.

15

|   | <u>Teórico</u> | <u>Encontrado</u> |
|---|----------------|-------------------|
| C | 60,72%         | 60,99%            |
| H | 3,60           | 3,58              |
| N | 8,33           | 8,32              |

EJEMPLO 7

20 Una porción de 3,5 gramos del éster atrópico  
del Ejemplo 1 se hace reaccionar con 2,3 gramos de clorhidra-  
to de 3-clorofenilhidrazina en presencia de 1,3 gramos de  
trietilamina en m-xileno de acuerdo con el esquema del Ejem-  
plo 6. El producto es 2 gramos de 1-(3-clorofenil)-4-(alfa,  
alfa,alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, con punto de  
25 fusión de 182-184°C.

30 Una porción de 1,65 gramos del producto in-  
termedio anterior se alquila con 2 gramos de yoduro de metilo  
para producir un gramo de 2-metil-1-(3-clorofenil)-4-(alfa,  
alfa,alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, con punto de  
fusión de 130-131°C.

|   | <u>Teórico</u> | <u>Encontrado</u> |
|---|----------------|-------------------|
| 1 | C 57,89%       | 58,13%            |
|   | H 3,43         | 3,59              |
|   | N 7,94         | 8,04              |

EJEMPLO 8

Una porción de 2,2 gramos del éster atróptico del Ejemplo 1 se hace reaccionar con 1,3 gramos de clorhidrato de m-tolilhidrazina en presencia de trietilamina para producir 1,7 gramos de 1-(m-tolil)-4-(alfa,alfa,alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, con punto de fusión de 158-159°C.

Una porción de 1,6 gramos del producto intermedio anterior se alquila con 2 gramos de yoduro de metilo para producir un gramo de 2-metil-1-(m-tolil)-4-(alfa,alfa,alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, con punto de fusión de 153-154°C.

|    | <u>Teórico</u> | <u>Encontrado</u> |
|----|----------------|-------------------|
| 15 | C 65,06%       | 65,19%            |
|    | H 4,55         | 4,32              |
| 20 | N 8,43         | 8,33              |

EJEMPLO 9

Una porción de 3,5 gramos del éster atróptico del Ejemplo 1 se hace reaccionar con 2,7 gramos de clorhidrato de alfa,alfa,alfa-trifluoro-m-tolilhidrazina en presencia de trietilamina para producir 2,4 gramos de 1,4-bis(alfa,alfa,alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, con punto de fusión de 207-208°C.

Una porción de 1,8 gramos de la pirazolinona anterior, se hace reaccionar con 2 gramos de yoduro de metilo para producir 1,25 gramos de 2-metil-1,4-bis(alfa,alfa,al

30

1 fa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, con punto de fusión de 110-111°C.

|   | <u>Teórico</u> | <u>Encontrado</u> |
|---|----------------|-------------------|
| 5 | C 56,26%       | 56,04%            |
|   | H 2,62         | 2,86              |
|   | N 7,29         | 7,19              |

EJEMPLO 10

10 Una porción de 2,7 gramos del éster atrópico del Ejemplo 1 se hace reaccionar con 1,8 gramos de clorhidrato de 2-clorofenilhidrazina en presencia de trietilamina para producir un gramo de 1-(2-clorofenil)-4-(alfa,alfa,alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, con punto de fusión de 236°C.

15 Un gramo de la pirazolinona anterior se alquila con un gramo de yoduro de metilo para producir 0,45 gramos de 2-metil-1-(2-clorofenil)-4-(alfa,alfa,alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, con punto de fusión de 175°C.

|    | <u>Teórico</u> | <u>Encontrado</u> |
|----|----------------|-------------------|
| 20 | C 57,87%       | 57,39%            |
|    | H 3,40         | 3,51              |
|    | N 7,94         | 7,93              |

EJEMPLO 11

25 Una porción de 2,6 gramos de 1-(3-clorofenil)-4-(alfa,alfa,alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, preparada en el Ejemplo 7, se alquila con yoduro de etilo para producir 0,25 gramos de 2-etil-1-(3-clorofenil)4-(alfa,alfa,alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, un líquido oleoso.

|    | <u>Teórico</u> | <u>Encontrado</u> |
|----|----------------|-------------------|
| 30 | C 58,95%       | 58,89%            |
|    | H 3,85         | 3,61              |
|    | N 7,64         | 7,52              |

EJEMPLO 12

1 Una porción de 15 gramos del éster atrópico  
del Ejemplo 1 se deja reaccionar con 10 gramos de clorhidra  
to de 3-fluorofenilhidrazina en metanol a la temperatura de  
5 reflujo durante aproximadamente 2 días. El disolvente se  
evapora y el residuo se divide entre acetato de etilo y agua.  
La capa orgánica se separa y se concentra al vacío para de-  
jar un residuo. El residuo se recrystaliza en una mezcla de  
acetato de etilo y hexano para producir un producto que tie-  
10 ne un punto de fusión de aproximadamente 172°C., y que pesa  
2,1 gramos. El producto es identificado como la 1-(3-fluoro-  
fenil)-4-(alfa, alfa, alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-  
ona.

15 Los 2,1 gramos de la pirazolinona preparada  
anteriormente se colocan en 40 ml. de etanol junto con 15 ml.  
de yoduro de etilo y un gramo de carbonato de potasio y la  
mezcla se somete a reflujo durante aproximadamente 8 horas.  
La mezcla del producto de reacción se concentra al vacío y  
el residuo se divide entre acetato de etilo y agua. La capa  
20 de acetato de etilo se separa y se seca, y se concentra al  
vacío, y el residuo se cromatografía sobre una columna de  
gel de sílice utilizando una mezcla de acetato de etilo y he  
xano en una proporción de 1:2. El producto que se aísla tiene  
un punto de fusión de aproximadamente 140-141°C., y pesa 0,7  
25 gramos. El producto es identificado como la 2-etil-1-(3-fluo-  
rofenil)4-(alfa, alfa, alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-  
ona.

|   | <u>Teórico</u> | <u>Encontrado</u> |
|---|----------------|-------------------|
| C | 61,71%         | 61,72%            |
| H | 4,00           | 4,06              |
| N | 8,00           | 8,00              |

EJEMPLO 13

Una porción de 4 gramos de 1,4-bis(alfa,alfa-alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona (del Ejemplo 9) se calienta con 20 ml. de yoduro de etilo, 3 gramos de carbonato de potasio y 40 ml. de etanol a la temperatura de reflujo durante aproximadamente 4 horas. La mezcla del producto de reacción se concentra al vacío y se extrae con acetato de etilo. El extracto se seca sobre sulfato de magnesio anhidro, el agente de secado se filtra y el filtrado se concentra al vacío. Al reposar durante la noche el residuo solidifica y se recristaliza en una mezcla de hexano y benceno. El sólido se cromatografía sobre una columna de gel de sílice utilizando una mezcla de acetato de etilo y hexano en la proporción de 1:2. El producto de la columna luego se recristaliza en una mezcla de hexano y benceno para rendir el producto que tiene un punto de fusión de aproximadamente 110 a 111°C., y es identificado como la 2-etil-1,4-bis(alfa,alfa,alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona.

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

|   | <u>Teórico</u> | <u>Encontrado</u> |
|---|----------------|-------------------|
| C | 57,00%         | 56,63%            |
| H | 3,50           | 3,49              |
| N | 7,00           | 6,85              |

EJEMPLO 14

Una porción de 13,7 gramos del éster atrópico del Ejemplo 1, se hace reaccionar con 11,2 gramos de hidrocloreuro de 3-bromo-fenilhidrazina en 100 ml. de metanol, a la temperatura de reflujo durante la noche. Se evaporó el disolvente y el residuo es reflujo en 100 ml. de m-xileno y 5 g. de trietilamina durante aproximadamente 16 horas. La mezcla reaccional se concentra in vacuo y el residuo se cromatografía

1 en una columna de gel de sílice, empleando acetato de etilo-  
hexano en relación 1:1. Se obtienen 7,5 g. de producto que  
se identificó como 1-(3-bromofenil)-4-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluoro-m-  
tolil)-3-pirazolin-5-ona.

5 Se combina una porción de 7,5 g. de la pira-  
zolinona anterior con 4 g. de carbonato de potasio y 15 ml.  
de yoduro de etilo en 100 ml. de etanol y se calienta del -  
mismo modo como se describió previamente para otros compues-  
tos similares. Se obtuvieron 2,0 g. de un producto que tiene  
10 un punto de fusión de aproximadamente 106°C., y se identifi-  
có como 1-(3-bromofenil)-2-etil-4-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluoro-m-tolil)-  
3-pirazolin-5-ona.).

|      | <u>Teórico</u> | <u>Encontrado</u> |
|------|----------------|-------------------|
| 15 C | 52,57%         | 52,80%            |
| H    | 3,43           | 3,49              |
| N    | 6,81           | 6,98              |

EJEMPLO 15

Una porción de 6 g. de 1-(4-fluorofenil)-4-  
20 ( $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona) (preparada en el  
Ejemplo 6) se mezcló con 4 g. de carbonato de potasio y 15 ml.  
yoduro de etilo y se reflujo durante la noche. Se aislaron  
del modo usual 1,8 g. de producto que tiene un punto de fu-  
sión de aproximadamente 92°C., y se identificó como 2-etil-  
1-(4-fluorofenil)-4-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-  
25 ona.

|      | <u>Teórico</u> | <u>Encontrado</u> |
|------|----------------|-------------------|
| 30 C | 61,72%         | 61,87%            |
| H    | 4,03           | 4,20              |
| N    | 8,00           | 8,06              |

EJEMPLO 16

1

Una porción de 12 gramos del éster metílico de ácido 3-cloroatrópico (preparado en el Ejemplo 5 anterior) se deja reaccionar con 10 gramos de clorhidrato de 3-clorofenilhidrazina en 100 ml. de metanol a la temperatura de reflujo durante la noche. Se obtienen 10 gramos de producto que tiene un punto de fusión de aproximadamente 173-174°C., y es identificado como la 1,4-bis(3-clorofenil)-3-pirazolin-5-ona.

5

10

Una mezcla de 7 gramos de la pirazolinona preparada anteriormente, 4 gramos de carbonato de potasio y 15 ml. de yoduro de etilo en etanol, se somete a reflujo durante la noche. Se aislan, después de la recristalización en éter, 3,0 gramos de producto que tiene un punto de fusión de aproximadamente 101°C., y es identificado como la 1,4-bis(3-clorofenil)-2-etil-3-pirazolin-5-ona.

15

|   | <u>Teórico</u> | <u>Encontrado</u> |
|---|----------------|-------------------|
| C | 61,28%         | 61,04%            |
| H | 4,24           | 4,21              |
| N | 8,41           | 8,55              |

20

EJEMPLO 17

25

Una mezcla de 12 gramos del éster metílico de ácido 3-cloroatrópico (preparado en el Ejemplo 5 anterior), 13 gramos de clorhidrato de m-trifluorometilfenilhidrazina y 100 ml. de metanol, se somete a reflujo durante la noche para producir 4,6 gramos de producto que tiene un punto de fusión de aproximadamente 190-192°C., y es identificado como la 4-(3-clorofenil)-1-(alfa,alfa,alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona.

30

Una mezcla de 4,6 gramos de la pirazolinona preparada anteriormente, 4 gramos de carbonato de potasio,

1 15 ml. de yoduro de etilo y 50 ml. de etanol, se somete a re-  
flujo durante la noche. La mezcla del producto de reacción  
se elabora en la forma acostumbrada para dar 1,8 gramos de  
5 producto que tiene un punto de fusión de aproximadamente 113-  
114°C., y es identificado como la 4-(3-clorofenil)-2-etil-1-  
(alfa, alfa, alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona.

|   | <u>Teórico</u> | <u>Encontrado</u> |
|---|----------------|-------------------|
| C | 58,95%         | 58,84%            |
| H | 3,85           | 3,89              |
| N | 7,64           | 7,63              |

10

EJEMPLO 18

15

Una porción de 120 gramos de éster metílico del ácido fenilacético, se combina con 95 gramos de dimetil-acetal de dimetilformamida en 200 mililitros de dimetilforma-  
mida, y se calienta a reflujo moderado durante aproximadamen-  
te cuatro días, mientras se agregan, a intervalos, porciones  
de 5 gramos de dimetilformamida hasta que se ha agregado un  
total de 140 gramos adicionales. Al final del período de ca-  
lentamiento, la mezcla de reacción se deja enfriar a la tem-  
peratura ambiente y se vierte sobre hielo picado. El producto  
20 oleoso que se separa cristaliza eventualmente. El producto -  
cristalino se lava con agua, se enfría en el refrigerador, se  
filtra y se seca con aire. El producto crudo se recrystaliza  
en ciclohexano para dar un producto que tiene un punto de fu-  
sión de aproximadamente 58 a 60°C., el cual es identificado  
25 como el éster metílico del ácido beta-(dimetilamino)atrópico.

20

25

|   | <u>Teórico</u> | <u>Encontrado</u> |
|---|----------------|-------------------|
| C | 70,22%         | 70,47%            |
| H | 7,37           | 7,36              |
| N | 6,82           | 6,85              |

30

1 Una mezcla de 10,5 gramos del éster metílico  
del ácido atropico, 9,1 gramos de clorhidrato de 3-clorofe-  
nilhidrazina y 200 ml. de metanol, se somete a reflujo duran-  
te la noche. La mezcla del producto de reacción se elabora  
5 en la forma usual para dar 11 gramos de la 1-(3-clorofenil)-  
4-fenil-3-pirazolin-5-ona cruda. Una muestra recristalizada  
en metanol tiene un punto de fusión de aproximadamente 211 a  
212°C.

10 Una mezcla de 4 gramos de la pirazolinona -  
preparada anteriormente, 20 ml. de yoduro de etilo, 20 ml. de  
bromuro de etilo, 3 gramos de carbonato de potasio y 40 ml.  
de etanol, se somete a reflujo durante aproximadamente 4 ho-  
ras. La mezcla del producto de reacción se elabora hasta dar  
0,9 gramos de un aceite, el cual es identificado como la -  
15 1-(3-clorofenil)-2-etil-4-fenil-3-pirazolin-5-ona.

|   | <u>Teórico</u> | <u>Encontrado</u> |
|---|----------------|-------------------|
| C | 68,34%         | 68,15%            |
| H | 5,06           | 4,89              |
| N | 9,38           | 9,29              |

20 EJEMPLO 19

Una mezcla de 8,2 gramos del éster metílico  
del ácido atropico (preparado en el Ejemplo 18), 8,5 gramos  
de clorhidrato de m-trifluorometilfenilhidrazina, 100 ml. de  
benceno y 4 gramos de trietilamina, se somete a reflujo y se  
25 elabora para dar 6,5 gramos de 4-fenil-1-(alfa,alfa,alfa-tri-  
fluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona que tiene un punto de fusión  
de aproximadamente 210-213°C.

30 Una mezcla de 2,2 gramos de la pirazolinona  
preparada anteriormente, 2 gramos de carbonato de potasio, 25  
ml. de yoduro de etilo y 25 ml. de etanol, se somete a reflu-

1 jo durante aproximadamente 3 horas. La mezcla de reacción se  
elabora en la forma usual para dar un aceite que es identifi-  
cado por medio de espectro de resonancia magnética nuclear  
5 como la 2-etil-4-fenil-1-(alfa, alfa, alfa-trifluoro-m-tolil)-  
3-pirazolin-5-ona.

Los compuestos de la fórmula (I) han sido  
probados en un número de sistemas de pruebas herbicidas para  
determinar la magnitud de su eficacia herbicida. Los resulta-  
dos producidos por los compuestos en las pruebas representa-  
10 tivas que se reportan a continuación son ejemplarios de la  
actividad de los compuestos.

Los regímenes de aplicación del compuesto se  
expresan en kilogramos del compuesto por hectárea de tierra  
(ka/ha.) a través de este documento.

15 Los espacios en blanco en las tablas que si-  
guen indican que el compuesto no fue probado contra las es-  
pecies mencionadas. En las pruebas que siguen, las plantas se  
clasifican en una escala de 1 a 5, en la cual el número 1 in-  
dica plantas normales y el número 5 indica plantas muertas o  
20 que no brotaron. Los compuestos son identificados por los nú-  
meros de su ejemplo.

#### PRUEBA 1

##### Prueba de Invernadero de Amplio Espectro

25 Macetas de plástico se llenan con tierra de  
invernadero esterilizada arenosa y se plantan semillas de to-  
mate, garranchuelo grande y amaranto. Cada maceta es fertili-  
zada individualmente.

Los compuestos de prueba se aplican después  
de la emergencia a ciertas macetas y antes de la emergencia a  
30 otras. Las aplicaciones después de la emergencia de los com-

1        puestos se rocían sobre las plantas que han brotado aproxima-  
damente 12 días después de que las semillas fueron plantadas.  
Las aplicaciones antes de la emergencia se rocían sobre la  
tierra un día después de que las semillas fueron plantadas.

5                Cada compuesto de prueba se disuelve en ace-  
tona:etanol 1:1 en la proporción de 2 gramos por 100 ml. La  
solución también contiene aproximadamente 2 gramos por 100  
ml. de una mezcla de agentes tensioactivos aniónicos y no -  
iónicos. Un ml. de la solución se diluye hasta 4 ml. con agua  
desionizada y se aplica a cada maceta 1-1/2 ml. de la solu-  
10              ción resultante, dando por resultado un régimen de aplicación  
de 16,8 kg./ha. del compuesto de prueba.

15              Después de que se aplicaron los compuestos,  
las macetas se mueven al invernadero, se riegan según sea ne-  
cesario, y se observan y clasifican aproximadamente 10 a 13  
días después de la aplicación de los compuestos. En cada prue-  
ba se utilizan como normas plantas de control no tratadas.

20              La tabla que sigue reporta los resultados de  
la prueba de compuestos típicos de la fórmula (I).

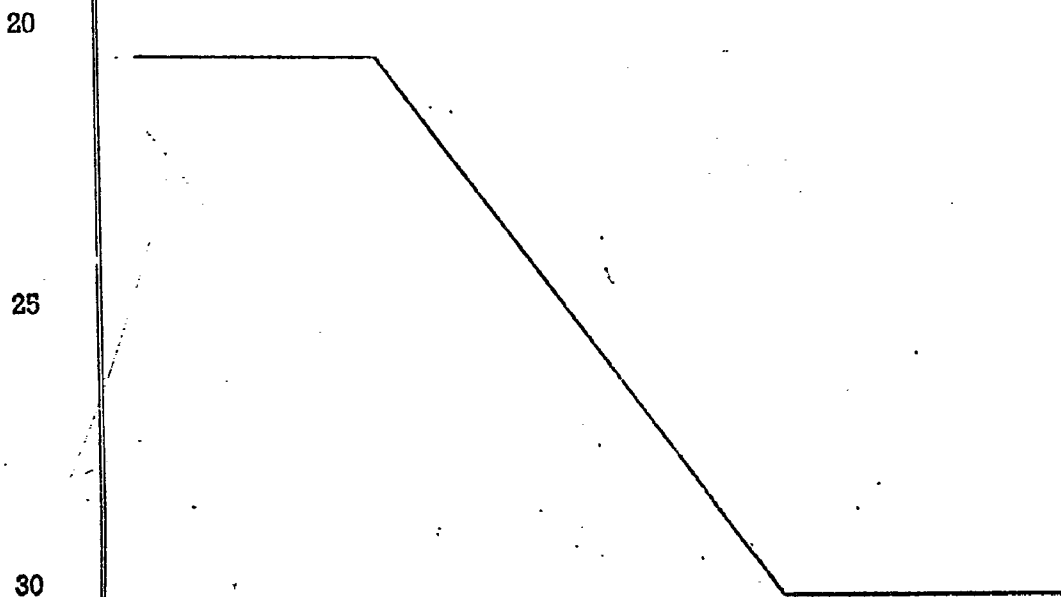


TABLA 1

| Compuesto<br>del<br>Ejemplo<br>No. | <u>Pre-emergencia</u> |                                      |                 | <u>Post-emergencia</u> |                                      |                 |
|------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------|------------------------|--------------------------------------|-----------------|
|                                    | <u>Tomate</u>         | <u>Garran-<br/>chuelo<br/>Grande</u> | <u>Amaranto</u> | <u>Tomate</u>          | <u>Garran-<br/>chuelo<br/>Grande</u> | <u>Amaranto</u> |
| 1                                  | 3                     | 4                                    | 4               | 4                      | 3                                    | 2               |
| 2                                  | 5                     | 5                                    | 5               | 5                      | 5                                    | 5               |
| 4                                  | 5                     | 5                                    | 5               | 4                      | 4                                    | 4               |
| 5                                  | 4                     | 5                                    | 5               | 5                      | 5                                    | 5               |
| 6                                  | 4                     | 5                                    | 4               | 3                      | 4                                    | 4               |
| 7                                  | 3                     | 4                                    | 4               | 5                      | 3                                    | 5               |
| 8                                  | 3                     | 4                                    | 3               | 4                      | 4                                    | 3               |
| 9                                  | 2                     | 5                                    | 5               | 2                      | 3                                    | 3               |

1

5

10

15

20

25

30



TABLA 1

Pre-emergencia

Post-emergencia

| <u>Garran-<br/>chuelo<br/>Grande</u> | <u>Amaranto</u> | <u>Tomate</u> | <u>Garran-<br/>chuelo<br/>Grande</u> | <u>Amaranto</u> |
|--------------------------------------|-----------------|---------------|--------------------------------------|-----------------|
| 4                                    | 4               | 4             | 3                                    | 2               |
| 5                                    | 5               | 5             | 5                                    | 5               |
| 5                                    | 5               | 4             | 4                                    | 4               |
| 5                                    | 5               | 5             | 5                                    | 5               |
| 5                                    | 4               | 3             | 4                                    | 4               |
| 4                                    | 4               | 5             | 3                                    | 5               |
| 4                                    | 3               | 4             | 4                                    | 3               |
| 5                                    | 5               | 2             | 3                                    | 3               |

PRUEBA 2

Prueba de Invernadero de Especies Múltiples

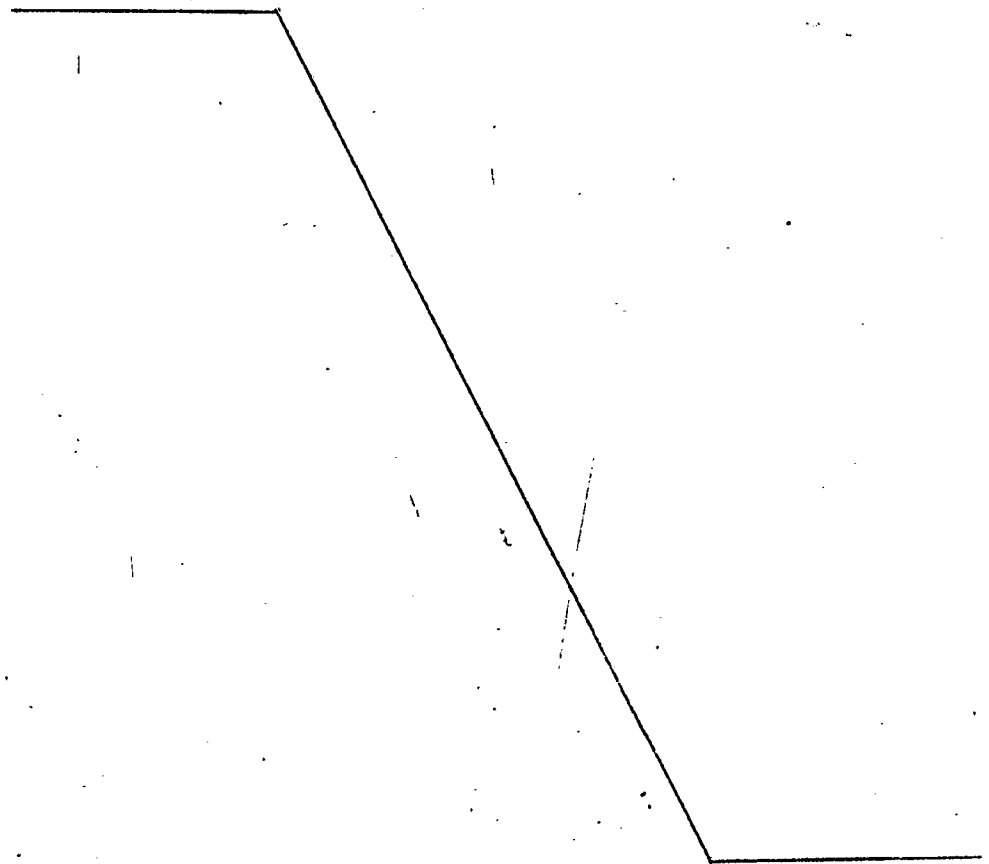
La prueba se conduce en general en forma similar a la prueba anterior. Las semillas se plantan en artesas metálicas planas en lugar de en macetas. Los compuestos se formulan de acuerdo con el procedimiento anterior, excepto que se disuelven aproximadamente 6 gramos/100 ml. del compuesto en el disolvente que contiene agente tensioactivo, y la solución orgánica se diluye con cantidades apropiadas de agua antes de la aplicación a las artesas. Los compuestos se aplican a los diversos regímenes que se indican en la tabla que sigue y los resultados de prueba contra las especies mencionadas a continuación son como sigue. Cuando se lleva a cabo más de un duplicado, los resultados son promediados.

15

20

25

30



Pre-emergencia

| Compues-<br>to del<br>Ejemplo<br>No. | Régi-<br>men de<br>Aplica-<br>ción<br>kg/ha. | Maíz | Algodón | Soja | Arroz | Arroz | Pepino | Tomate | Cereales | Centizo | Garranchuelo | Mostaza | Amaranto | Almorejo | Avena Silvestre | Abutilón | Chamico | Campanillas | Zinia |
|--------------------------------------|--|------|---------|------|-------|-------|--------|--------|----------|---------|--------------|---------|----------|----------|-----------------|----------|---------|-------------|-------|
| 1                                    | 0,56   | 1    | 1       | 1    | 1     | 1     | 1      | 1      | 2        | 4       | 4            | 2       | 2        | 2        | 2               | 1        | 1       | 1           | 1     |
|                                      | 2,2  | 2    | 1       | 1    | 1     | 1     | 1      | 1      | 5        | 5       | 5            | 5       | 5        | 3        | 2               | 2        | 3       | 4           | 2     |
|                                      | 9,0  | 2    |         |      |       |       |        |        |          | 4       | 4            |         | 3        |          | 2               |          |         | 3           | 2     |
| 2                                    | 9,0  | 2    |         |      |       |       |        |        |          | 5       | 5            |         | 5        | 4        |                 | 5        |         | 4           | 5     |
| 3                                    | 1,1  | 1    | 1       | 1    | 2     | 2     | 2      | 1      | 3        | 2       | 3            | 3       | 3        | 3        | 2               | 1        | 1       | 1           | 1     |
|                                      | 4,5  | 2    | 1       | 1    | 4     | 2     | 2      | 3      | 5        | 4       | 5            | 4       | 5        | 4        | 1               | 2        | 2       | 1           | 1     |
| 4                                    | 1,1  | 3    | 1       | 2    | 3     | 2     | 3      | 3      | 4        | 4       | 5            | 4       | 4        | 3        | 3               | 3        | 3       | 2           | 2     |
|                                      | 9,0  | 4    |         |      |       |       |        |        |          | 5       | 5            |         | 4        | 5        | 4               | 4        |         | 4           | 2     |
| 5                                    | 9,0  | 2    |         |      |       |       |        |        |          | 5       | 5            |         | 5        | 4        |                 | 4        |         | 2           | 3     |
|                                      | 1,1  | 2    | 1       | 1    | 2     | 2     | 2      | 2      | 3        | 5       | 5            | 4       | 4        | 4        | 2               | 2        | 1       | 1           | 1     |
| 6                                    | 4,5  | 3    | 1       | 2    | 4     | 3     | 4      | 3      | 5        | 5       | 5            | 5       | 5        | 5        | 3               | 2        | 2       | 2           | 2     |
|                                      | 9,0  | 3    |         |      |       |       |        |        |          | 5       | 5            |         | 5        | 4        | 3               | 3        |         | 3           | 1     |
| 7                                    | 1,1  | 2    | 1       | 1    | 1     | 1     | 1      | 2      | 3        | 4       | 5            | 3       | 4        | 3        | 3               | 2        | 2       | 2           | 1     |
|                                      | 4,5  | 3    | 1       | 1    | 2     | 2     | 4      | 3      | 4        | 4       | 5            | 4       | 5        | 4        | 3               | 3        | 3       | 3           | 2     |
|                                      | 9,0  | 2    |         |      |       |       |        |        |          | 4       | 4            |         | 4        | 4        | 3               |          |         | 2           | 2     |
| 8                                    | 1,1  | 1    | 1       | 1    | 1     | 2     | 1      | 1      | 2        | 2       | 4            | 2       | 3        | 2        | 2               | 2        | 2       | 1           | 2     |
|                                      | 4,5  | 2    | 1       | 1    | 2     | 2     | 4      | 3      | 3        | 5       | 5            | 4       | 5        | 3        | 3               | 3        | 3       | 2           | 2     |
|                                      | 9,0  | 1    |         |      |       |       |        |        |          | 5       | 5            |         | 5        | 4        |                 | 3        |         | 2           | 1     |
| 9                                    | 9,0  | 2    |         |      |       |       |        |        |          | 5       | 5            |         | 4        | 4        |                 | 2        |         | 1           | 1     |
| 10                                   | 2,2  | 1    | 1       | 1    | 2     | 1     | 5      | 2      | 2        | 4       | 4            | 3       | 3        | 3        | 1               | 1        | 1       | 1           | 2     |
|                                      | 4,5  | 1    | 1       | 2    | 2     | 2     | 4      | 3      | 4        | 4       | 5            | 4       | 5        | 3        | 1               | 2        | 4       | 2           | 3     |
| 11                                   | 2,2  | 4    | 1       |      | 3     | 5     | 3      | 4      | 4        | 5       | 5            | 5       | 5        | 5        | 4               | 4        | 4       | 4           | 3     |
|                                      | 9,0  | 4    |         |      |       |       |        |        |          | 5       | 5            |         | 5        | 5        |                 | 5        |         | 4           | 4     |



Pre-emergencia

| Soja | Trigo | Alfalfa | Remolacha | Arroz | Pepino | Tomate | Cereales | Cenizo | Garranchuelo Grande | Mostaza | Amaranto | Almorejo | Avena Silvestre | Abutilón | Chamico | Enredadera de Campanillas | Zinia |
|------|-------|---------|-----------|-------|--------|--------|----------|--------|---------------------|---------|----------|----------|-----------------|----------|---------|---------------------------|-------|
| 1    | 2     | 1       | 1         | 1     | 1      | 1      | 2        | 4      | 4                   | 2       | 2        | 2        | 2               | 1        | 1       | 1                         | 1     |
| 1    | 3     | 1       | 2         | 1     | 1      | 1      | 5        | 5      | 5                   | 5       | 5        | 3        | 2               | 2        | 3       | 4                         | 2     |
|      |       |         |           |       |        |        |          |        | 4                   |         | 3        | 4        |                 | 2        |         | 3                         | 2     |
|      |       |         |           |       |        |        |          |        | 5                   |         | 5        | 4        |                 | 5        |         | 4                         | 5     |
| 1    | 2     | 1       | 2         | 2     | 2      | 1      | 3        | 2      | 3                   | 3       | 3        | 3        | 2               | 1        | 1       | 1                         | 1     |
| 1    | 4     | 2       | 4         | 2     | 2      | 3      | 5        | 4      | 5                   | 4       | 5        | 4        | 1               | 2        | 2       | 1                         | 1     |
| 2    | 3     | 2       | 4         | 2     | 3      | 3      | 4        | 4      | 5                   | 4       | 4        | 3        | 3               | 3        | 3       | 2                         | 2     |
|      |       |         |           |       |        |        |          |        | 5                   |         | 4        | 5        |                 | 4        |         | 4                         | 2     |
|      |       |         |           |       |        |        |          |        | 5                   |         | 5        | 4        |                 | 4        |         | 2                         | 3     |
| 1    | 2     | 2       | 2         | 1     | 2      | 2      | 3        | 5      | 5                   | 4       | 4        | 4        | 2               | 2        | 1       | 1                         | 1     |
| 2    | 4     | 3       | 4         | 1     | 2      | 3      | 5        | 5      | 5                   | 5       | 5        | 5        | 3               | 2        | 2       | 2                         | 2     |
|      |       |         |           |       |        |        |          |        | 5                   |         | 5        | 4        |                 | 3        |         | 3                         | 1     |
| 1    | 2     | 1       | 1         | 1     | 1      | 2      | 3        | 4      | 5                   | 3       | 4        | 3        | 3               | 2        | 2       | 2                         | 1     |
| 1    | 2     | 2       | 3         | 2     | 4      | 3      | 4        | 4      | 5                   | 4       | 5        | 4        | 3               | 3        | 3       | 3                         | 2     |
|      |       |         |           |       |        |        |          |        | 4                   |         | 4        | 4        |                 | 3        |         | 2                         | 2     |
| 1    | 1     | 1       | 2         | 1     | 1      | 1      | 2        | 2      | 4                   | 2       | 3        | 2        | 2               | 2        | 2       | 1                         | 2     |
| 1    | 2     | 2       | 3         | 1     | 4      | 3      | 3        | 5      | 5                   | 4       | 5        | 3        | 3               | 3        | 3       | 2                         | 2     |
|      |       |         |           |       |        |        |          |        | 5                   |         | 5        | 4        |                 | 3        |         | 2                         | 1     |
|      |       |         |           |       |        |        |          |        | 5                   |         | 4        | 4        |                 | 2        |         | 1                         | 1     |
| 1    | 1     | 2       | 1         | 2     | 5      | 2      | 2        | 4      | 4                   | 3       | 3        | 3        | 1               | 1        | 1       | 1                         | 2     |
| 2    | 1     | 2       | 2         | 2     | 4      | 3      | 4        | 4      | 5                   | 4       | 5        | 3        | 1               | 2        | 4       | 2                         | 3     |
|      | 3     | 5       | 5         | 3     | 3      | 4      | 4        | 5      | 5                   | 5       | 5        | 5        | 4               | 4        | 4       | 4                         | 3     |
|      |       |         |           |       |        |        |          |        | 5                   |         | 5        | 5        |                 | 5        |         | 4                         | 4     |

Pre-emergencia

| Compu-<br>to del<br>Ejemplo<br>No. | Régi-<br>men de<br>Aplica-<br>ción<br>kg/ha. | Mais | Alegria | Soja | Trigo | Alfalfa | Remolacha | Arroz | Pepino | Tomate | Cereza | Centzo | Garranchuelo<br>Grande | Mostaza | Amaranto | Almorejo | Avena Silvestre | Abutilón | Chamico | Knredadera de<br>Campenllas | Zinia |
|------------------------------------|--|------|---------|------|-------|---------|-----------|-------|--------|--------|--------|--------|------------------------|---------|----------|----------|-----------------|----------|---------|-----------------------------|-------|
| 12                                 | 0,28   | 1    | 1       | 1    | 1     | 1       | 1         | 1     | 1      | 2      | 1      | 1      | 3                      | 1       | 2        | 2        | 1               | 2        | 1       | 1                           | 1     |
|                                    | 0,56   | 1    | 1       | 1    | 3     | 3       | 3         | 3     | 3      | 3      | 3      | 3      | 3                      | 2       | 2        | 3        | 1               | 1        | 1       | 1                           | 1     |
| 10                                 | 1,1  | 2,5  | 1       | 1,5  | 2,5   | 2       | 3         | 1,5   | 1      | 2,5    | 3,5    | 4,5    | 4,5                    | 3       | 4        | 4,5      | 2               | 2,5      | 1,5     | 1                           | 1     |
|                                    | 2,2  | 3    | 1       | 3    | 5     | 5       | 5         | 2     | 2      | 3      | 5      | 5      | 5                      | 5       | 5        | 5        | 4               | 4        | 2       | 2                           | 2     |
|                                    | 4,5  | 3    | 1       | 3    | 4     | 5       | 5         | 3     | 3      | 3      | 5      | 4      | 5                      | 5       | 5        | 5        | 4               | 4        | 2       | 2                           | 2     |
|                                    | 9,0  | 2    |         |      |       |         |           |       |        |        |        |        | 5                      |         | 4        | 5        |                 | 3        |         | 2                           | 2     |
| 13                                 | 0,28   | 1    | 1       | 1    | 2     | 2       | 3         | 1     | 1      | 1      | 3      | 2      | 1                      | 2       | 4        | 2        | 1               | 2        | 1       | 3                           | 1     |
|                                    | 0,56   | 2    | 1       | 1    | 2     | 3       | 3         | 1     | 2      | 2      | 3      | 3      | 4                      | 2       | 5        | 3        | 3               | 3        | 2       | 2                           | 2     |
| 15                                 | 1,1  | 2,5  | 1,5     | 1    | 2,5   | 3       | 3         | 1     | 1,5    | 2,5    | 3,5    | 4,5    | 5                      | 3,5     | 5        | 4        | 3               | 2,5      | 1,5     | 2,5                         | 2     |
|                                    | 2,2  | 3    | 1       | 1    | 2     | 3       | 4         | 1     | 1      | 3      | 4      | 5      | 4                      | 3       | 5        | 4        | 3               | 3        | 2       | 2                           | 3     |
|                                    | 4,5  | 3    | 1       | 1    | 3     | 4       | 4         | 1     | 1      | 2      | 4      | 5      | 5                      | 4       | 5        | 4        | 3               | 3        | 3       | 3                           | 2     |
|                                    | 9,0  | 3    |         |      |       |         |           |       |        |        |        |        | 4                      |         | 5        | 4        |                 | 3        |         | 3                           | 2     |
| 20                                 | 0,28   | 2    | 1       | 1    | 2     | 2       | 3         | 2     | 1      | 2      | 2      | 3      | 4                      | 5       | 3        | 3        | 4               | 1        | 2       | 1                           | 1     |
|                                    | 0,56   | 2    | 1       | 1    | 2     | 4       | 3         | 1     | 1      | 2      | 3      | 4      | 4                      | 3       | 4        | 5        | 2               | 3        | 2       | 2                           | 2     |
|                                    | 1,1  | 2    | 1       | 2    | 2     | 2       | 4         | 2     | 3      | 3      | 4      | 3      | 4                      | 4       | 4        | 4        | 3               | 2        | 2       | 3                           | 2     |
|                                    | 2,2  | 3    | 2       | 3    | 3     | 3       | 4         | 2     | 3      | 2      | 4      | 5      | 5                      | 4       | 5        | 4        | 3               | 3        | 3       | 4                           | 3     |
|                                    | 4,5  | 3    | 2       | 3    | 3     | 3       | 4         | 2     | 3      | 3      | 4      | 5      | 5                      | 4       | 5        | 5        | 3               | 4        | 3       | 4                           | 4     |
|                                    | 9,0  | 3    |         |      |       |         |           |       |        |        |        |        | 4                      |         | 5        | 4        |                 | 4        |         | 3                           | 3     |
| 25                                 | 0,07   | 2    | 1       | 1    | 1     | 1       | 2         | 1     | 1      | 1      | 2      | 3      | 4                      | 2       | 3        | 4        | 1               | 1        | 1       | 1                           | 1     |
|                                    | 0,14   | 2    | 1       | 1    | 2     | 2       | 4         | 1     | 1      | 1      | 2      | 4      | 4                      | 2       | 4        | 4        | 2               | 1        | 1       | 1                           | 1     |
|                                    | 0,28   | 2,5  | 1       | 1,5  | 2     | 2,5     | 4         | 1     | 1      | 2      | 3,5    | 4,5    | 5                      | 3       | 4,5      | 5        | 2,5             | 3        | 2       | 1                           | 1     |
|                                    | 0,56   | 3    | 1       | 1    | 4     | 3       | 3         | 2     | 1      | 3      | 4      | 4      | 5                      | 4       | 5        | 5        | 3               | 3        | 2       | 2                           | 3     |
|                                    | 1,1  | 3,5  | 1       | 3,5  | 3     | 3,5     | 3         | 3,5   | 2,5    | 1,5    | 5      | 5      | 5                      | 4,5     | 5        | 5        | 2               | 3        | 3       | 2                           | 1     |



Pre-emergencia

| Trigo | Alfalfa | Remolacha | Arroz | Pepino | Tomate | Cerreig | Cenizo | Garranchuelo Grande | Mostaza | Anaranto | Almorejo | Avena Silvestre | Abutilón | Chamico | Baredadera de Campanillas | Zinia |
|-------|---------|-----------|-------|--------|--------|---------|--------|---------------------|---------|----------|----------|-----------------|----------|---------|---------------------------|-------|
| 1     | 1       | 1         | 1     | 1      | 2      | 1       | 1      | 3                   | 1       | 2        | 2        | 1               | 2        | 1       | 1                         | 1     |
| 1     | 3       | 3         | 1     | 3      | 3      | 3       | 3      | 3                   | 2       | 2        | 3        | 1               | 1        | 1       | 1                         | 1     |
| 5     | 2,5     | 2         | 3     | 1,5    | 1      | 2,5     | 3,5    | 4,5                 | 4,5     | 3        | 4        | 4,5             | 2        | 2,5     | 1,5                       | 1     |
| 3     | 5       | 5         | 2     | 2      | 3      | 5       | 5      | 5                   | 5       | 5        | 5        | 4               | 4        | 2       | 2                         | 2     |
| 4     | 5       | 5         | 3     | 3      | 3      | 5       | 4      | 5                   | 5       | 5        | 5        | 4               | 4        | 2       | 2                         | 2     |
|       |         |           |       |        |        |         |        | 5                   |         | 4        | 5        |                 | 3        |         | 2                         | 2     |
| 2     | 2       | 3         | 1     | 1      | 1      | 3       | 2      | 1                   | 2       | 4        | 2        | 1               | 2        | 1       | 3                         | 1     |
| 2     | 3       | 3         | 1     | 2      | 2      | 3       | 3      | 4                   | 2       | 5        | 3        | 3               | 3        | 2       | 2                         | 2     |
| 2,5   | 3       | 3         | 1     | 1,5    | 2,5    | 3,5     | 4,5    | 5                   | 3,5     | 5        | 4        | 3               | 2,5      | 1,5     | 2,5                       | 2     |
| 2     | 3       | 4         | 1     | 1      | 3      | 4       | 5      | 4                   | 3       | 5        | 4        | 3               | 3        | 2       | 2                         | 3     |
| 3     | 4       | 4         | 1     | 1      | 2      | 4       | 5      | 5                   | 4       | 5        | 4        | 3               | 3        | 3       | 3                         | 2     |
|       |         |           |       |        |        |         |        | 4                   |         | 5        | 4        |                 | 3        |         | 3                         | 2     |
| 2     | 2       | 3         | 2     | 1      | 2      | 2       | 3      | 4                   | 5       | 3        | 3        | 4               | 1        | 2       | 1                         | 1     |
| 2     | 4       | 3         | 1     | 1      | 2      | 3       | 4      | 4                   | 3       | 4        | 5        | 2               | 3        | 2       | 2                         | 2     |
| 2     | 2       | 4         | 2     | 3      | 3      | 4       | 3      | 4                   | 4       | 4        | 4        | 3               | 2        | 2       | 3                         | 2     |
| 3     | 3       | 4         | 2     | 3      | 2      | 4       | 5      | 5                   | 4       | 5        | 4        | 3               | 3        | 3       | 4                         | 3     |
| 3     | 3       | 4         | 2     | 3      | 3      | 4       | 5      | 5                   | 4       | 5        | 5        | 3               | 4        | 3       | 4                         | 4     |
|       |         |           |       |        |        |         |        | 4                   |         | 5        | 4        |                 | 4        |         | 3                         | 3     |
| 1     | 1       | 2         | 1     | 1      | 1      | 2       | 3      | 4                   | 2       | 3        | 4        | 1               | 1        | 1       | 1                         | 1     |
| 2     | 2       | 4         | 1     | 1      | 1      | 2       | 4      | 4                   | 2       | 4        | 4        | 2               | 1        | 1       | 1                         | 1     |
| 5     | 2       | 2,5       | 4     | 1      | 1      | 2       | 3,5    | 4,5                 | 5       | 3        | 4,5      | 5               | 2,5      | 3       | 2                         | 1     |
| 4     | 3       | 3         | 2     | 1      | 3      | 4       | 4      | 5                   | 4       | 5        | 5        | 3               | 3        | 2       | 2                         | 3     |
| 3,5   | 3       | 3,5       | 2,5   | 1,5    | 5      | 5       | 5      | 5                   | 4,5     | 5        | 5        | 2               | 3        | 3       | 2                         | 1     |

Pre-emergencia

| Compuer-<br>to del<br>Ejemplo<br>No. | Régi-<br>men de<br>Aplica-<br>ción<br>kg/ha. | Mais | Algodón | Soja | Trigo | Alfalfa | Remolacha | Aroz | Pepino | Tomate | Cereales | Cenizo | Garranchuelo<br>Grande | Mostaza | Amaranto | Almorcijo | Avena Silvestre | Abutilón | Chamico | Campanillas | Zanah |     |
|--------------------------------------|--|------|---------|------|-------|---------|-----------|------|--------|--------|----------|--------|------------------------|---------|----------|-----------|-----------------|----------|---------|-------------|-------|-----|
| 15                                   | 2,2  | 4    | 2       | 2    | 4     | 4       | 5         | 3    | 3      | 4      | 5        | 5      | 5                      | 5       | 5        | 5         | 3               | 5        | 5       | 3           | 3     |     |
|                                      | 4,5  | 4    | 2       | 4    | 4     | 4       | 4         | 5    | 3      | 4      | 5        | 5      | 5                      | 5       | 5        | 5         | 5               | 4        | 4       | 3           | 2     |     |
|                                      | 9,0  | 4    |         |      |       |         | 5         |      |        |        |          |        | 5                      |         | 5        | 5         | 4               | 4        |         | 3           | 3     |     |
| 16                                   | 0,07   | 1    | 1       | 1    | 1     | 1       | 2         | 1    | 1      | 1      | 2        | 2      | 2                      | 2       | 2        | 1         | 3               | 1        | 2       | 1           | 1     | 1   |
|                                      | 0,14   | 2    | 1       | 1    | 2     | 2       | 2         | 2    | 1      | 2      | 2        | 3      | 4                      | 2       | 2        | 4         | 2               | 1        | 1       | 1           | 1     | 1   |
|                                      | 0,28   | 1,5  | 1       | 1    | 2     | 2       | 2         | 1,5  | 1      | 2      | 3,5      | 3,5    | 4,5                    | 2,5     | 2,5      | 4,5       | 1,5             | 2,5      | 1,5     | 1,5         | 1,5   | 1,5 |
|                                      | 0,56   | 2    | 1       | 1    | 2     | 3       | 3         | 1    | 1      | 2      | 4        | 4      | 5                      | 3       | 3        | 5         | 2               | 2        | 1       | 1           | 1     | 2   |
|                                      | 1,1  | 2,5  | 1       | 2    | 3     | 3       | 4         | 1,5  | 2,5    | 3,5    | 4        | 3      | 4,5                    | 3       | 4        | 5         | 2,5             | 2,5      | 2,5     | 2           | 2     | 2   |
|                                      | 2,2  | 3    | 1       | 2    | 4     | 3       | 5         | 2    | 2      | 3      | 4        | 4      | 5                      | 4       | 5        | 5         | 3               | 4        | 3       | 4           | 3     | 3   |
|                                      | 4,5  | 4    | 2       | 3    | 4     | 3       | 5         | 3    | 4      | 4      | 4        | 4      | 5                      | 4       | 5        | 5         | 3               | 4        | 3       | 4           | 3     | 4   |
|                                      | 9,0  | 4    |         |      |       |         | 5         |      |        |        |          |        | 5                      |         | 5        | 5         | 4               | 4        |         | 3           | 4     | 4   |
| 17                                   | 1,1  | 2    | 1       | 1    | 2     | 1       | 2         | 1    | 1      | 1      | 3        | 3      | 4                      | 2       | 3        | 3         | 2               | 2        | 1       | 1           | 1     | 1   |
|                                      | 2,2  | 2    | 1       | 1    | 2     | 2       | 4         | 1    | 2      | 1      | 4        | 3      | 4                      | 3       | 4        | 4         | 2               | 2        | 2       | 2           | 2     | 1   |
|                                      | 4,5  | 3    | 1       | 1    | 3     | 2       | 2         | 1    | 2      | 2      | 4        | 4      | 5                      | 3       | 4        | 4         | 3               | 3        | 2       | 2           | 2     | 2   |
|                                      | 9,0  | 3    |         |      |       |         | 4         |      |        |        |          |        | 4                      |         | 5        | 4         | 4               | 4        |         | 3           | 2     | 2   |
| 18                                   | 0,28   | 2    | 1       | 1    | 2     | 1       | 3         | 1    | 1      | 2      | 2        | 3      | 4                      | 1       | 2        | 4         | 1               | 1        | 1       | 1           | 1     | 1   |
|                                      | 0,56   | 2    | 1       | 1    | 2     | 2       | 4         | 1    | 1      | 3      | 3        | 4      | 4                      | 1       | 2        | 3         | 1               | 2        | 1       | 2           | 1     | 1   |
|                                      | 1,1  | 3    | 1,5     | 2    | 2,5   | 3       | 4         | 1,5  | 2      | 2      | 4        | 4      | 4,5                    | 3       | 3,5      | 5         | 2               | 2        | 1,5     | 2,5         | 2,5   | 2   |
|                                      | 2,2  | 4    | 1       | 1    | 3     | 4       | 5         | 1    | 1      | 3      | 4        | 5      | 5                      | 4       | 3        | 5         | 3               | 3        | 1       | 2           | 3     | 3   |
|                                      | 4,5  | 4    | 2       | 3    | 4     | 5       | 5         | 3    | 3      | 5      | 5        | 5      | 5                      | 5       | 5        | 5         | 3               | 4        | 2       | 4           | 4     | 4   |
|                                      | 9,0  | 4    |         |      |       |         | 5         |      |        |        |          |        | 5                      |         | 5        | 5         | 5               | 5        |         | 3           | 2     | 2   |
| 19                                   | 1,1  | 3    | 1       | 1    | 2     | 2       | 3         | 1    | 1      | 2      | 2        | 4      | 4                      | 3       | 3        | 3         | 2               | 2        | 1       | 1           | 1     | 1   |
|                                      | 2,2  | 2    | 1       | 1    | 2     | 2       | 2         | 2    | 1      | 2      | 3        | 5      | 5                      | 4       | 5        | 5         | 2               | 3        | 2       | 1           | 1     | 1   |
|                                      | 4,5  | 3    | 1       | 1    | 3     | 5       | 5         | 2    | 1      | 3      | 4        | 5      | 5                      | 3       | 5        | 5         | 2               | 3        | 2       | 3           | 2     | 2   |
|                                      | 9,0  | 3    |         |      |       |         | 4         |      |        |        |          |        | 4                      |         | 5        | 5         | 5               | 3        |         | 4           | 4     | 2   |



Pre-emergencia

| Soja | Trigo | Alfalfa | Remolacha | Arroz | Pepino | Tomate | Cereig | Cenizo | Garranchuelo Grande | Mostaza | Amaranto | Almorejo | Avena Silvestre | Abutilón | Chamico | Enredadera de Campanillas | Zinia |
|------|-------|---------|-----------|-------|--------|--------|--------|--------|---------------------|---------|----------|----------|-----------------|----------|---------|---------------------------|-------|
| 2    | 4     | 4       | 5         | 3     | 3      | 4      | 5      | 5      | 5                   | 5       | 5        | 5        | 3               | 5        | 5       | 3                         | 3     |
| 4    | 4     | 4       | 4         | 5     | 3      | 4      | 5      | 5      | 5                   | 5       | 5        | 5        | 5               | 4        | 4       | 3                         | 2     |
|      |       |         |           |       |        |        |        |        | 5                   |         | 5        | 5        |                 | 4        |         | 3                         | 3     |
| 1    | 1     | 1       | 2         | 1     | 1      | 1      | 2      | 2      | 2                   | 2       | 1        | 3        | 1               | 2        | 1       | 1                         | 1     |
| 1    | 2     | 2       | 2         | 2     | 1      | 2      | 2      | 3      | 4                   | 2       | 2        | 4        | 2               | 1        | 1       | 1                         | 1     |
| 1    | 2     | 2       | 2         | 1,5   | 1      | 2      | 3,5    | 3,5    | 4,5                 | 2,5     | 2,5      | 4,5      | 1,5             | 2,5      | 1,5     | 1,5                       | 1,5   |
| 1    | 2     | 3       | 3         | 1     | 1      | 2      | 4      | 4      | 5                   | 3       | 3        | 5        | 2               | 2        | 1       | 1                         | 2     |
| 2    | 3     | 3       | 4         | 1,5   | 2,5    | 3,5    | 4      | 3      | 4,5                 | 3       | 4        | 5        | 2,5             | 2,5      | 2,5     | 2                         | 2     |
| 2    | 4     | 3       | 5         | 2     | 2      | 3      | 4      | 4      | 5                   | 4       | 5        | 5        | 3               | 4        | 3       | 4                         | 3     |
| 3    | 4     | 3       | 5         | 3     | 4      | 4      | 4      | 4      | 5                   | 4       | 5        | 5        | 3               | 4        | 3       | 4                         | 3     |
|      |       |         |           |       |        |        |        |        | 5                   |         | 5        | 5        |                 | 4        |         | 3                         | 4     |
| 1    | 2     | 1       | 2         | 1     | 1      | 1      | 3      | 3      | 4                   | 2       | 3        | 3        | 2               | 2        | 1       | 1                         | 1     |
| 1    | 2     | 2       | 4         | 1     | 2      | 1      | 4      | 3      | 4                   | 3       | 4        | 4        | 2               | 2        | 2       | 2                         | 1     |
| 1    | 3     | 2       | 2         | 1     | 2      | 2      | 4      | 4      | 5                   | 3       | 4        | 4        | 3               | 3        | 2       | 2                         | 2     |
|      |       |         |           |       |        |        |        |        | 4                   |         | 5        | 4        |                 | 4        |         | 3                         | 2     |
| 1    | 2     | 1       | 3         | 1     | 1      | 2      | 2      | 3      | 4                   | 1       | 2        | 4        | 1               | 1        | 1       | 1                         | 1     |
| 1    | 2     | 2       | 4         | 1     | 1      | 3      | 3      | 4      | 4                   | 1       | 2        | 3        | 1               | 2        | 1       | 2                         | 1     |
| 5    | 2     | 2,5     | 3         | 4     | 1,5    | 2      | 2      | 4      | 4                   | 4       | 4,5      | 3        | 3,5             | 5        | 2       | 2                         | 2     |
|      |       |         |           |       |        |        |        |        | 4,5                 | 3       | 3,5      | 5        | 2               | 2        | 1,5     | 2,5                       | 2     |
| 1    | 3     | 4       | 5         | 1     | 1      | 3      | 4      | 5      | 5                   | 4       | 3        | 5        | 3               | 3        | 1       | 2                         | 3     |
| 3    | 4     | 5       | 5         | 3     | 3      | 5      | 5      | 5      | 5                   | 5       | 5        | 5        | 3               | 4        | 2       | 4                         | 4     |
|      |       |         |           |       |        |        |        |        | 5                   |         | 5        | 5        |                 | 5        |         | 3                         | 2     |
| 1    | 2     | 2       | 3         | 1     | 1      | 2      | 2      | 4      | 4                   | 3       | 3        | 3        | 2               | 2        | 1       | 1                         | 1     |
| 1    | 2     | 2       | 2         | 2     | 1      | 2      | 3      | 5      | 5                   | 4       | 5        | 5        | 2               | 3        | 2       | 1                         | 1     |
| 1    | 3     | 5       | 5         | 2     | 1      | 3      | 4      | 5      | 5                   | 3       | 5        | 5        | 2               | 3        | 2       | 3                         | 2     |
|      |       |         |           |       |        |        |        |        | 4                   |         | 5        | 5        |                 | 3        |         | 4                         | 2     |

Post-emergencia

| Compu-<br>esto del<br>Ejemplo<br>No. | Régi-<br>men de<br>Aplica-<br>ción<br>kg/ha. | Maiz | Garran-<br>chuelo<br>Grande | Anaranto | Almorejo | Abutilón | Enredadera<br>de Campa-<br>nillas | Zirnia |
|--------------------------------------|--|------|-----------------------------|----------|----------|----------|-----------------------------------|--------|
| 2                                    | 9,0  | 2    | 3                           | 2        | 2        | 2        | 3                                 | 3      |
| 4                                    | 9,0  | 2    | 4                           | 3        | 3        | 3        | 2                                 | 2      |
| 5                                    | 9,0  | 2    | 2                           | 2        | 1        | 1        | 1                                 | 1      |
| 6                                    | 9,0  | 1    | 2                           | 2        | 1        | 1        | 1                                 | 1      |
| 7                                    | 9,0  | 2    | 4                           | 4        | 3        | 3        | 3                                 | 3      |
| 8                                    | 9,0  | 1    | 4                           | 3        | 2        | 2        | 2                                 | 2      |
| 9                                    | 9,0  | 2    | 2                           | 3        | 1        | 1        | 2                                 | 2      |
| 11                                   | 9,0  | 4    | 3                           | 2        | 3        | 2        | 2                                 | 2      |
| 13                                   | 9,0  | 2    | 2                           | 2        | 2        | 2        | 2                                 | 2      |
| 14                                   | 9,0  | 3    | 3                           | 2        | 3        | 2        | 2                                 | 2      |
| 15                                   | 9,0  | 3    | 3                           | 2        | 3        | 2        | 2                                 | 2      |
| 16                                   | 9,0  | 2    | 3                           | 3        | 3        | 3        | 2                                 | 2      |
| 17                                   | 9,0  | 2    | 2                           | 2        | 2        | 2        | 2                                 | 2      |
| 18                                   | 9,0  | 2    | 2                           | 2        | 2        | 2        | 2                                 | 2      |

1

5

10

15

20

25

30

Post-emergencia

1

5

10

15

20

25

30

| Compues-<br>to del<br>Ejemplo<br>No. | Régi-<br>men de<br>Aplica-<br>ción<br>kg/ha. | Maiz | Garran-<br>chuelo<br>Grande | Amaranto | Almore |
|--------------------------------------|--|------|-----------------------------|----------|--------|
| 2                                    | 9,0  | 2    | 3                           | 2        | 2      |
| 4                                    | 9,0  | 2    | 4                           | 3        | 3      |
| 5                                    | 9,0  | 2    | 2                           | 2        | 1      |
| 6                                    | 9,0  | 1    | 2                           | 2        | 1      |
| 7                                    | 9,0  | 2    | 4                           | 4        | 3      |
| 8                                    | 9,0  | 1    | 4                           | 3        | 2      |
| 9                                    | 9,0  | 2    | 2                           | 3        | 1      |
| 11                                   | 9,0  | 4    | 3                           | 2        | 3      |
| 13                                   | 9,0  | 2    | 2                           | 2        | 2      |
| 14                                   | 9,0  | 3    | 3                           | 2        | 3      |
| 15                                   | 9,0  | 3    | 3                           | 2        | 3      |
| 16                                   | 9,0  | 2    | 3                           | 3        | 3      |
| 17                                   | 9,0  | 2    | 2                           | 2        | 2      |
| 18                                   | 9,0  | 2    | 2                           | 2        | 2      |

Post-emergencia

| Garran-<br>chuelo<br>Grande | Amaranto | Almorejo | Abutilón | Enredadera<br>de Campa-<br>nillas | Zinia |
|-----------------------------|----------|----------|----------|-----------------------------------|-------|
| 3                           | 2        | 2        | 2        | 3                                 | 3     |
| 4                           | 3        | 3        | 3        | 2                                 | 2     |
| 2                           | 2        | 1        | 1        | 1                                 | 1     |
| 2                           | 2        | 1        | 1        | 1                                 | 1     |
| 4                           | 4        | 3        | 3        | 3                                 | 3     |
| 4                           | 3        | 2        | 2        | 2                                 | 2     |
| 2                           | 3        | 1        | 1        | 2                                 | 2     |
| 3                           | 2        | 3        | 2        | 2                                 | 2     |
| 2                           | 2        | 2        | 2        | 2                                 | 2     |
| 3                           | 2        | 3        | 2        | 2                                 | 2     |
| 3                           | 2        | 3        | 2        | 2                                 | 2     |
| 3                           | 3        | 3        | 3        | 2                                 | 2     |
| 2                           | 2        | 2        | 2        | 2                                 | 2     |
| 2                           | 2        | 2        | 2        | 2                                 | 2     |

PRUEBA 3

Pruebas de Malezas Resistentes

Los compuestos típicos se evalúan en un sistema de prueba que determina su capacidad para reducir el vigor de malezas que son resistentes a muchos herbicidas. Los compuestos son formulados y dispersados, y las dispersiones son aplicadas, en la forma que se describe en la Prueba 1 anterior. El régimen de aplicación es de 9,0 kg./ha. en todas las pruebas que se reportan aquí.

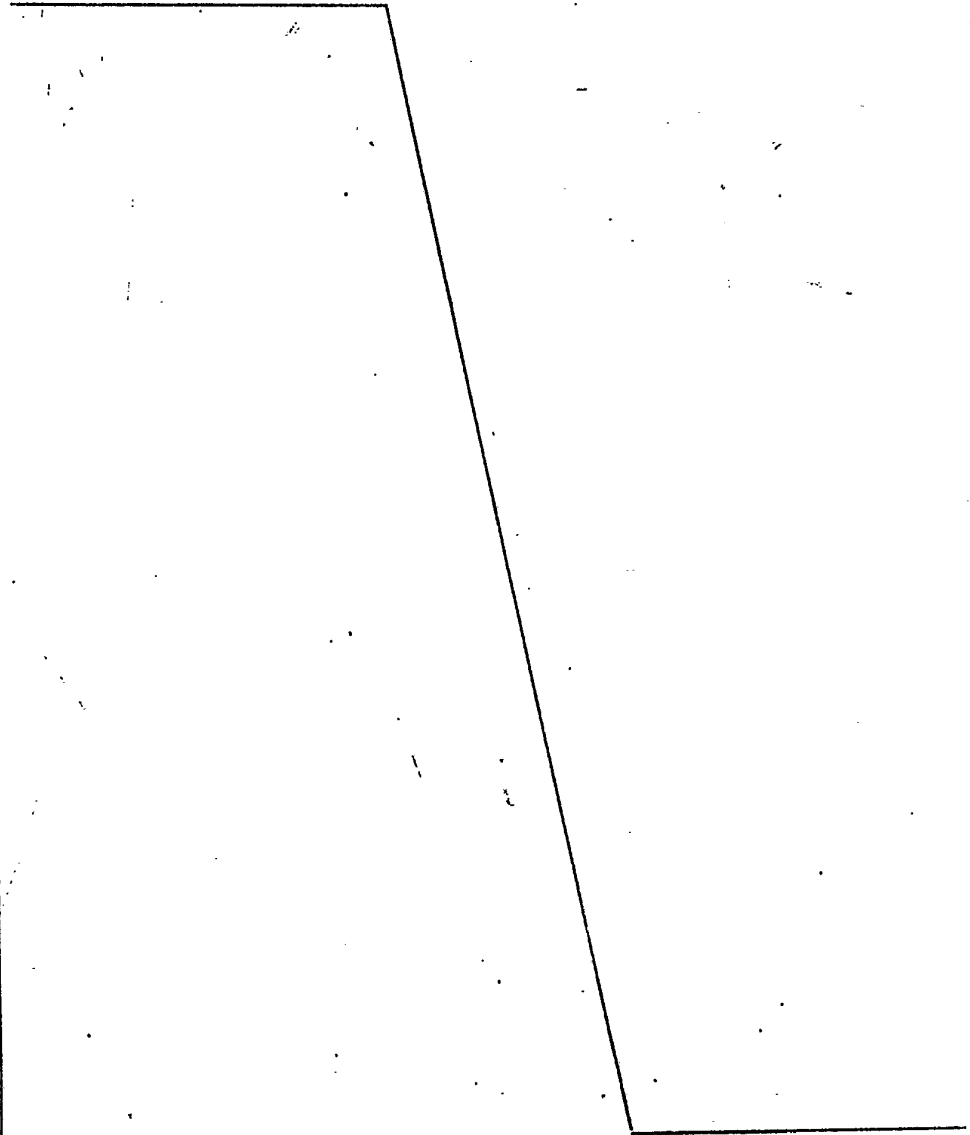
10

15

20

25

30



Post-emergencia

Pre-emergencia

| Compuesto del Ejemplo No. | Junco Amarillo | Hierba Mora | Planta del Género Arabis | Ambrosia | Junco Amarillo |
|---------------------------|----------------|-------------|--------------------------|----------|----------------|
| 1                         | 1              | 4           | 2                        | 4        | 2              |
| 4                         | 4              | 5           | 4                        | 4        | 4              |
| 5                         | 2              | 5           | 3                        | 2        | 1              |
| 6                         | 4              | 4           | 2                        | 4        | 2              |
| 7                         | 4              | 4           | 2                        | 3        | 2              |
| 8                         | 3              | 4           | 2                        | 3        | 1              |

1

5

10

15

20

25

30



Post-emergencia

a

| <u>o</u><br><u>llo</u> | <u>Hierba</u><br><u>Mora</u> | <u>Planta del</u><br><u>Género</u><br><u>Arabis</u> | <u>Ambrosia</u> | <u>Junco</u><br><u>Amarillo</u> |
|------------------------|------------------------------|---|-----------------|---------------------------------|
|                        | 4                            | 2   | 4               | 2                               |
|                        | 5                            | 4   | 4               | 4                               |
|                        | 5                            | 3   | 2               | 1                               |
|                        | 4                            | 2   | 4               | 2                               |
|                        | 4                            | 2   | 3               | 2                               |
|                        | 4                            | 2   | 3               | 1                               |

1                   La actividad de amplio espectro de los com-  
puestos de la fórmula (I) se ilustra por medio de los ejem-  
plos anteriores. Los resultados de las pruebas señalan la -  
5                   eficacia de los compuestos contra pastos anuales, las male-  
zas de hoja ancha que se controlan con relativa facilidad ta-  
les como el amaranto y las malezas de hoja ancha más resis-  
tentes tales como la hierba mora. Los botánicos reconocerán  
que la actividad ejemplificada de los compuestos muestra que  
son ampliamente efectivos contra plantas herbáceas indesea-  
10                   bles, las cuales se denominarán malezas, por razones de bre-  
vedad.

                  Como lo demuestran los resultados de las prue-  
bas anteriores, los compuestos se utilizan para reducir el  
vigor de las malezas poniéndolas en contacto con una cantidad  
15                   herbicidamente efectiva de uno de los compuestos. El término  
"reducir el vigor de" se utiliza para referirse tanto a la  
destrucción como al daño de la maleza que es puesta en contac-  
to con un compuesto. En algunos casos, como es claro de los  
resultados de las pruebas, se destruye toda la población de  
20                   la maleza puesta en contacto. En otros casos, se destruye par-  
te de las malezas y parte de ellas se dañan, y todavía en -  
otros casos, no se destruye ninguna parte de las malezas sino  
que meramente son dañadas por la aplicación del compuesto. Se  
entenderá que reducir el vigor de la población de malezas da-  
ñando parte de ellas es benéfico, aún cuando parte de la po-  
blación sobreviva a la aplicación del compuesto. Las malezas,  
25                   de las cuales se ha reducido el vigor, usualmente son suscep-  
tibles a las tensiones que normalmente sufren las plantas, ta-  
les como enfermedad, aridez, ausencia de sustancias nutriti-  
vas y así sucesivamente.  
30

1

De esta manera, las malezas tratadas igualmente mueren debido a las tensiones del medio ambiente, aún cuando sobrevivan a la aplicación del compuesto. Además, si las malezas tratadas están creciendo en tierra de cultivo, a medida que crece normalmente, tiende a dar sombra a las malezas tratadas con vigor reducido. Por lo tanto, el cultivo tiene una gran ventaja sobre las malezas tratadas en la competencia para las sustancias nutritivas y la luz del sol. Todavía adicionalmente, cuando las malezas tratadas están creciendo en tierra barbechada, o en propiedad industrial que se desea que sea despojada, la reducción de su vigor necesariamente tiende a reducir al mínimo el consumo de agua y sustancias nutritivas de las malezas tratadas, y también reduce al mínimo el peligro de incendio y molestia que presentan las malezas.

5

10

15

20

25

Los compuestos son herbicidamente efectivos cuando se aplican tanto antes de la emergencia como después de la emergencia. Por lo tanto, pueden utilizarse tanto por contacto directo de los compuestos con las malezas que han brotado, como por la aplicación de los compuestos a la tierra, en donde entran en contacto con las malezas que germinan o brotan. Se prefiere la aplicación de los compuestos antes de la emergencia, en donde las malezas que germinan o brotan se ponen en contacto con el compuesto a través de aplicación al suelo.

30

En consecuencia, una modalidad importante de esta invención es un método para reducir el vigor de malezas, el cual comprende poner en contacto las malezas con una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de la fórmula (1). El término herbicidamente efectiva se refiere a una cantidad

1 que reduce el vigor de la maleza tratada. En el contexto de  
esta invención, las semillas de malezas, que se ponen en  
contacto con los compuestos por aplicación de los compues-  
tos al suelo, son consideradas como malezas.

5 Las cantidades de herbicidas son medidas en  
términos del peso de herbicida aplicado por unidad de área,  
usualmente denominado el régimen de aplicación. El mejor ré-  
gimen de aplicación de un compuesto dado de la fórmula (I)  
para el control de una maleza dada desde luego varía depen-  
10 diendo del clima, la textura del suelo, agua y contenido de  
materia orgánica del suelo y de otros factores conocidos a  
aquellos expertos en botánica. Sin embargo, se encuentra que  
el régimen de aplicación óptimo usualmente está en la escala  
de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 kg./ha.

15 Desde luego, no se quiere dar a entender que  
todos los compuestos de la fórmula (I) son efectivos contra  
todas las malezas a todos los regímenes. Algunos compuestos  
son más efectivos contra ciertos tipos de malezas, otros com-  
puestos son más efectivos contra otros tipos. Sin embargo,  
20 todos los compuestos son efectivos por lo menos contra algu-  
nas malezas. Está dentro de la habilidad ordinaria de un bo-  
tánico determinar las malezas que son controladas en forma  
más ventajosa con los diversos compuestos, y el mejor régi-  
men de aplicación para el uso particular.

25 Los compuestos se aplican al suelo o a las  
malezas que han brotado en las formas usuales en la agricul-  
tura. Es mejor aplicar los compuestos en la forma de las com-  
posiciones herbicidas que son modalidades importantes de la  
presente invención. Pueden ser aplicados al suelo en la for-  
30 ma de composiciones dispersadas en agua o granulares, la pre-

1 paración de las cuales se discutirá a continuación. Usualmen  
te, las composiciones dispersadas en agua se utilizarán para  
la aplicación de los compuestos a las malezas que han brota-  
do. Las composiciones se aplican con cualquiera de los muchos  
5 tipos de rociadores y aplicadores granulares que están en  
uso amplio para la distribución de sustancias químicas agrí-  
colas sobre el suelo o la vegetación permanente. En general,  
las composiciones son formuladas en las maneras usuales en  
la química agrícola.

10 Muy frecuentemente, los compuestos son for-  
mulados como composiciones concentradas que se aplican ya sea  
el suelo o al follaje en la forma de dispersiones en agua o  
emulsiones conteniendo el compuesto en la escala de desde apro-  
ximadamente 0,1 por ciento a aproximadamente 5 por ciento.

15 Las composiciones dispersables en agua o emulsionables son ya  
sea sólidos conocidos usualmente como polvos humectables o -  
líquidos conocidos usualmente como concentrados emulsionables.  
Los polvos humectables comprenden una mezcla del compuesto -  
íntima, finamente dividida, un portador inerte y agentes ten-  
20 sioactivos. La concentración del compuesto usualmente es de  
aproximadamente 10 por ciento a aproximadamente 90 por ciento.  
El portador inerte usualmente se selecciona de entre las ar-  
cillas de atapulgita, las arcillas de montmorillonita, las  
arcillas de caolín, las tierras diatomáceas y los silicatos -  
25 purificados. Los agentes tensioactivos, comprendiendo de apro-  
ximadamente 0,5 por ciento a aproximadamente 10 por ciento del  
polvo humectable, se encuentran entre las ligninas sulfonadas,  
los naftalensulfonatos condensados, los naftalensulfonatos,  
los alquilbencensulfonatos, los alquilsulfatos y los agentes  
30 tensioactivos no iónicos tales como los aductos de óxido de

1 etileno de fenol.

5 Los concentrados emulsionables típicos de los compuestos nuevos comprenden una concentración conveniente del compuesto, tal como de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 gramos por litro de líquido, disuelto en un portador inerte que es una mezcla de un disolvente inmiscible en agua y emulsionantes. Los disolventes orgánicos útiles incluyen los aromáticos, especialmente los xilenos y las fracciones de petróleo, especialmente las porciones de petróleo naftalénicas y olefinicas de elevado punto de ebullición. También pueden utilizarse muchos otros disolventes orgánicos tales como los disolventes terpénicos, y los alcoholes complejos tales como 2-etoxietanol. Los emulsionantes adecuados para los concentrados emulsionables se seleccionan de los mismos tipos de agentes tensioactivos utilizados para los polvos humectables.

10

15

20

25

30

Quando un compuesto va a ser aplicado al suelo, como para una aplicación del compuesto antes de la emergencia, es conveniente usar una formulación granular. Dicha formulación comprende típicamente el compuesto disperso en un portador granular inerte tal como arcilla molida en forma gruesa. El tamaño de partícula de los gránulos usualmente varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 mm. El procedimiento de formulación usual para los gránulos comprende disolver el compuesto en un disolvente barato y aplicar la solución al portador en una mezcladora de sólidos apropiada. Un poco menos económicamente, el compuesto puede dispersarse en una pasta compuesta de arcilla húmeda u otro portador inerte, la cual luego se seca y se muele en forma gruesa para producir el producto granular deseado.

1

Se ha vuelto costumbre en la química agrícola la aplicar dos o aún más sustancias químicas agrícolas simultáneamente con objeto de controlar las malezas de muchos tipos diferentes, o malezas y otras plagas, con una sólo aplicación de las sustancias químicas. Los compuestos de la fórmula (1) se prestan bien de por sí a combinaciones con otras sustancias químicas agrícolas y pueden combinarse con éxito con insecticidas, fungicidas, nematocidas y otros herbicidas que pueden ser deseables.

5

10

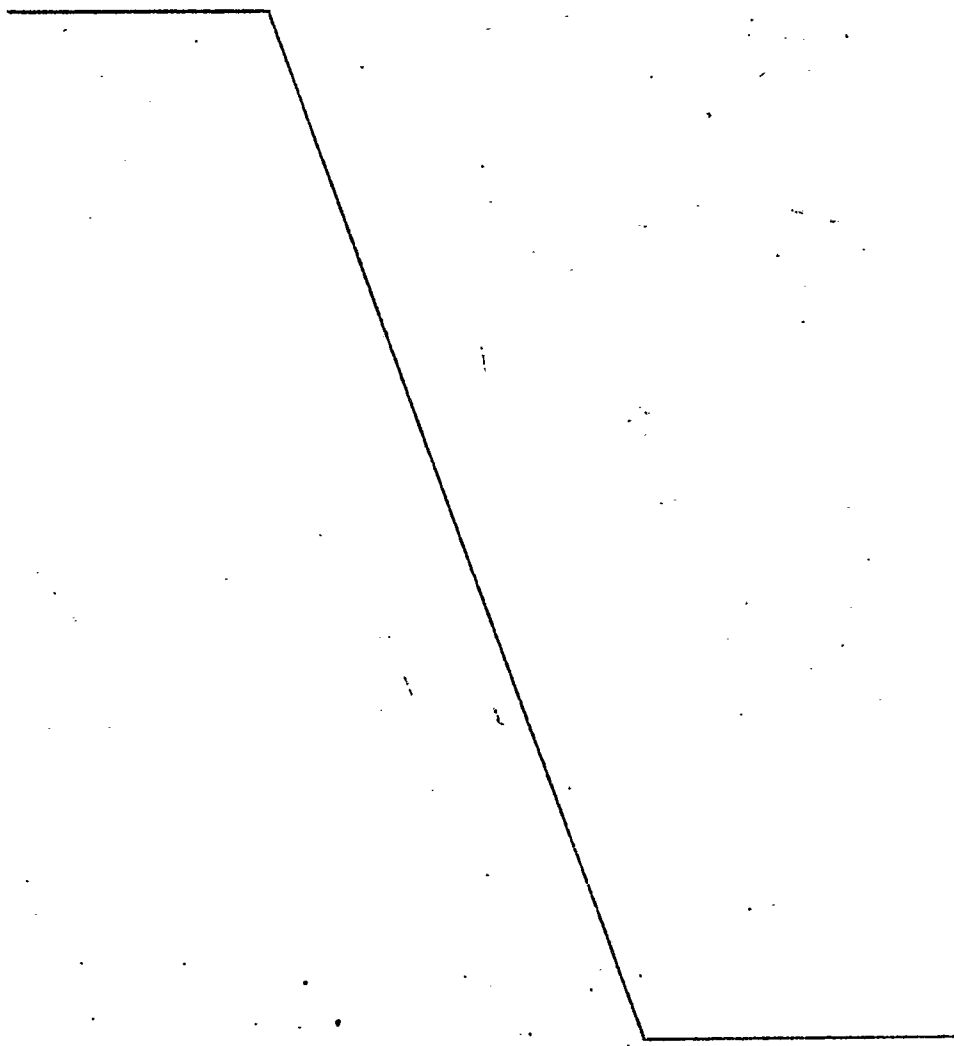
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

15

20

25

30

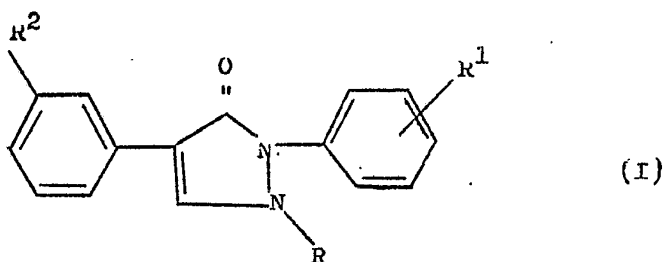


1

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la preparación de nuevos herbicidas de fórmula general:

5



10

en donde

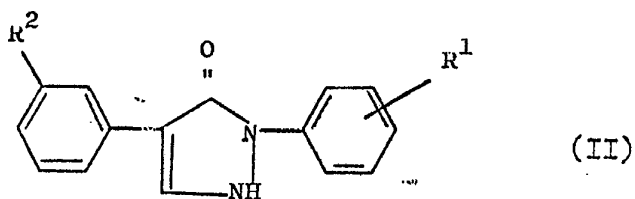
R es alquilo de  $C_1-C_3$ ;

$R^1$  y  $R^2$  son independientemente hidrógeno, cloro, flúor, bromo, metilo o trifluormetilo, con la condición de que  $R^1$  y  $R^2$  no representan simultáneamente hidrógeno;

15

y con la condición de que  $R^1$  no puede ser bromo o cloro en la posición 4, cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar un compuesto de la fórmula general

20



25

en donde los diversos símbolos se definen como anteriormente con un agente de alquilación, en presencia de una base, convenientemente a la temperatura de reflujo.

2.- El procedimiento de la reivindicación 1 para preparar la 2-metil-1-fenil-4-(alfa, alfa, alfa-trifluoromtolil)-3-pirazolin-5-ona, el cual está caracterizado por hacer reaccionar 1-fenil-4-(alfa, alfa, alfa, trifluoro-mtolil)-3-pirazolin-5-ona con yoduro de metilo.

30

1 3.- El procedimiento de la reivindicación 1  
para preparar 2-etil-1-fenil-4-(alfa,alfa,alfa-trifluoro-m-  
tolil)-3-pirazolin-5-ona, el cual está caracterizado por ha-  
cer reaccionar 1-fenil-4-(alfa,alfa,alfa-trifluoro-m-tolil)-  
5 3-pirazolin-5-ona con yoduro de etilo.

4.- El procedimiento de la reivindicación 1  
para preparar 2-metil-1-(4-fluorofenil)-4-(alfa,alfa,alfa-  
trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, el cual está caracteri-  
zado por hacer reaccionar 1-(4-fluorofenil)-4-(alfa,alfa,al-  
10 fa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona con yoduro de metilo.

5.- El procedimiento de la reivindicación 1  
para preparar 2-metil-1-(3-clorofenil)-4-(alfa,alfa,alfa-  
trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, el cual está caracteri-  
zado por hacer reaccionar 1-(3-clorofenil)-4-(alfa,alfa,alfa-  
15 trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona con yoduro de metilo.

6.- El procedimiento de la reivindicación 1  
para preparar 2-metil-1-(2-clorofenil)-4-(alfa,alfa,alfa-tri-  
fluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, el cual está caracteriza-  
do por hacer reaccionar 1-(2-clorofenil)-4-(alfa,alfa,alfa-  
20 trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona con yoduro de metilo.

7.- El procedimiento de la reivindicación 1  
para preparar 2--etil-1-(3-clorofenil)-4-(alfa,alfa,alfa-tri-  
fluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, el cual está caracteriza-  
do por hacer reaccionar 1-(3-clorofenil)-4-(alfa,alfa,alfa-  
25 trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona con yoduro de etilo.

8.- El procedimiento de la reivindicación 1  
para preparar 1-(3-bromofenil)-2-etil-4-(alfa,alfa,alfa-tri-  
fluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, el cual está caracterizado  
por hacer reaccionar 1-(3-bromofenil)-4-(alfa,alfa,alfa-tri-  
30 fluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona con yoduro de etilo.

1

9. El procedimiento de la reivindicación 1 para preparar 2-etil-1-(4-fluorofenil)-4-(alfa, alfa, alfa-trifluoro-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona, el cual está caracterizado por hacer reaccionar 1-(4-fluorofenil)-4-(alfa, alfa, alfa-tri-m-tolil)-3-pirazolin-5-ona con yoduro de etilo.

5

10. El procedimiento de la reivindicación 1 para preparar 1,4-bis(3-clorofenil)-2-etil-3-pirazolin-5-ona, el cual está caracterizado por hacer reaccionar 1,4-bis(3-clorofenil)-3-pirazolin-5-ona con yoduro de etilo.

10

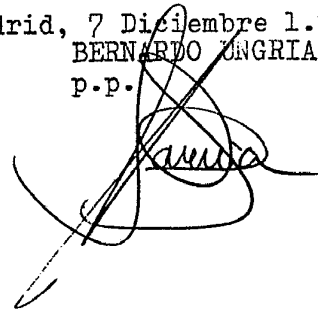
11. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS HERBICIDAS.

15

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

20

Madrid, 7 Diciembre 1.976  
BERNARDO UNGRIA  
p.p.



25

30

