

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 454.759	10 A 1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 3-1-77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
484.515	1 de Julio de 1974	EE.UU. de A.
540.736	13 de Enero de 1975	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL COYD/AOIN	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---------------------------------------------	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR SALES DE PIRAZOLINIO.

71 SOLICITANTE (S)

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

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

72 INVENTOR (ES)

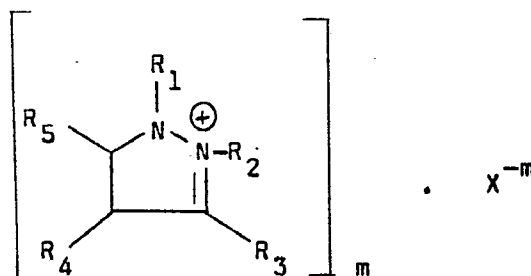
Barrington Cross., Herman Berenson.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

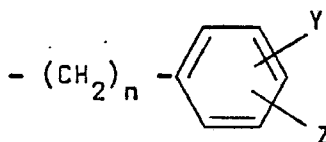
D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.

La presente invención se relaciona con un procedimiento para preparar sales de pirazolinio representadas por la fórmula:



5 en donde R_1 y R_2 representan cada uno alquilo de C_1-C_4 ; R_4 es hidrógeno, metilo, metoxi, metiltio, metilsulfinilo o metilsulfenilo; R_3 y R_5 representan cada uno cicloalquilo de C_3-C_7 , cicloalquilmetilo de C_3-C_7 , metilcicloalquil de C_3-C_7 , cicloalquilo de C_3-C_7 , alquilo de C_2-C_{11} , tienilo o

10

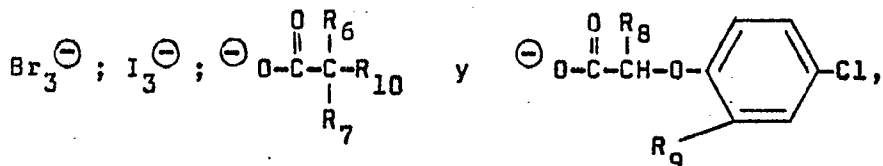


15

siendo que cuando R_4 es hidrógeno, por lo menos uno de R_3 y R_5 es diferente a fenilo; X representa un anión que tiene una carga de 1 a 3, y preferiblemente 1 ó 2; n es un entero seleccionado entre 0 y 1; m es un entero seleccionado entre 1, 2 y 3; e Y y Z representan cada uno miembros seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, alquilo de C_1-C_4 , alcoxi de C_1-C_4 y CF_3 .

Ilustrativos de los aniones que son apropiados para usar en la presente invención pueden mencionarse, por ejem-

plo, halogenuros, tales como cloruro, bromuro o ioduro; acetato; sulfato, hidróxido; sulfato ácido; metilsulfato; bencensulfonato; C₁-C₄ alcoxi benceno sulfonato; C₁-C₃ alquil benceno sulfonato, preferiblemente un tolueno sulfonato, tal como *p*-tolueno sulfonato; nitrato, fosfato; carbonato; carbonato ácido; alceno sulfonato de C₁-C₄; perclorato;



en donde R₁₀ es halógeno, metilo, halometilo o dihalometilo; R₆ y R₇ son cada uno halógeno; R₈ es hidrógeno o metilo; y R₉ es cloro o metilo.

Con relación a las sales de pirazolinio de la presente invención, se comprenderá que ciertos aniones multivalentes tales como sulfato, fosfato y similares, pueden tener asociados con los mismos un catión además del catión de pirazolio, como por ejemplo, un protón o un metal alcalino o un metal alcalinotérreo. Para simplicidad, tales aniones son representados como estando no ionizados si bien probablemente estén en realidad ionizados. Representaciones típicas son: NaSO₄[⊖], KPO₄[⊖], MgPO₄[⊖], HSO₄[⊖], NaHPO₄[⊖], y similares.

Compuestos preferidos de la presente invención tienen la estructura precedente, donde R₁ y R₂ son cada uno metilo; R₄ es hidrógeno, metilo, metiltio o metoxi; y R₃, R₅, X y m son como se han descrito anteriormente.

Aún mas preferidos son compuestos representados por la fórmula precedente, en donde R₁ y R₂ son cada uno metilo; R₄ es hidrógeno, metilo o metoxi; R₃ y R₅ representan cada uno un miembro seleccionado del grupo que consiste en fenilo,

monohalofenilo, monometilfenilo, dimetilfenilo y cicloalquilo de C_3-C_7 , siempre que cuando R_4 es hidrógeno por lo menos uno de R_3 y R_5 es un miembro diferente a fenilo; X es un anión que tiene una sola carga; y m es 1.

5 La presente invención también se relaciona con métodos para la preparación de dichos compuestos y con un método para controlar especies de plantas indeseables y hongos con dichos compuestos y derivados de los mismos. Estos últimos derivados están representados por la fórmula indicada, pero también
10 incluyen compuestos en donde R_4 es hidrógeno, R_3 y R_5 son fenilo, y X y m son como se han definido anteriormente.

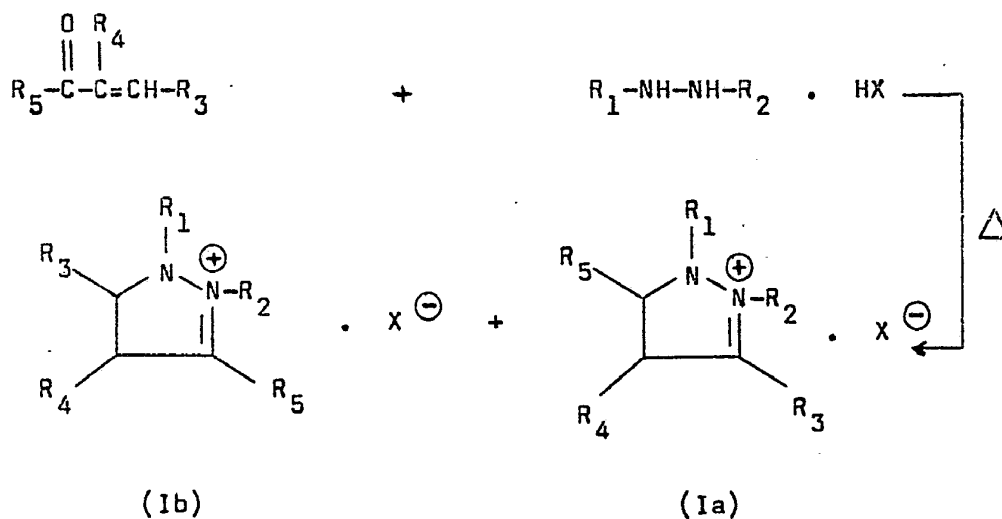
Ventajosamente, los compuestos de pirazolinio de la presente invención pueden prepararse mediante diversos procedimientos. Un procedimiento, de aquí en adelante referido como
15 Procedimiento A, involucra la condensación de una cetona α, β -insaturada con una cantidad equimolar, y preferiblemente un exceso de 1 a 2 equivalentes molares de una sal de 1,2-dialquilhidracina. Esta reacción se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un solvente protónico tal como un alcohol inferior de
20 C_1-C_4 o ácido acético, y generalmente requiere temperaturas elevadas de aproximadamente 50 a 150° C., y preferiblemente 75 a 100° C., y un período de reacción prolongado de aproximadamente 2 hr. a 2 semanas. Se emplea frecuentemente un período de reflujo de 24 a 48 hr.; sin embargo, puede utilizarse un período más
25 corto de reflujo. Los productos de pirazolinio pueden aislarse de la calcona no reaccionada por virtud de su solubilidad en agua. La aislación puede obtenerse por evaporación del solvente de la mezcla de reacción, disolución del residuo restante en agua, y extracción de impurezas con éter. La sal apropiada del
30 ión de pirazolinio luego puede obtenerse de la solución acuosa

por evaporación del agua. El anión de la sal de 1,2-dialquilhidracina será el anión de la sal de pirazolinio. Puede utilizarse cromatografía de intercambio de iones para intercambiar el anión de la sal de pirazolinio. El intercambio puede efectuarse tratando la sal inicialmente formada con una resina de intercambio de iones. Dentro de las resinas de intercambio de iones apropiadas, puede mencionarse un intercambiador de aniones orgánico básico fuerte, tal como Dowex 1-x8. Intercambiadores ilustrativos emplean sales de amonio cuaternario. Donde se suministra la resina como la sal de un anión diferente a la deseada, ésta se pretrata con una solución acuosa de una sal de anión deseado. Por ejemplo, si la resina se suministra como un cloruro de amonio cuaternario y se desea producir un bromuro de pirazolinio, se deberá pretratar la resina con ácido bromhídrico.

También pueden efectuarse otras modificaciones del anión en la sal de pirazolinio. Por ejemplo, puede convertirse convenientemente un cloruro de pirazolinio al correspondiente bromuro o ioduro por tratamiento con bromuro de hidrógeno acuoso o ioduro de sodio acuoso, respectivamente.

Además, puede intercambiarse el metilsulfato por otros aniones tales como Cl^- , NO_3^- o CH_3COO^- agregando a una solución acuosa de la sal de metilsulfato sales como cloruro de calcio, nitrato de calcio o acetato de calcio ya sea como una sal o como una solución acuosa. Se precipita metilsulfato de calcio insoluble y se separa por filtración. La sal de pirazolinio deseada puede aislarse como un sólido del medio acuoso por extracción con cloroformo y luego eliminación del cloroformo por evaporación.

La reacción del procedimiento A puede ilustrarse gráficamente como sigue:



5 donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y X son cada uno como se han definido anteriormente. Como se muestra, cuando $R_1 = R_2$ el Procedimiento A proporciona el producto predominante como (Ib) involucrando la reacción primero en el centro de carbono de carbonilo. Así, este procedimiento puede utilizarse para preparar isómeros (Ia) o (Ib) por selección de la calcona de partida apropiada.

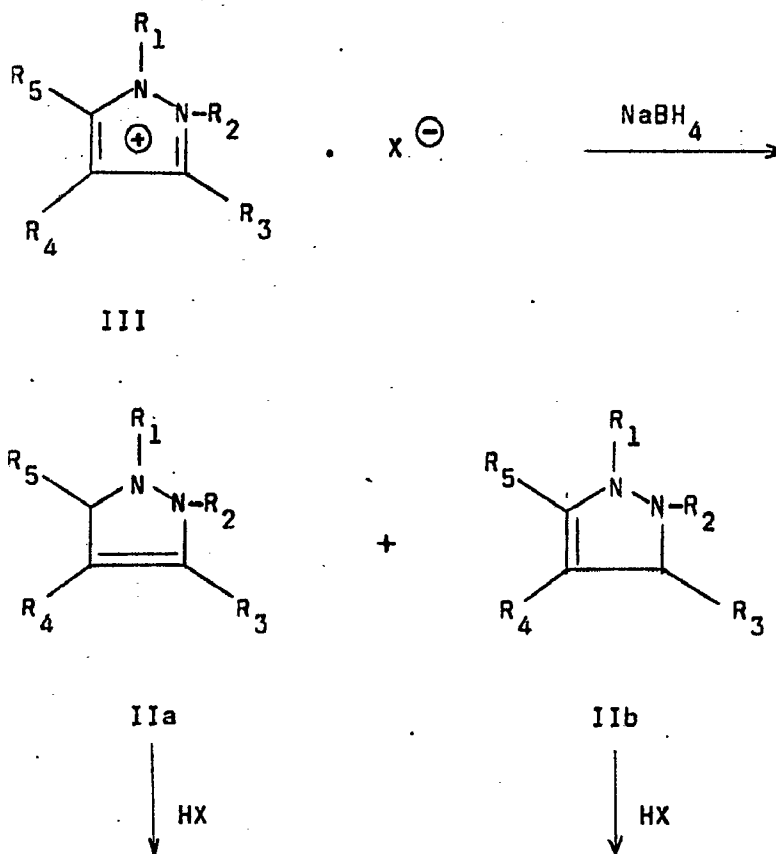
10 Los compuestos de pirazolinio de la presente invención representados por la fórmula (I) también pueden prepararse por reducción del compuesto de pirazolio apropiado. Este procedimiento es, de aquí en adelante, referido como Procedimiento B, e involucra el tratamiento de una sal de pirazolio con un agente reductor tal como hidruro de aluminio y litio o borohidruro de sodio. La reducción con borohidruro de sodio se lleva a cabo generalmente en presencia de un solvente tal como alcohol. Otros solventes apropiados incluyen alcoholes saturados de C_1-C_6 , siendo preferido el alcohol isopropílico. Esta reacción se lleva a cabo generalmente a una temperatura elevada entre aproximadamente 20 y 100° C., utilizando cantidades equi-

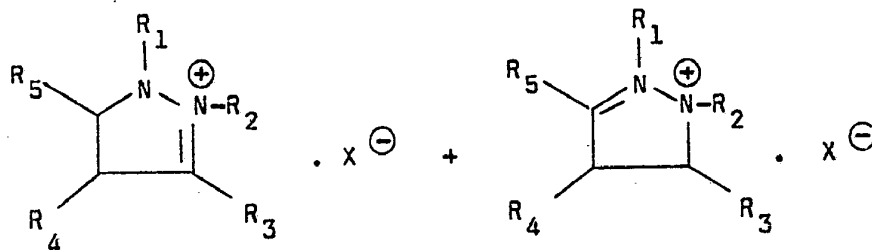
15

20

5 molaes del compuesto de pirazolio y el agente reductor. La reducción con hidruro de aluminio y litio se lleva a cabo en otros solventes tales como dietiléter, dimetiléter, metiletiléter, tetrahidropurano, en la gama de temperatura de 20 a 100° C.

10 Luego de la reducción, la 3-pirazolina resultante se protona con un ácido apropiado, HX, para proporcionar la sal de pirazolinio. Esta reacción se ilustra graficamente como si- que utilizando borohidruro de sodio como un agente reductor re- presentativo:





en donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y X son cada uno como se han definido anteriormente.

Si se desea, las 3-pirazolininas (IIa y IIb) pueden aislarse directamente de la reducción, evitando la protonación en el procedimiento de elaboración.

Entre los compuestos que pueden prepararse por uno o ambos de los procedimientos precedentes están:

- Ioduro de 5-bencil-1,2-dimetil-3-fenil-2-pirazolinio;
- Ioduro de 3-ciclohexil-1,2-dimetil-5-fenil-2-pirazolinio;
- Ioduro de 3-ciclohex-1-enil-1,2-dimetil-5-fenil-2-pirazolinio;
- Metilsulfato de 5-ciclohexil-1,2-dimetil-3-(*p*-fluorofenil)-2-pirazolinio;
- Perclorato de 3,5-diciclohexil-1,2,4-trimetil-2-pirazolinio;
- Cloruro de 5-ciclohexil-1,2-dimetil-3-pentil-2-pirazolinio;
- Cloruro de 1,2-dimetil-3,5-di(2,4-xilil)-2-pirazolinio;
- Ioduro de 3-ciclohexil-1,2-dimetil-5-fenil-2-pirazolinio;
- p*-toluenosulfonato de 3,5-diciclohexil-1,2-dimetil-2-pirazolinio;
- Ioduro de 1,2-dimetil-3-(2-metilciclohexil)-5-fenil-2-pirazolinio;
- Ioduro de 1,2-dimetil-3-(3-cianofenil)-5-fenil-2-pirazolinio;
- Ioduro de 1,2,4-trimetil-3,5-difenil-2-pirazolinio;
- Bromuro de 5-(*m*-fluorofenil)-1,2-dimetil-3-fenil-2-pirazolinio;
- Metilsulfato de 5-(*p*-fluorofenil)-1,2-dimetil-3-fenil-2-pirazo

linio;

Sulfato ácido de 5-(p-fluorofenil)-1,2-dimetil-3-fenil-2-pirazo-
linio;

Perclorato de 3-(p-fluorofenil)-1,2-dimetil-5-fenil-2-pirazo-
linio;

Ioduro de 1,2-dimetil-3-p-tolil-2-pirazolinio;

Metilsulfato de 1,2-dimetil-5-o-tolil-3-p-tolil-2-pirazolinio;

Metilsulfato de 1,2-dimetil-3,5-di-m-tolil-2-pirazolinio;

Bencenosulfonato de 3-(p-clorofenil)-1,2-dimetil-5-fenil-2-pira-
zolinio;

Perclorato de 3-ciclohexil-1,2,4-trimetil-5-fenil-2-pirazolinio;

Ioduro de 1,2-dimetil-3,5-di-o-tolil-2-pirazolinio;

Perclorato de 5-anisil-1,2-dimetil-3-fenil-2-pirazolinio;

Ioduro de 1,2-dimetil-3-(p-nitrofenil)-5-fenil-2-pirazolinio;

Ioduro de 1,2-dimetil-3-fenil-5-tienil-2-pirazolinio;

Ioduro de 1,2-dimetil-3-fenil-5-m-tolil-2-pirazolinio;

Ioduro de 1,2-dimetil-5-fenil-3-m-tolil-2-pirazolinio.

Los compuestos de la presente invención, como se
representan por la fórmula (I) precedente, y derivados de los
mismos en donde R_4 es hidrógeno y R_3 y R_5 son fenilo, son alta-
mente efectivos como agentes herbicidas. Son particularmente
efectivos cuando se utilizan como herbicidas de posemergencia y
se aplican al follaje de plantas indeseables a un régimen entre
aproximadamente 0,56 y 11,2 kg. por hectárea, y preferiblemente
de 0,56 a 4,48 kg. por hectárea.

Se ha hallado que los compuestos de la presente
invención son herbicidas selectivos de avena salvaje efectivos
para el control de Avena fatua, Avena ludoviciana y Avena steri-
lis en presencia de cultivos tales como cebada, trigo y arroz.
También son selectivos para controlar malezas de hojas anchas

tales como mostaza, chual, verbasco y dondiego de día.

Para aplicación de las sales de pirazolinio de la fórmula (I) al follaje de las especies de plantas indeseables, las sales se formulan generalmente como composiciones herbicidas de posemergencia mezclando un coadyuvante herbicida con una cantidad herbicidamente efectiva de la sal. Coadyuvantes adecuados incluyen uno o mas portadores sólidos o líquidos convencionales, diluentes y auxiliares de formulación, particularmente agentes tensioactivos.

Los compuestos activos pueden formularse como polvillos, concentrados en polvo, polvos humectables o concentrados miscibles con agua; sin embargo, los concentrados miscibles con agua son especialmente ventajosos.

Los polvillos se preparan generalmente moliendo entre sí aproximadamente 1 a 25 % en peso del agente activo con aproximadamente 99 a 75 % en peso de un diluyente sólido tal como caolín, attapulguita, tierra de diatomeas o similares. Los concentrados en polvo se preparan de manera similar excepto que se muele aproximadamente 25 a 95 % en peso del agente activo con aproximadamente 75 a 5 % en peso del diluyente.

Los polvos humectables se preparan de la misma manera que los concentrados en polvo excepto que se combina con la mezcla aproximadamente 1 a 5 % en peso de un agente dispersante tal como lignosulfonato de sodio, o la sal de sodio de ácido naftalenosulfónico condensado y también se mezcla con la formulación aproximadamente 1 a 5 % de un agente tensioactivo, tal como aceite vegetal polioxietilado o un etanol de alquilfenoxi polioxietilado. En la práctica, el polvo se mezcla con agua y se aplica al follaje de la planta como un rocío acuoso.

Los concentrados miscibles con agua se preparan

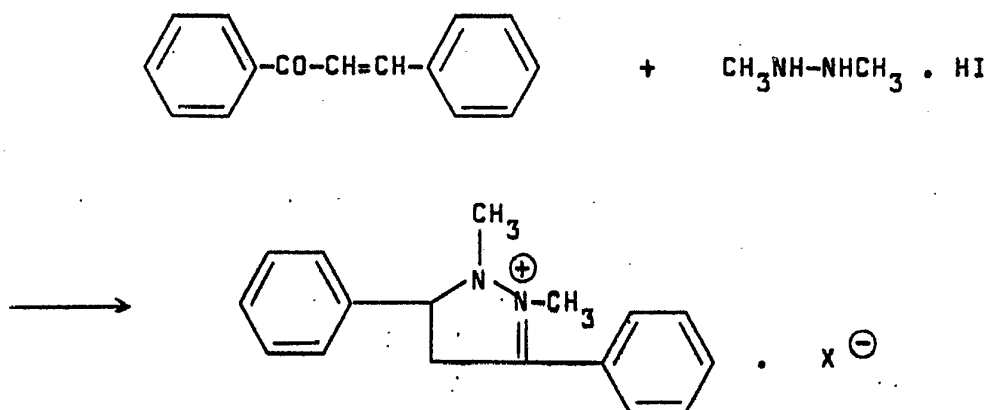
disolviendo de 15 a 70 % del compuesto en 85 a 30 % de un solvente miscible con agua, tal como agua en sí u otro solvente miscible con agua polar, tal como 2-metoxietanol, metanol, propilenglicol, dietilglicol, monoetiléter de dietilenglicol, formamida y metilformamida. La aplicación del material se hace agregando una cantidad predeterminada del concentrado miscible con agua a un tanque rociador y aplicando el concentrado como tal o en combinación con una cantidad adicional de agua u otro solvente polar como un rocío líquido.

La presente invención se ilustra adicionalmente por los ejemplos que se indican a continuación.

EJEMPLO 1

Preparación de ioduro de 1,2-dimetil-3,5-difenil-2-pirazolinio.

Procedimiento A.



Una solución de etanol absoluto de diiodhidrato de sym-dimetilhidracina [diiodhidrato de sym-dimetilhidracina] se prepara a partir de diclorhidrato de sym-dimetilhidracina (13,3 g., 0,1 mol) en etanol por reflujo con un exceso de ioduro de potasio (33,2 g., 0,2 moles) durante 3 hr., se agrega a

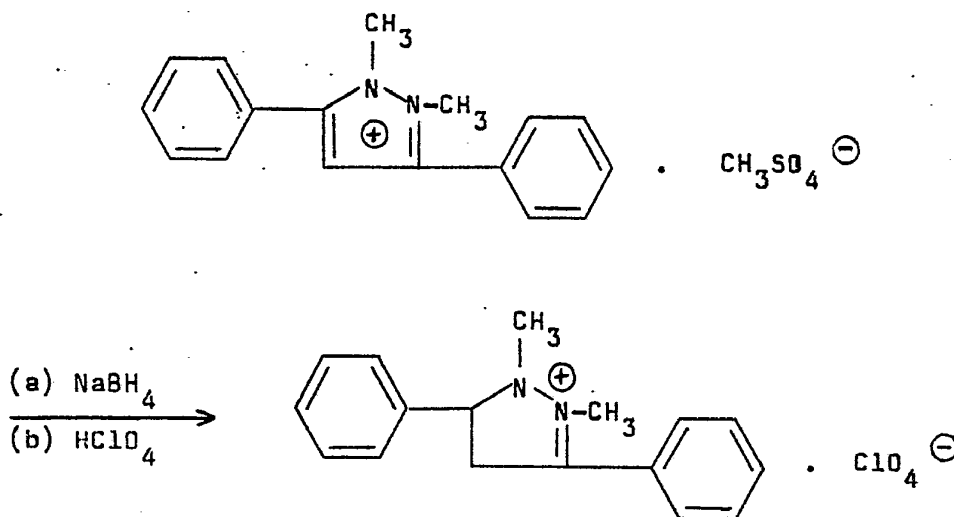
20

una suspensión de etanol absoluto de calcona (15,6 g.). La mezcla de reacción se calienta hasta reflujo con agitación constante y se mantiene ahí durante 18 hr. Luego de dejar que la mezcla de reacción se enfríe a temperatura ambiente, el solvente se elimina por evaporación, y la mezcla resultante se agita con una solución de ioduro de potasio acuosa. El sólido resultante se filtra y se seca para proporcionar 5,95 g. (21%), punto de fusión 175º C. a 176º C. de ioduro de 1,2-dimetil-3,5-difenil-2-pirazolinio.

EJEMPLO 2

Preparación de perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-2-pirazolinio.

Procedimiento B.



Se agrega borohidruro de sodio (1,95 g.) a una solución parcial de metilsulfato de 1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolinio (17,75 g.) en isopropanol (700 ml.). La mezcla de reac

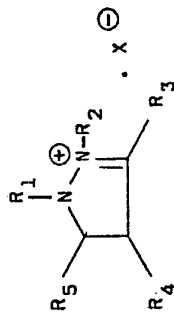
5 ción se calienta hasta reflujo con agitación y se mantiene a reflujo durante 6 hr. Luego de dejar que la mezcla de reacción se enfríe a temperatura ambiente, se agita durante 12 hr. El solvente luego se elimina por evaporación, y la mezcla resultante se suspende en agua y se extrae con benceno. Evaporación de la
10 capa orgánica proporciona un aceite que se suspende en agua y se trata con ácido perclórico. La solución acuosa se decanta del sólido pegajoso resultante que luego se trata con etanol al 95 %. El sólido blanco resultante se filtra y se seca para proporcionar 8,5 g. (51 %), punto de fusión 183 a 185^o C. de perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil-2-pirazolinio.

EJEMPLO 3

15 Siguiendo el Procedimiento A o el Procedimiento B, como se describe en los Ejemplos 1 y 2 precedentes, y empleando (1) las apropiadas cetonas α,β -insaturadas y sal de dialquilhidracina simétrica, o (2) la sal apropiada de pirazolio 1,2-dialquil-3,5-disustituído, proporciona los compuestos registrados en la Tabla I siguiente.

TABLA I

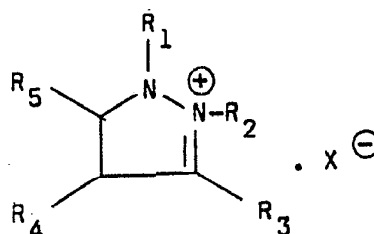
Preparación de sales de pirazolínio que tienen la estructura:



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X	Método	Punto de Fusión °C.	Análisis	
								Calculado	Hallado
CH ₃	CH ₃		CH ₃		I	A	175-176 (desc.)	C, 55,10 H, 55,40 N, 7,14	55,22 5,45 7,15
CH ₃	CH ₃		N		I	A	120-124 (desc.)	C, 51,52 H, 4,58 N, 7,07 I, 32,03	51,68 4,73 7,14 32,36

TABLA I

Preparación de sales de pirazolinio que tienen]



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X
CH ₃	CH ₃		CH ₃		I
CH ₃	CH ₃		N		I

tienen la estructura:

X	Método	Punto de Fusión °C.	Análisis	
			Calculado	Hallado
I	A	175-176 (desc.)	C, 55,10	55,22
			H, 55,40	5,45
			N, 7,14	7,15
I	A	120-124 (desc.)	C, 51,52	51,68
			H, 4,58	4,73
			N, 7,07	7,14
			I, 32,03	32,36

TABLE I (Continuación)


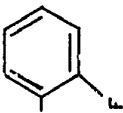
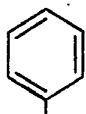
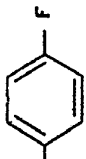
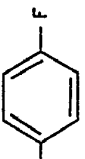
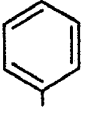
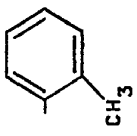
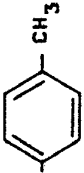
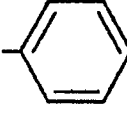
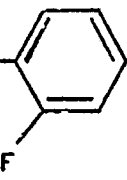
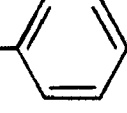
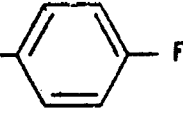
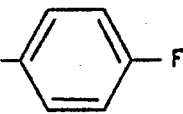
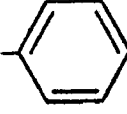
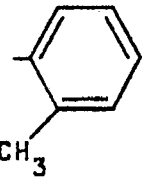
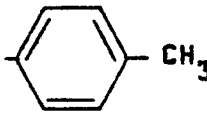
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X	Método	Punto de Fusión °C.	Análisis	
								Calculado	Hallado
CH ₃	CH ₃		H		C10 ₄	A	148-149 (desc.)	C, 55,50 H, 4,66 Cl, 9,64 F, 5,17 N, 7,62	56,06 4,74 9,78 5,10 7,59
CH ₃	CH ₃		H		I	A	137-139 (desc.)	C, 51,52 H, 4,58 N, 7,07 I, 32,03	51,48 4,61 6,76 29,70
CH ₃	CH ₃		H		I	A	165-167	C, 51,52 H, 4,58 N, 7,07 I, 32,03	51,07 4,61 6,83 32,09
CH ₃	CH ₃		H		I	A	146-149	C, 56,16 H, 5,71 N, 6,90	55,98 5,74 6,76

TABLA I (Continuación)

R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	X
CH_3	CH_3		H		ClO_4
CH_3	CH_3		H		I
CH_3	CH_3		H		I
CH_3	CH_3		H		I

X	Método	Punto de Fusión °C.	Análisis	
			Calculado	Hallado
C10 ₄	A	148-149 (desc.)	C, 55,50	56,06
			H, 4,66	4,74
			Cl, 9,64	9,78
			F, 5,17	5,10
			N, 7,62	7,59
I	A	137-139 (desc.)	C, 51,52	51,48
			H, 4,58	4,61
			N, 7,07	6,76
			I, 32,03	29,70
I	A	165-167	C, 51,52	51,07
			H, 4,58	4,61
			N, 7,07	6,83
			I, 32,03	32,09
I	A	146-149	C, 56,16	55,98
			H, 5,71	5,74
			N, 6,90	6,76

TABLA I (Continuación)

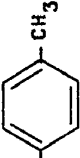
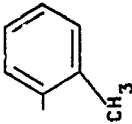
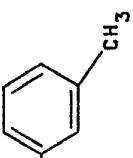
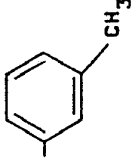
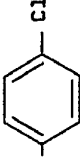
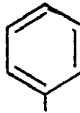
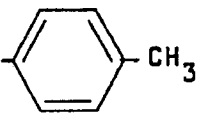
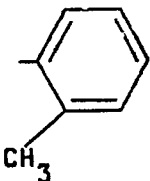
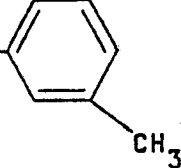
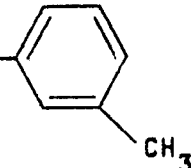
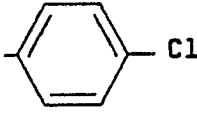
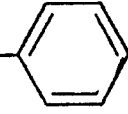
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X	Método	Punto de Fusión °C.	Análisis	
								Calculado	Hallado
CH ₃	CH ₃		H		I	A	175 - 176	C, 56,16 H, 5,71 N, 6,90	56,46 5,88 6,89
CH ₃	CH ₃		H		I	A	94 - 96	C, 52,76 H, 5,58 N, 6,47 I, 31,24	53,01 5,38 6,38 29,44
CH ₃	CH ₃		H		C10 ₄	A	161 - 166	C, 53,00 H, 4,71 N, 7,28 Cl, 18,42	51,89 4,41 7,57 18,96

TABLA I (Continuación)

R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	X
CH_3	CH_3		H		I
CH_3	CH_3		H		I
CH_3	CH_3		H		ClO_4

X	Método	Punto de Fusión °C.	Análisis	
			Calculado	Hallado
I	A	175 - 176	C, 56,16 H, 5,71 N, 6,90	56,46 5,88 6,89
I	A	94 - 96	C, 52,76 H, 5,58 N, 6,47 I, 31,24	53,01 5,38 6,38 29,44
ClO ₄	A	161 - 166	C, 53,00 H, 4,71 N, 7,28 Cl, 18,42	51,89 4,41 7,57 18,96

TABLE I (Continuación)

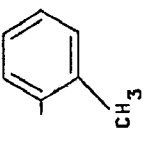
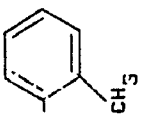
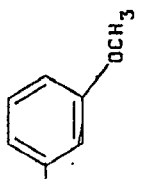

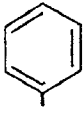
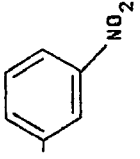
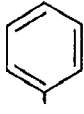
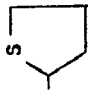
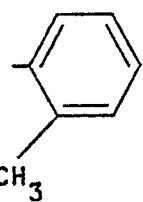
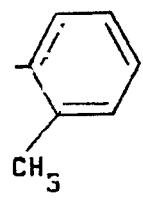
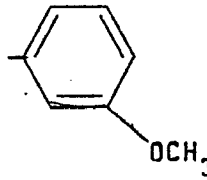
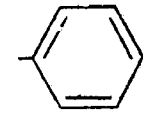
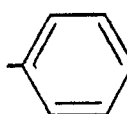
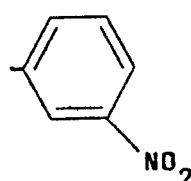
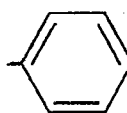
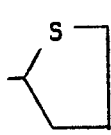
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X	Método	Punto de Fusión °C.	Análisis	
								Calculado	Hallado
CH ₃	CH ₃		H		I	A	166-168 (desc.)	C, 56,16 H, 5,71 N, 6,90	55,88 5,59 6,76
CH ₃	CH ₃		H		ClO ₄	A	120 - 126	C, 56,76 H, 5,56 N, 7,36 Cl, 9,31	56,52 5,62 7,22 9,35
CH ₃	CH ₃		H						
CH ₃	CH ₃		H				Sólido de baja fusión		

TABLA I (Continuación)

R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	X
CH_3	CH_3		H		I
CH_3	CH_3		H		ClO_4
CH_3	CH_3		H		
CH_3	CH_3		H		

X	Método	Punto de Fusión °C.	Análisis	
			Calculado	Hallado
I	A	166-168 (desc.)	C, 56,16 H, 5,71 N, 6,90	55,88 5,59 6,76
ClO ₄	A	120 - 126	C, 56,76 H, 5,56 N, 7,36 Cl, 9,31	56,52 5,62 7,22 9,35
		Sólido de baja fusión		

TABLA I (Continuación)

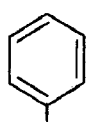
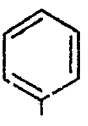

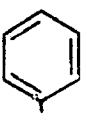
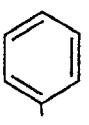
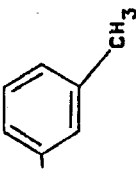
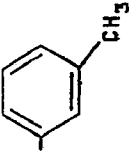
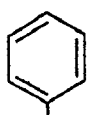
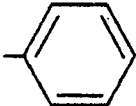
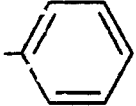
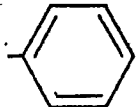
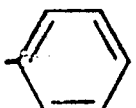
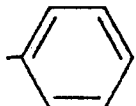
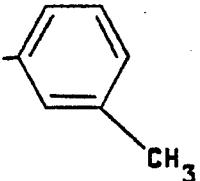
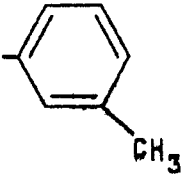
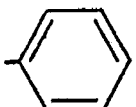
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X	Método	Punto de Fusión °C.	Análisis	
								Calculado	Hallado
CH ₃	CH ₃		H		ClO ₄ ⁻	B	184 - 185	C, 58,21 H, 5,46 N, 7,99	58,15 5,29 7,84
CH ₃	CH ₃		H		I ⁻	A	175 - 176	C, 53,98 H, 5,07 N, 7,41	53,70 5,13 7,42
CH ₃	CH ₃		H		I ⁻	A	148 - 150	C, 55,11 H, 5,40 N, 7,14	54,79 5,52 7,00
CH ₃	CH ₃		H		I ⁻	A	143 - 145	C, 55,11 H, 5,40 N, 7,14	54,80 5,48 7,05

TABLA I (Continuación)

R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	X
CH_3	CH_3		H		ClO_4^-
CH_3	CH_3		H		I^-
CH_3	CH_3		H		I^-
CH_3	CH_3		H		I^-

X	Método	Punto de Fusión °C.	Análisis	
			Calculado	Hallado
ClO ₄ ⁻	B	184 - 185	C, 58,21 H, 5,46 N, 7,99	58,15 5,29 7,84
I ⁻	A	175 - 176	C, 53,98 H, 5,07 N, 7,41	53,70 5,13 7,42
I ⁻	A	148 - 150	C, 55,11 H, 5,40 N, 7,14	54,79 5,52 7,00
I ⁻	A	143 - 145	C, 55,11 H, 5,40 N, 7,14	54,80 5,48 7,05

EJEMPLO 4

La actividad herbicida de posemergencia de los compuestos de la presente invención se demuestran por los siguientes ensayos, en donde una variedad de plantas de monocotiledóneas y dicotiledóneas se tratan con compuestos de ensayo dispersados en mezcla de acetona acuosas. En los ensayos, se hacen crecer retoños en semilleros instantáneos durante aproximadamente dos semanas. Los compuestos de ensayo se dispersan en mezclas de 50/50 de acetona/agua conteniendo 0,5 % de Tween^R 20, un agente tensioactivo de monolaurato de polioxietileno-sorbitan de Atlas Chemical Industries, en cantidad suficiente para proveer el equivalente de aproximadamente 11,2 kg/Ha de compuesto activo cuando se aplica a las plantas mediante una boquilla rociadora que opera a 2,81 kg/cm² durante un tiempo predeterminado. Luego de rociar, las plantas se colocan en bancos de invernadero y se cuidan de la manera usual, de acuerdo con prácticas convencionales de invernadero. Dos semanas después del tratamiento, los retoños se examinan y se clasifican de acuerdo con el sistema de valoración provisto seguidamente. Los datos obtenidos se registran en la Tabla II siguiente, donde puede apreciarse que los compuestos son altamente efectivos para el control de chual americano, mostaza y chual; compuestos específicos son también altamente efectivos contra ambrosía, dondiego de día y verbasco.

Sistema de valoración	% diferencia en el desarrollo con la observación*
0 - Sin efecto	0
1 - Posible efecto	1 - 10
2 - Leve efecto	11 - 25
5 3 - Moderado efecto	26 - 40
5 - Daño definido	41 - 60
6 - Efecto herbicida	61 - 75
7 - Buen efecto herbicida	76 - 90
8 - Cerca de la destrucción total	91 - 99
10 9 - Destrucción completa	100
4 - Desarrollo anormal, es decir, una malformación física de finida pero con un efecto total menor a 5 en la escala de valoración.	

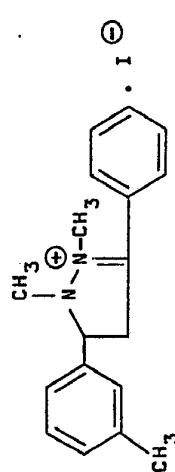
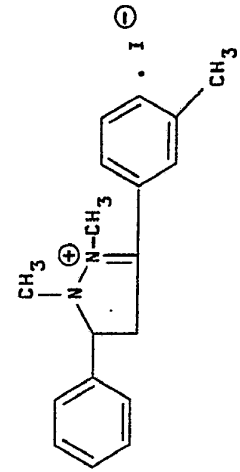
* En base a la determinación visual de posición, tamaño, vigor, clorosis, malformación de desarrollo y apariencia total de la planta.

Abreviaciones de plantas:

15 LA	- Chual americano (<u>Chenopodium album</u>)
MU	- Mostaza (<u>Barssica kaber</u>)
PI	- Chual (<u>Amaranthus retroflexus</u>)
RAG	- Ambrosía (<u>Ambrosia artemisiifolia</u>)
MG	- Dondiego de día (<u>Ipomoca purpurea</u>)
BA	- Pasto de corral (<u>Echinochloa crusgalli</u>)
20 CR	- Garranchuelo (<u>Digitaria sanguinalis</u>)
GRF	- Carricera verde (<u>Setaria viridis</u>)
WO	- Avena salvaje (<u>Avena fatua</u>)
VL	- Abutilón (<u>Abutilon theoparas</u>)

TABLA II

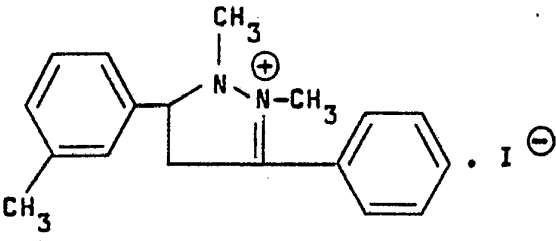
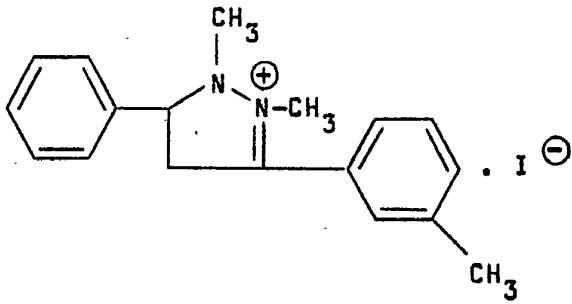
Actividad herbicida de posemergencia

Estructura	Tratamiento kg/Ha	Hierbas anuales									
		LA	MU	P-J	RAG	MG	BA	CR	GRF	WD	VL
	11,2	9	9	5	9	2	0	2	3	*8	2
	11,2	9	9	5	5	2	2	2	3	*8	2

* = datos de 5 semanas.

TABLA II

Actividad herbicida de posemergencia

Estructura	Tratamiento kg/Ha		
		LA	I
	11,2	9	
	11,2	9	

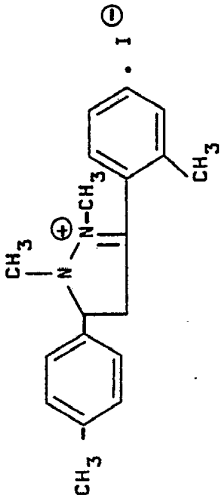
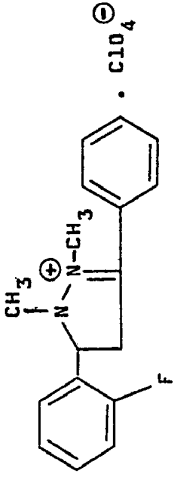
* = datos de 5 semanas.

Hierbas anuales

LA	MU	PI	RAG	MG	BA	CR	GRF	WO	VL
9	9	5	9	2	0	2	3	*8	2
9	9	5	5	2	2	2	3	*8	2

TABLA II (Continuación)

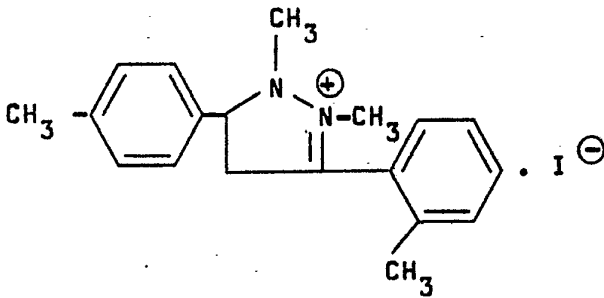
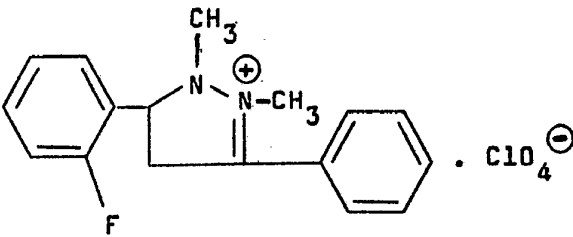
Actividad herbicida de posemergencia

Estructura	Tratamiento kg/Ha	Hierbas anuales									
		LA	MU	PI	RAG	MG	BA	CR	GRF	WO	VL
 <p>CH₃ N⁺(CH₃) CH₂ CH₂ C₆H₄(CH₃) · ClO₄⁻</p>	11,2	9	9	9	0	6	3	0	0	*8	6
 <p>CH₃ N⁺(CH₃) CH₂ CH₂ C₆H₄(F) · ClO₄⁻</p>	11,2	9	9	9	0	3	0	2	0	*8	6

* = datos de 5 semanas.

TABLA II (Continuación)

Actividad herbicida de posemergencia

Estructura	Tratamiento kg/Ha		
		LA	MU
 <p>Chemical structure of a herbicide cation. It features a central five-membered ring with two nitrogen atoms. One nitrogen is bonded to a methyl group (CH₃) and a 4-methylphenyl group. The other nitrogen is bonded to a methyl group (CH₃) and a 3-methylphenyl group. The ring has a double bond between the two nitrogens. The cation is associated with an iodide counterion (I⁻).</p>	11,2	9	9
 <p>Chemical structure of a herbicide cation. It features a central five-membered ring with two nitrogen atoms. One nitrogen is bonded to a methyl group (CH₃) and a 2-fluorophenyl group. The other nitrogen is bonded to a methyl group (CH₃) and a phenyl group. The ring has a double bond between the two nitrogens. The cation is associated with a perchlorate counterion (ClO₄⁻).</p>	11,2	9	9

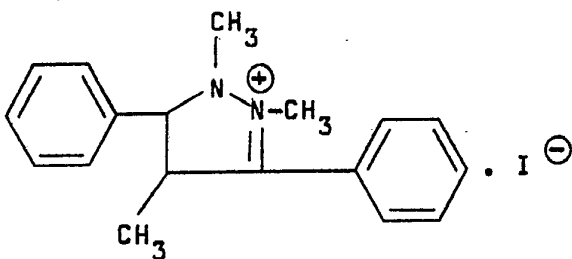
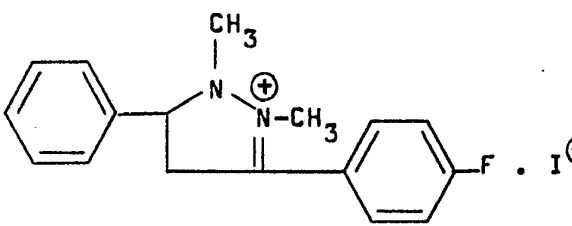
* = datos de 5 semanas.

Hierbas anuales

LA	MU	PI	RAG	MG	BA	CR	GRF	WO	VL
9	9	9	0	6	3	0	0	*8	6
9	9	9	0	3	0	2	0	*8	6

TABLA II (Continuación)

Actividad herbicida de posemergencia

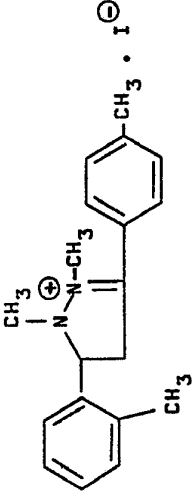
Estructura	Tratamiento kg/ha		
		LA	I
	11,2		9
	11,2		9

* = datos de 5 semanas.

Hierbas anuales

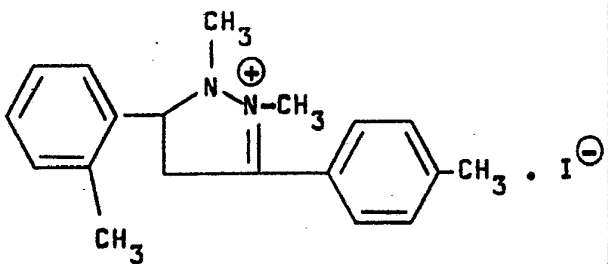
LA	MU	PI	RAG	MG	BA	CR	GRF	WO	VL
9	9	9	2	9	8	3	6	7	9
9	9	9	7	3	2	3	3	*8	9

TABLA II (Continuación)

Estructura	Tratamiento kg/ha	Hierbas anuales									
		LA	MU	PI	RAG	MG	BA	CR	GRF	WO	VL
	11,2	9	7	7	9	1	1	1	1	*8	6

* = datos de 5 semanas.

TABLA II (Continuación)

Estructura	Tratamiento kg/Ha		
		LA	M
 <chem>Cc1cccc(C)N1C(=N)C2=CC=C(C)C2.[I-]</chem>	11,2	9	

* = datos de 5 semanas.

Hierbas anuales

LA	MO	PI	RAG	MG	BA	CR	GRF	WO	VL
9	7	7	9	1	1	1	1	*8	6

EJEMPLO 5

La actividad herbicida de posemergencia selectiva pronunciada de los compuestos de la presente invención se demuestra en los siguientes ensayos. El procedimiento de ensayo empleado es esencialmente el mismo que el descrito para los ensayos de posemergencia, descritos en el ejemplo precedente; sin embargo, los compuestos se aplican a regimenes de 0,56 a 10,1 kg/Ha, y las plantas de cultivo tales como cebada, trigo y arroz se utilizan para determinar la selectividad. Los datos de avena salvaje se toman cinco semanas después junto con las lecturas del cultivo.

Los datos obtenidos se registran en la Tabla III siguiente, donde puede apreciarse que los compuestos de la presente invención son altamente efectivos para controlar mostaza, chual, abutilón, avena salvaje y dondiego de día, pero, provocan poco o ningún daño a cebada (Hordeum vulgare); y con compuestos seleccionados, poco o ningún daño a trigo (Triticum vulgare) y/o arroz (Oryza sativa).

Abreviaciones de plantas adicionales:

BR - Cebada (Hordeum vulgare)
MU - Mostaza salvaje (Brassica kaber)
WH - Trigo (Triticum vulgare)
RI - Arroz (Oryza sativa)

TABLA III

Actividad herbicida de posemergencia selectiva

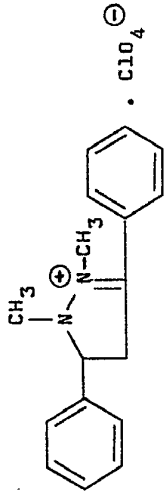
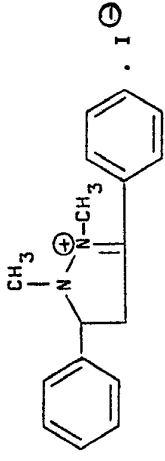
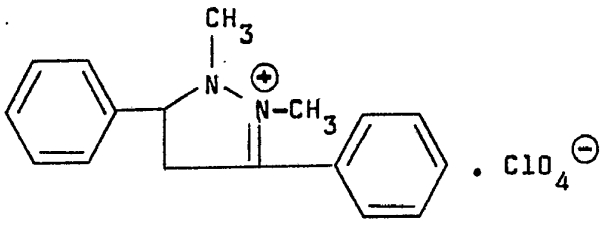
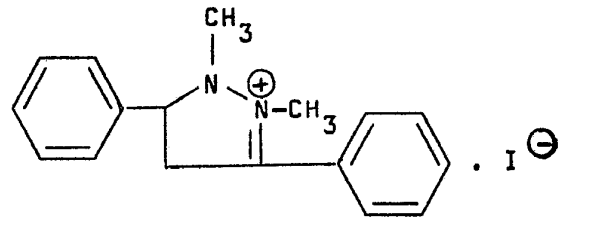
Tratamiento kg/ha	BR	MU	WH	PI	BA	CR	GRF	WO	MG	RI	VL
Estructura  <chem>CN(C)C1CC(C1)c2ccccc2.[Cl-](O)(O)O</chem>	0	3	1	9	0	2	1	8	1	3	9
	0	3	1	9	0	2	1	8	1	2	3
	0	7	0	3	0	2	1	8	1	2	3
Estructura  <chem>CN(C)C1CC(C1)c2ccccc2.[I-]</chem>	0	8	3	9	2	9	9	8	5	0	5
	0	5	0	1	0	5	1	7	1	0	5
	0	5	0	0	0	3	0	3	1	0	5

TABLA III

Actividad herbicida de posemergencia selectiva

Estructura	Tratamiento kg/Ha	BR
	<p>4,48</p> <p>1,12</p> <p>0,56</p>	<p>0</p> <p>0</p> <p>0</p>
	<p>4,48</p> <p>1,12</p> <p>0,56</p>	<p>0</p> <p>0</p> <p>0</p>

BR	BU	WH	PI	BA	CR	GRF	WO	MG	RI	VL
0	4	1	9	0	2	1	8	1	3	9
0	9	1	9	0	2	1	8	1	2	3
0	7	0	3	0	2	1	8	1	2	3
0	8	3	9	2	9	9	8	5	0	5
0	5	0	1	0	5	1	7	1	0	5
0	5	0	0	0	3	0	3	1	0	5

· TABLA III (Continuación)

Actividad herbicida de posemergencia selectiva

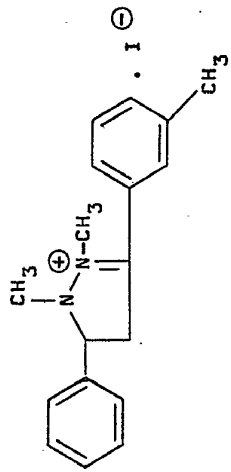
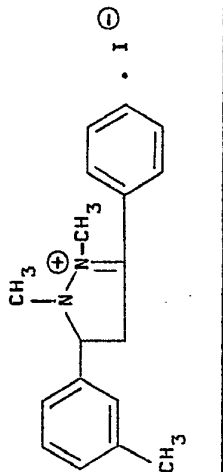
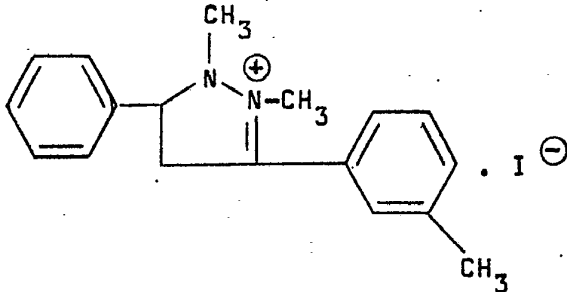
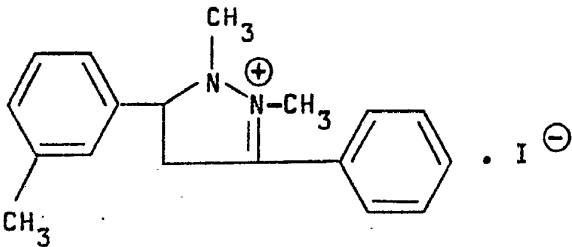
Estructura	Tratamiento kg/ha	BR	MU	WH	PI	BA	CR	GRF	WD	MG	RI	VL
	4,48	0	9	6	9	1	1	0	3	1	6	9
	1,12	0	9	5	5	0	0	0	8	0	3	2
	0,56	0	5	5	0	0	0	0	9	0	2	3
	4,48	0	9	6	9	1	0	1	7	9	2	9
	1,12	0	7	5	2	0	0	0	8	2	1	7
	0,56	0	3	5	0	0	0	0	9	0	1	2

TABLA III (Continuación)

Actividad herbicida de posemergencia selectiva

Estructura	Tratamiento kg/Ha	BR
	<p>4,48</p> <p>1,12</p> <p>0,56</p>	<p>0</p> <p>0</p> <p>0</p>
	<p>4,48</p> <p>1,12</p> <p>0,56</p>	<p>0</p> <p>0</p> <p>0</p>

BR	BU	WH	PI	BA	CR	GRF	WO	MG	RI	VL
0	9	6	9	1	1	0	3	1	6	9
0	9	5	5	0	0	0	8	0	3	2
0	5	5	0	0	0	0	9	0	2	3
0	9	6	9	1	0	1	7	9	2	9
0	7	5	2	0	0	0	8	2	1	7
0	3	5	0	0	0	0	9	0	1	2

TABLA III (Continuación)

Actividad herbicida de posemergencia selectiva

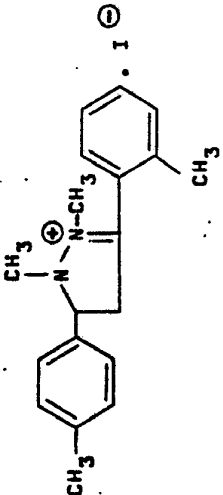
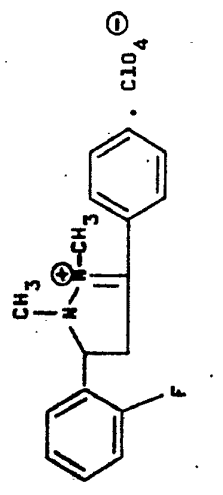
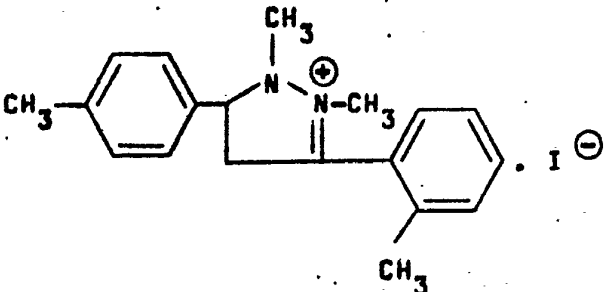
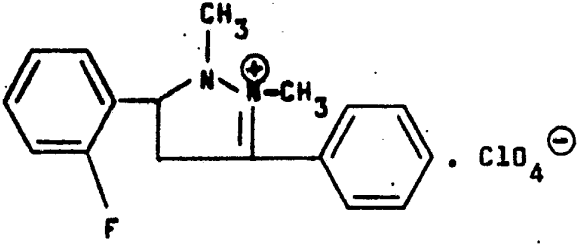
Estructura	Tratamiento kg/Ha	BR	RÜ	WH	PI	BA	CR	GRF	WD	MG	RI	VL
	4,48	0	9	5	9	0	7	1	6	9	-	8
	1,12	0	7	3	9	0	2	1	2	6	-	6
	0,56	0	5	2	8	0	0	1	8	3	-	3
	4,48	0	9	2	9	0	5	3	8	6	-	5
	1,12	0	5	0	1	0	0	0	8	6	-	3
	0,56	0	2	0	1	0	0	0	8	5	-	1

TABLA III (Continuación)

Actividad herbicida de posemergencia selectiva

Estructura	Tratamiento kg/Ha	BR	ML
 <p style="text-align: center;">CH₃ CH₃ CH₃-C₆H₄-N(CH₃)⁺-N(CH₃)-C₆H₄-CH₃ · I⁻</p>	<p style="text-align: center;">4,48 1,12 0,56</p>	<p style="text-align: center;">0 0 0</p>	<p style="text-align: center;">5 7 0</p>
 <p style="text-align: center;">CH₃ CH₃ C₆H₄(F)-N(CH₃)⁺-N(CH₃)-C₆H₅ · ClO₄⁻</p>	<p style="text-align: center;">4,48 1,12 0,56</p>	<p style="text-align: center;">0 0 0</p>	<p style="text-align: center;">9 5 2</p>

BR	MU	WH	PI	BA	CR	GRF	WO	MG	RI	VL
0	9	5	9	0	7	1	6	9	-	8
0	7	3	9	0	2	1	2	6	-	6
0	3	2	8	0	0	1	8	3	-	3
0	9	2	9	0	5	3	8	6	-	5
0	5	0	1	0	0	0	8	6	-	3
0	2	0	1	0	0	0	8	5	-	1

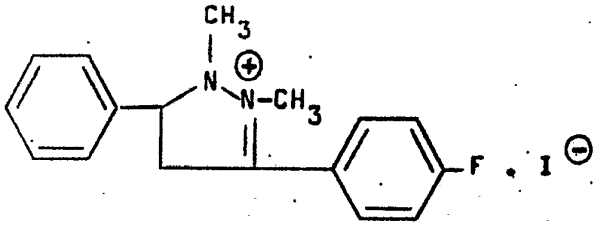
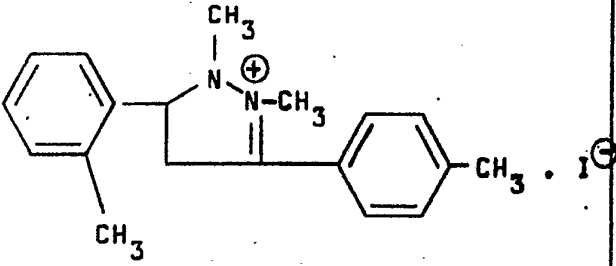
TABLE III (Continuación)

Actividad herbicida de posemergencia selectiva

Estructura	Tratamiento kg/Ha	BR	MU	WH	PI	BA	CR	GRF	WO	MG	RI	VL
	4,48	0	9	1	9	2	3	2	7	7	-	8
	1,12	0	3	3	8	1	1	1	8	5	-	5
	0,56	0	2	0	3	1	0	1	3	2	-	3
	4,48	1	8	6	9	0	3	6	7	2	-	6
	1,12	0	2	6	3	0	2	2	8	2	-	3
	0,56	0	0	3	3	0	2	2	7	1	-	1

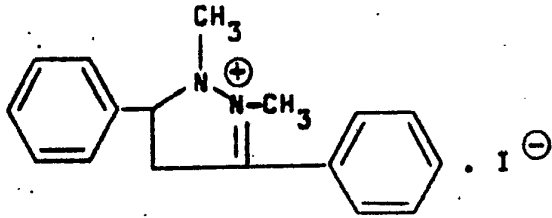
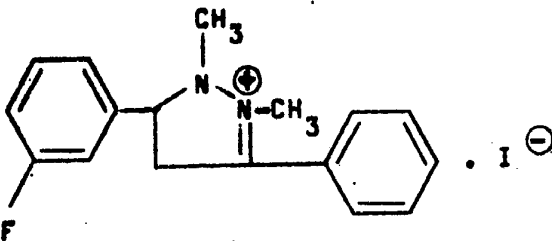
TABLA III (Continuación)

Actividad herbicida de posemergencia selectiva

Estructura	Tratamiento kg/Ha	BR	I
	<p>4,48</p> <p>1,12</p> <p>0,56</p>	<p>0</p> <p>0</p> <p>0</p>	
	<p>4,48</p> <p>1,12</p> <p>0,56</p>	<p>1</p> <p>0</p> <p>0</p>	

BR	MU	WH	PI	BA	CR	GRF	WO	MG	RI	VL
0	9	1	9	2	3	2	7	7	-	8
0	3	3	8	1	1	1	8	5	-	5
0	2	0	3	1	0	1	3	2	-	3
1	8	6	9	0	3	6	7	2	-	6
0	2	6	3	0	2	2	8	2	-	3
0	0	3	3	0	2	2	7	1	-	1

TABLA III (Continuación)
Actividad herbicida de posemergencia selectiva

Estructura	Tratamiento kg/Ha	BR
	<p>4,48</p> <p>1,12</p> <p>0,56</p>	<p>-</p> <p>-</p> <p>-</p>
	<p>10,1</p> <p>3,36</p> <p>1,12</p>	<p>-</p> <p>-</p> <p>-</p>

BR	MU	WH	PI	BA	CR	GRF	WO	MG	RI	VL
-	8	3	9	2	9	9	8	5	0	9
-	5	0	1	0	5	1	7	1	0	3
-	5	0	0	0	3	0	5	1	0	3
-	9	-	9	6	8	7	7	7	9	9
-	8	-	9	1	3	2	5	2	2	2
-	3	-	3	0	1	1	3	1	1	0

Tabla III (Continuación)

Actividad herbicida de posemergencia selectiva

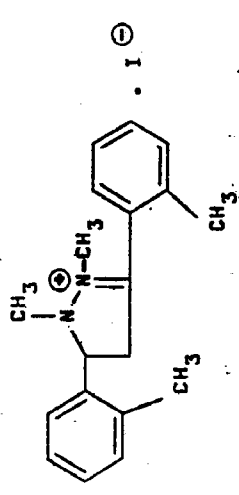
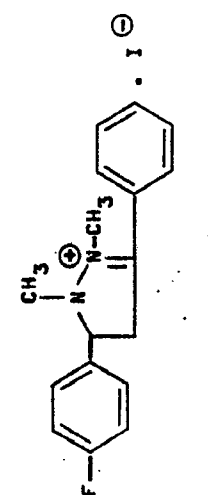
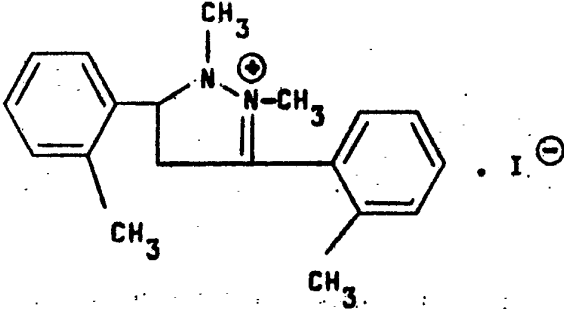
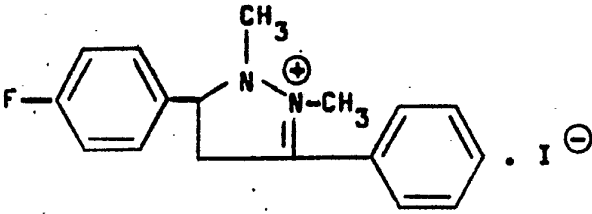
Estructura	Tratamiento kg/ha	BR	MU	WH	PI	BA	CR	GRF	WO	MG	RI	VL
	10,1 3,36 1,12	-	9 7 3	- - -	8 7 5	2 0 1	1 1 1	5 3 2	2 1 1	3 3 1	2 0 0	8 2 0
	10,1 3,36 1,12	-	9 7 3	- - -	8 7 3	2 1 0	2 1 0	3 2 0	5 5 3	6 3 1	1 0 0	9 7 2

TABLA III (Continuación)

Actividad herbicida de posemergencia selectiva

Estructura	Tratamiento kg/Ha	BR	MU
	<p>10,1 3,36 1,12</p>	<p>- - -</p>	<p>9 7 3</p>
	<p>10,1 3,36 1,12</p>	<p>- - -</p>	<p>9 7 3</p>

BR	MU	WH	PI	BA	CR	GRF	WO	MG	RI	VL
-	9	-	8	2	1	5	2	3	2	8
-	7	-	7	0	1	3	1	3	0	2
-	3	-	5	1	1	2	1	1	0	0
-	9	-	8	2	2	3	5	6	1	9
-	7	-	7	1	1	2	5	3	0	7
-	3	-	3	0	0	0	3	1	0	2

TABLA III (Continuación)

Actividad herbicida de posemergencia selectiva

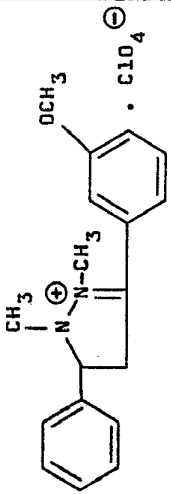
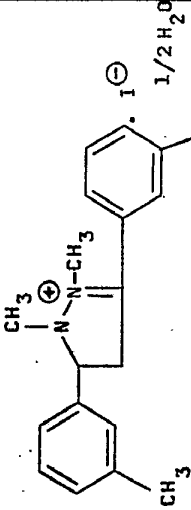
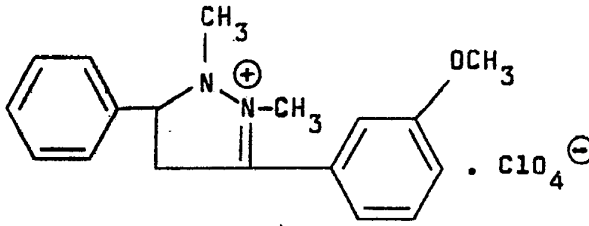
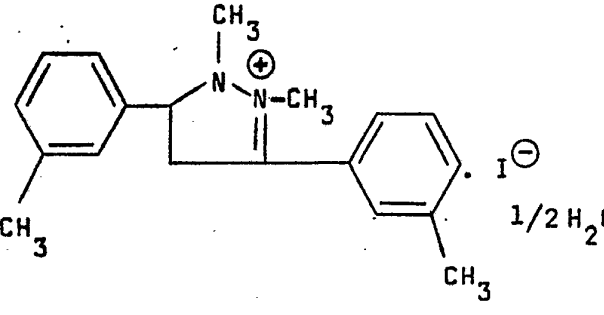
Estructura	Tratamiento kg/Ha	SR	MU	UH	PI	BA	CR	GRF	WO	MG	RI	VL
	10,1 3,36 1,12	- - -	9 7 7	- - -	7 3 3	2 1 0	2 1 0	2 1 1	5 2 1	.2 2 1	2 2 2	2 1 0
	4,48 1,12 0,56	- - -	9 9 8	- - -	9 9 8	2 3 1	3 2 1	5 3 2	7 7 4	9 9 6	5 3 3	9 9 7

TABLA III (Continuación)

Actividad herbicida de posemergencia selectiva

Estructura	Tratamiento kg/Ha	BR	n
 <p>Chemical structure of a herbicide cation: A 5-membered ring with a nitrogen atom bonded to a methyl group (CH₃) and a methoxy group (OCH₃). The nitrogen is double-bonded to another nitrogen atom bonded to a methyl group (CH₃). The ring is attached to a phenyl ring. The counterion is ClO₄[⊖].</p>	<p>10,1 3,36 1,12</p>	<p>- - -</p>	
 <p>Chemical structure of a herbicide cation: A 5-membered ring with a nitrogen atom bonded to a methyl group (CH₃) and a methyl group (CH₃). The nitrogen is double-bonded to another nitrogen atom bonded to a methyl group (CH₃). The ring is attached to a phenyl ring with a methyl group (CH₃). The counterion is I[⊖] and 1/2 H₂O.</p>	<p>4,48 1,12 0,56</p>	<p>- - -</p>	

BR	MU	UH	PI	BA	CR	GRF	WO	MG	RI	VL
-	9	-	7	2	2	2	5	2	2	2
-	7	-	3	1	1	1	2	2	2	1
-	7	-	3	0	0	1	1	1	2	0
-	9	-	9	2	3	5	7	9	5	9
-	9	-	9	3	2	3	7	9	3	9
-	8	-	8	1	1	2	4	6	3	7

TABLA III (Continuación)

Actividad herbicida de posemergencia selectiva

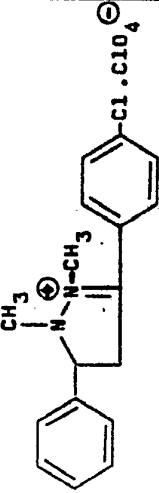
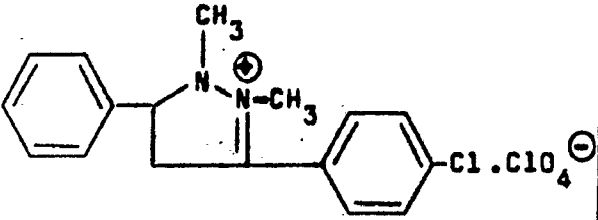
Estructura	Tratamiento kg/ha	BR	MU	WH	PI	BA	CR	GRF	WD	MG	RI	VL
	<p>10,1 3,36 1,12</p>	<p>- - -</p>	<p>9 8 5</p>	<p>- - -</p>	<p>7 8 8</p>	<p>3 3 1</p>	<p>2 1 1</p>	<p>2 1 1</p>	<p>7 7 4</p>	<p>3 1 1</p>	<p>4 2 2</p>	<p>5 6 3</p>

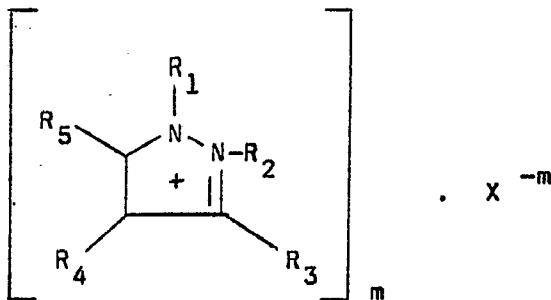
TABLA III (Continuación)

Actividad herbicida de posemergencia selectiva

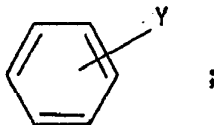
Estructura	Tratamiento kg/ha	BR	MU
 <chem>CN(C)C1(CCN1c2ccccc2)Cc3ccc(Cl)cc3.[Cl-]</chem>	10,1 3,36 1,12	- - -	9 8 5

BR	MU	WH	PI	BA	CR	GRF	WD	MG	RI	VL
-	9	-	7	3	2	2	7	3	4	5
-	8	-	8	3	1	1	7	1	2	6
-	5	-	8	1	1	1	4	1	2	3

Un grupo de compuestos de la presente invención también son útiles como fungicidas. Estos pueden representarse por la siguiente fórmula:



5 en donde R_1 y R_2 son alquilo de C_1-C_4 ; R_4 es hidrógeno o metilo; y R_3 y R_5 son cada uno



X representa un anión que tiene una carga de 1 a 3; m es 1 a 3; e Y es hidrógeno, halógeno, alquilo de C_1-C_4 o alcoxi de C_1-C_4 .

10

Los compuestos preferidos son como sigue:

15

- Ioduro de 1,2,4-trimetil-3,5-difenil-2-pirazolinio;
- Bromuro de 5-(m-fluorofenil)-1,2-dimetil-3-fenil-2-pirazolinio;
- Metilsulfato de 5-(o-fluorofenil)-1,2-dimetil-3-fenil-2-pirazo-
- linio;
- Sulfato ácido de 5-(p-fluorofenil)-1,2-dimetil-3-fenil-2-pirazo-
- linio;
- Perclorato de 3-(p-fluorofenil)-1,2-dimetil-5-fenil-2-pirazoli-
- nio;
- Ioduro de 1,2-dimetil-3-o-tolil-5-p-tolil-2-pirazolinio;

Metilsulfato de 1,2-dimetil-5-o-tolil-3-p-tolil-2-pirazolinio;
 Metilsulfato de 1,2-dimetil-3,5-di-m-tolil-2-pirazolinio;
 Benzenosulfonato de 3-(p-clorofenil)-1,2-dimetil-5-fenil-2-pira-
 zolinio;
 5 Ioduro de 1,2-dimetil-3,5-di-o-tolil-2-pirazolinio;
 Perclorato de 5-anisil-1,2-dimetil-3-fenil-2-pirazolinio;
 Ioduro de 1,2-dimetil-3-fenil-5-m-tolil-2-pirazolinio;
 Ioduro de 1,2-dimetil-5-fenil-3-m-tolil-2-pirazolinio.

EJEMPLO 6

10 Para determinar la efectividad de sales de pirazo-
 linio como agentes fungicidas se utiliza en los siguientes ensa-
 yos una variedad de hongos patógenos, plantas huésped, y sales
 de pirazolinio. Los patógenos, plantas huésped, el método de en-
 sayo y el sistema de valoración utilizados se registran seguida-
 15 mente junto con los datos obtenidos.

Patógenos:

Piricularia oryzae Cavara, el patógeno del tizón del arroz.

Venturia inaequalis (Cke.) Wint. que causa el escabio de la man-
 zana.

20 Erysiphe cichoracearum DC, la causa del añublo pulverulento en
 cucurbitáceas.

Podosphaera leucotricha (E. & E.) Salm., la causa del añublo
 pulverulento de manzanas y peras.

Erysiphe graminis f. sp. tritici la causa del añublo pulverulento
 25 en trigo.

Phytophthora infestans (Mont.) Oby, el hongo de la roya tardía
 en tomates y patatas.

Erysiphe graminis f. sp. hordei la causa del añublo pulverulen-
 to en cebada.

Plantas huésped:Arroz (Dryza sativa) (Cv. Nato)Pepino (Cucumis sativus) (Cv. Marketer)Manzana (Malus sylvestris) (Seedling)5 Trigo (Triticum aestivum) (Cv. Bonanza)Tomate (Lycopersicon esculentum) (Cv. Bonny Best)Cebada (Hordeum vulgare L.) (Cv. Larker)

Las plantas se hacen crecer en tuberas cuadradas de 5,08 cm. y se montan en semilleros de fibras prensadas de 7,62 cm. x 25,4 cm. la semana antes de rociar. Con excepción de arroz, cebada y trigo, se utiliza una sola muestra de cada especie. Un recipiente separado se utiliza para aquellas plantas en la evacuación del añublo. El sistema completo de ensayo se indica seguidamente.

15 Serie 1

Arroz: Tizón del arroz

Manzana: Escabio de la manzana

Tomate: Roya tardía del tomate

Serie 2

Manzana: Añublo pulverulento

Pepino: Añublo pulverulento

Trigo: Añublo pulverulento

Cebada: Añublo pulverulento

20 Las soluciones de rocío se preparan a una concentración final de 100 a 500 ppm de pirazolinio (sal o catión) en 50 ml. de acetona acuosa al 50 %. En todos los casos, se agrega primero acetona para solubilizar el compuesto y las soluciones se hacen hasta un volumen final con agua desionizada.

25 Dos semilleros, con plantas para cada tratamiento, una de cada una de las series 1 y 2 (ver arriba), se rocían simultáneamente en una placa giratoria con 50 ml. de la solución de ensayo. El rocío se provee mediante dos boquillas fijadas de Spraying System Co. montadas para suministrar trazados verticales y horizontales de rocío cónico de sólido. Inmediatamente

30

después, todas las plantas se devuelven al invernadero para permitir que se seque el depósito.

Luego de secarse las plantas, las Series 1 y 2 se inoculan separadamente. Las plantas en la Serie 1 se inoculan con suspensiones conidiales de los patógenos respectivos utilizando un rociador de pintura DeVilbiss operado a 0,28 - 0,42 kg/cm² e inmediatamente se transfieren a un gabinete de temperatura/humedad controladas (temperatura ambiente hr 95 %). Las plantas en la Serie 2 se espolvorean con conidios de añublo pulverulento respectivo y luego se retiran al invernadero, para esperar el desarrollo de la enfermedad. Las plantas en la Serie 1 se mantienen durante 4 días en el gabinete y luego se transfieren al invernadero para esperar la expresión de enfermedad.

Todas las plantas se evalúan con relación a la severidad de la enfermedad en una escala de 1 - 7 (perfecto - destrucción), como se describe seguidamente:

<u>Valoración</u>	<u>Descripción</u>
1	Insignificante
2	Enfermedad vestigial
3	Enfermedad leve
4	Enfermedad moderada
5	Enfermedad fuerte
6	Enfermedad severa
7	Destrucción

Los datos obtenidos se registran en las Tablas IV y V siguientes. Las valoraciones reflejan solamente niveles donde se observó control efectivo y son valoraciones medias para todos los ensayos llevados a cabo con cualquier compuesto determinado.

TABLA IV

(Serie I) Actividad fungicida foliar

Compuesto	Tizón del arroz	Roya tardía del tomate	Escabio de la manzana
ppm	500 100	500 100	500 100
Ioduro de 1,2-dimetil-3,5-difenil-2- pirazolinio	3,5		
Ioduro de 1,2-dimetil-3- <i>o</i> -tolil-5- <i>p</i> - -tolil-2-pirazolinio	4,0		
Ioduro de 1,2-dimetil-5- <i>m</i> -fluorofenil- -3-fenil-2-pirazolinio	4,0		
Perclorato de 1,2-dimetil-3- <i>m</i> -metoxi- -5-fenil-2-pirazolinio			4,0
Ioduro de 1,2-dimetil-3,5-di- <i>m</i> -tolil- -2-pirazolinio			2,5
Perclorato de 1,2-dimetil-3- <i>p</i> -clorofenil- -5-fenil-2-pirazolinio	4,0		1,0
Perclorato de 1,2-dimetil-5- <i>o</i> -fluorofenil- -3-fenil-2-pirazolinio			4,0
Ioduro de 3,5-difenil-1,2,4-trimetil- -2-pirazolinio	4,0		

TABLA IV

(Serie 1) Actividad fungicida foliar

Compuesto	Tizón del arroz		Roya del arroz
	500 ppm	100 ppm	
Ioduro de 1,2-dimetil-3,5-difenil-2-pirazolinio		3,5	
Ioduro de 1,2-dimetil-3- <u>o</u> -tolil-5- <u>p</u> -tolil-2-pirazolinio		4,0	
Ioduro de 1,2-dimetil-5- <u>m</u> -fluorofenil-3-fenil-2-pirazolinio		4,0	
Perclorato de 1,2-dimetil-3- <u>m</u> -metoxi-5-fenil-2-pirazolinio			
Ioduro de 1,2-dimetil-3,5-di- <u>m</u> -tolil-2-pirazolinio			
Perclorato de 1,2-dimetil-3- <u>p</u> -clorofenil-5-fenil-2-pirazolinio			4,0
Perclorato de 1,2-dimetil-5- <u>o</u> -fluorofenil-3-fenil-2-pirazolinio			
Ioduro de 3,5-difenil-1,2,4-trimetil-2-pirazolinio		4,0	

Roya tardía
del tomate
500 100

Escabio de la
manzana
500 100

4,0

2,5

4,0

1,0

4,0

TABLA IV (Continuación)

(Serie 1) Actividad fungicida foliar

Compuesto	Tizón del apociz 500 100	Roya tardía del tomate 500 100	Escabio de la manzana 500 100
Ioduro de 1,2-dimetil-3-p-fluorofenil- -5-fenil-2-pirazolínio			3,6
Ioduro de 1,2-dimetil-5-p-tolil-3-p- -tolil-2-pirazolínio	4,0		
Perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil- -2-pirazolínio	4,0		3,0 3,0
Controles de no tratamiento, Infestados	-5,6	-5,25	-6,0

TABLA IV (Continuación)

(Serie 1) Actividad fungicida foliar

Compuesto	ppm	Tizón del arroz		Roya del
		500	100	500
Ioduro de 1,2-dimetil-3-p-fluorofenil- -5-fenil-2-pirazolinio				
Ioduro de 1,2-dimetil-5-p-tolil-3-p- -tolil-2-pirazolinio		4,0		
Perclorato de 1,2-dimetil-3,5-difenil- -2-pirazolinio		4,0		
Controles de no tratamiento, Infestados		-5,6	-	-5,25

Roya tardía
del tomate
500 100

Escabio de la
manzana
500 100

3,6

3,0 3,0

-5,25 -

-6,0 -

TABLA V

(Serie 2) Actividad fungicida foliar

Compuesto	Añublo pulverulen to del papino 500	Añublo pulverulen to del trigo 100	Añublo pulverulen to de la manzana 500	Añublo pulverulen to de la cebada 500	Añublo pulverulen to de la manzana 100
Ioduro de 1,2-dimetil-3,5-difenil- -2-pirazolinio	1,25	3,0	2,6	3,0	100
Ioduro de 1,2-dimetil-3-g-tolil-5- p-tolil-2-pirazolinio	1,0	1,0			
Ioduro de 1,2-dimetil-5-m-fluorofenil- -3-fenil-2-pirazolinio	1,0	1,0			
Ioduro de 1,2-dimetil-3,5-di-g-tolil- -2-pirazolinio	2,0	2,0	3,0		3,0
Ioduro de 1,2-dimetil-5-p-fluorofenil- -3-fenil-2-pirazolinio	2,0				
Perclorato de 1,2-dimetil-3-m-metoxi- fenil-5-fenil-2-pirazolinio	3,0	3,0			
Ioduro de 1,2-dimetil-3,5-di-m-tolil- -2-pirazolinio	1,0	2,0	3,0	1,0	4,0
Ioduro de 1,2-dimetil-3-fenil-5-m- -tolil-2-pirazolinio	1,0	1,0	2,0		

TABLA V

(Serie 2) Actividad fungicida foliar

Compuesto	ppm	Añublo pulverulen		Añublo to 500
		to del papino 500	100	
Ioduro de 1,2-dimetil-3,5-difenil- -2-pirazolinio				1,25
Ioduro de 1,2-dimetil-3- <u>o</u> -tolil-5- <u>p</u> -tolil-2-pirazolinio				1,0
Ioduro de 1,2-dimetil-5- <u>m</u> -fluorofenil- -3-fenil-2-pirazolinio				1,0
Ioduro de 1,2-dimetil-3,5-di- <u>o</u> -tolil- -2-pirazolinio				2,0
Ioduro de 1,2-dimetil-5- <u>p</u> -fluorofenil- -3-fenil-2-pirazolinio				2,0
Perclorato de 1,2-dimetil-3- <u>m</u> -metoxi fenil-5-fenil-2-pirazolinio				3,0
Ioduro de 1,2-dimetil-3,5-di- <u>m</u> -tolil- -2-pirazolinio				1,0
Ioduro de 1,2-dimetil-3-fenil-5- <u>m</u> - -tolil-2-pirazolinio		3,0		1,0

Añublo pulverulen
to del trigo
500 100

Añublo pulverulen
to de la manzana
500 100

Añublo pulverulen
to de la cebada
500 100

1,25

3,0

2,6

1,0

1,0

1,0

2,0

2,0

3,0

2,0

3,0

3,0

1,0

2,0

3,0

1,0

4,0

1,0

1,0

2,0

TABLA V (Continuación)
(Serie 2) Actividad fungicida foliar

Compuesto	Añublo pulverulen to del pepino 500	Añublo pulverulen to del trigo 500	Añublo pulverulen to de la manzana 500
Ioduro de 1,2-dimetil-5-fenil-3-m- tolil-2-pirazolinio ppm	1,0	2,0	2,0
Perclorato de 1,2-dimetil-5-p-fluoro fenil-3-fenil-2-pirazolinio	3,0	3,0	
Ioduro de 3,5-difenil-1,2,4-trimé til-2-pirazolinio	3,0	2,0	3,0
Ioduro de 1,2-dimetil-3-p-fluorofe nil-5-fenil-2-pirazolinio		2,5	
Ioduro de 1,2-dimetil-5-p-tolil-3- p-tolil-2-pirazolinio		2,0	
Perclorato de 1,2-dimetil-3,5-dife nil-2-pirazolinio		1,5	3,0
Controles de no tratamiento Infestados	-6,0	-6,0	-5,6

TABLA V (Continuación)
(Serie 2) Actividad fungicida foliar

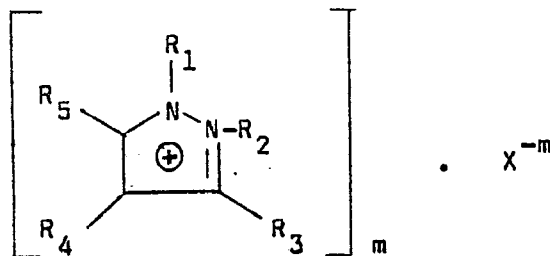
Compuesto	ppm	Añublo pulverulen to del pepino		Añub to 50
		500	100	
Ioduro de 1,2-dimetil-5-fenil-3-m- tolil-2-pirazolinio				1,
Perclorato de 1,2-dimetil-5-o-fluoro fenil-3-fenil-2-pirazolinio				
Ioduro de 3,5-difenil-1,2,4-trime til-2-pirazolinio			3,0	2,
Ioduro de 1,2-dimetil-3-p-fluorofe nil-5-fenil-2-pirazolinio				2,
Ioduro de 1,2-dimetil-5-o-tolil-3- p-tolil-2-pirazolinio				2,
Perclorato de 1,2-dimetil-3,5-dife nil-2-pirazolinio				1,
Controles de no tratamiento Infestados		-6,0	-	-6,

Añublo pulverulen to de la trigo		Añublo pulverulen to de la manzana	
500	100	500	100
1,0	2,0		2,0
	3,0		
2,0	3,0		
2,5			
2,0			
1,5	2,0	3,0	
-6,0	-	-5,6	-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

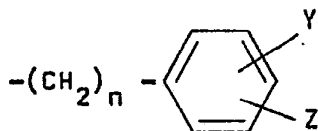
REIVINDICACIONES.

1ª.- Procedimiento para preparar sales de pirazolinio, de fórmula:



5 en donde R_1 y R_2 son cada uno alquilo de C_1-C_4 ; R_4 es hidrógeno, metilo, metoxi, metiltio, metilsulfinilo o metilsulfonilo; R_3 y R_5 son cicloalquilo de C_3-C_7 , cicloalquilmetilo de C_3-C_7 , metilcicloalquilo de C_3-C_7 , cicloalquenilo de C_3-C_7 , alquilo de C_2-C_{11} , tienilo o

10



15

siempre que cuando R_4 es hidrógeno por lo menos uno de R_3 y R_5 es diferente a fenilo; X representa un anión que tiene una carga de 1 a 3, n es 0 ó 1; m es 1, 2 ó 3; e Y y Z representan cada uno hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, alquilo de C_1-C_4 , alcoxi de C_1-C_4 o CF_3 , caracterizado porque se hace reaccionar una cetona, -insaturada con una sal de 1,2-dialquilhidracina.

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un solvente protónico y a una gama temperatura de 50 a 150° C.

38.- Procedimiento para preparar sales de picazolinio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 44 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid

19 de Mayo de 1977

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

GONZALEZ ACEBO Y MUJER
D.º Firmador L. Goeta Fernández

