

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES	(11) NUMERO	483 279	(10) A1
	(12) FECHA DE PRESENTACION	9 AGO 1978	

Concedido el Registro de esta patente con los datos que en ella se expresan, de conformidad con el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 28 35 156.6	10 de agosto de 1.978	Rep. Federal Alemana.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C02B 231/10 - A01N 9/12	

(54) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE N-PIRAZOLILMETIL-HALOGENOACETANILIDAS SUSTITUIDAS.

(71) SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)

Rudolf Thomas., Thomas Schmidt., Jörg Stetter., Ludwig Eue., Robert Rudolf Schmidt.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

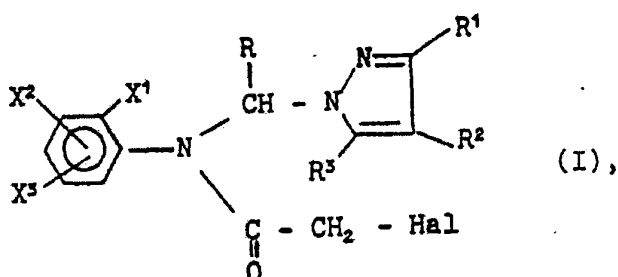
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a nuevas N-pirazolilmetil-halogenoacetanilidas sustituidas, a un procedimiento para su obtención así como a su empleo como herbicidas.

5 Ya es conocido que la 2,6-diethyl-N-metoximetil-cloroacetanilida se puede emplear para combatir selectivamente las hierbas malas (véase R. Wegler, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsberämpfungsmittel, tomo 5, página 255, Springer-Verlag (1977)). Este compuesto, sin embargo, no tiene siempre suficiente eficacia y no resulta siempre
10 totalmente satisfactorio en su selectividad.

Se han hallado ahora, como nuevos compuestos, las N-pirazolilmetil-halogenoacetanilidas sustituidas de fórmula

15



donde

Hal significa halógeno,

R significa alquilo, cicloalquilo, halogenoalquilo, alco-

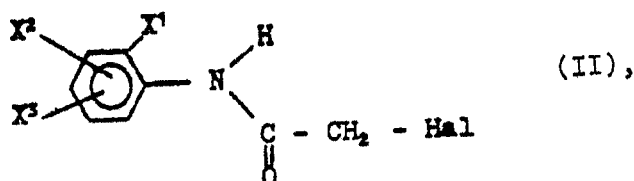
xialquilo, alquenoilo, alquinilo o fenilo, en caso dado sustituido,

R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo, halógeno o alcoxi y

5 X^1 , X^2 y X^3 son iguales o diferentes y significan hidrógeno o alquilo,

y sus sales de adición de ácido y complejos de sal metálica fisiológicamente compatibles.

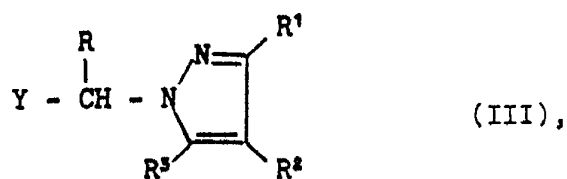
Además se ha descubierto que las N-pirazolilmetil-halogenoacetanilidas sustituidas de fórmula (I) se obtienen si halogenoacetanilidas de fórmula



donde

Hal, X^1 , X^2 y X^3 tienen el significado arriba indicado, se hacen reaccionar derivados de pirazolilo de fórmula

15



donde

R, R¹, R² y R³ tienen el significado arriba indicado e Y significa halógeno, el resto mesilo o tosilo, en presencia de un aceptor de ácido, y en caso dado en presencia de un disolvente orgánico y, en caso dado, a con-
5 tinuación se añade un ácido o una sal metálica, empleándose se los derivados de pirazol de fórmula (III) preferente- mente en forma de sales de cloruro de hidrógeno.

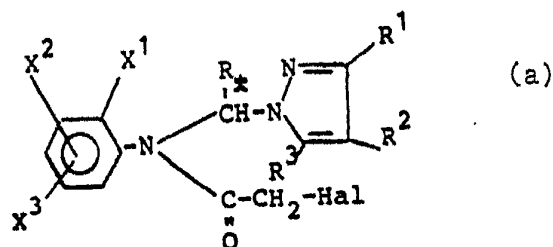
Además se ha descubierto que las N-pirazolil-me-
10 til-halogenoacetanilidas sustituidas de fórmula (I) tienen fuertes propiedades herbicidas, en especial también propie- dades herbicidas selectivas.

Sorprendentemente muestran las N-pirazolilmetil-
15 halogenoacetanilidas sustituidas, según la presente inven- ción, en comparación con la 2,6-dietil-N-metoximetil-cloro- acetanilida conocida con un efecto contra las hierbas ma- las de igual valor mejores posibilidades para su empleo co- mo medio selectivo para combatir las hierbas malas.

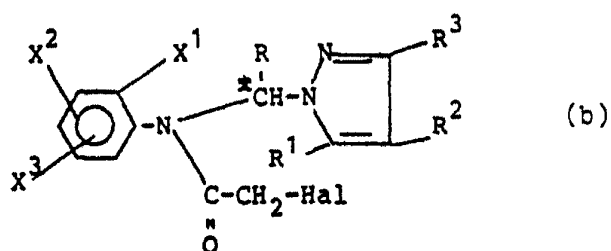
Las sustancias según la presente invención re-
20 presentan por lo tanto un valioso enriquecimiento de los medios herbicidas para combatir selectivamente las hierbas malas.

Las N-pirazolil-metil-halogenoacetanilidas asimé-
25 tricamente sustituidas de fórmula (I) se presentan debido a las estructuras tautómeras de los productos de partida empleados para su obtención en dos formas isómeras que se

pueden representar mediante las siguientes fórmulas:



y



5 La proporción de isómeros se determina esencialmente por la clase de los sustituyentes pirazol. Además, los compuestos de fórmula (I) se pueden presentar como isómeros ópticos (véase átomo de carbono marcado por *). En la mayoría de los casos se obtienen sin embargo mezclas

10 que contienen todos los isómeros. La fórmula (I) comprende tanto los isómeros de posición como también los isómeros ópticos.

15 Las N-pirazolilmetil-halogenoacetanilidas sustituidas según la presente invención están en general definidas por la fórmula (I). En la fórmula (I) está hal preferentemente por los halógenos, fluor, cloro y bromo. R está pre-

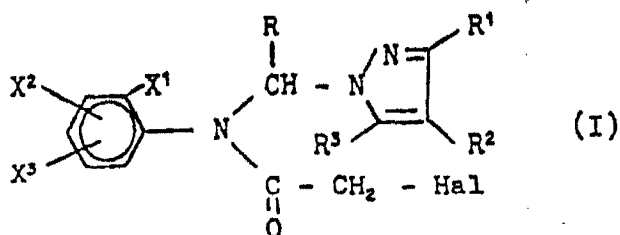
ferentemente por alquilo de cadena recta o ramificada con 1 hasta 8 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, halogenoalquilo con hasta 2 átomos de carbono y hasta 3 átomos de halógeno iguales o diferentes, siendo mencionados como átomos de halógeno preferentemente fluor y cloro, alcoxialquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono en la parte alquilo y 1 hasta 4 átomos de carbono en la parte alcoxi, además, alquenilo y alquinilo, en cada caso con 2 hasta 4 átomos de carbono, así como por fenilo, en caso dado sustituido, entrando en consideración como sustituyentes preferentemente: halógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, halogenoalquilo con hasta 2 átomos de carbono y hasta 3 átomos de halógeno, iguales o diferentes, siendo mencionados como halógenos preferentemente fluor y cloro, alcoxi y alquiltio, en cada caso con hasta 2 átomos de carbono, ciano y nitro. R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes y significan, preferentemente, hidrógeno, alquilo de cadena recta o ramificada con 1 hasta 4 átomos de carbono, halógeno y alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono. X^1 , X^2 y X^3 son iguales o diferentes y están preferentemente por hidrógeno y alquilo de cadena recta o ramificada con 1 hasta 4 átomos de carbono.

Tienen especial preferentemente aquellos compuestos de fórmula (I), donde hal significa cloro o bromo, R está por metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, isobutilo, sec.-butilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, tri-

fluormetilo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, tribromometilo, vinilo, alilo, propen-1-ilo, etinilo, propargilo, fenilo, clorofenilo, diclorofenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, clorometilfenilo o nitrofenilo; R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, metilo, cloro, bromo o metoxi; y X^1 , X^2 y X^3 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, isobutilo, sec.-butilo o terc.-butilo.

Como ejemplos de las N-pirazolil-metil-halogenocetanilidas sustituidas según la presente invención, de fórmula (I) sean mencionadas en detalle:

Tabla 1



X^1	X^2	X^3	R	R^1	R^2	R^3	Hal
H	H	H	CH ₃	H	H	H	Cl(Br)
H	H	H	CH ₃	H	Cl	H	Cl(Br)
H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl(Br)
H	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃	Cl(Br)
H	H	H	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
H	H	H	CH ₃	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	CH ₃	H	Cl	H	Cl(Br)

TABLA 1 (continuación)

X ¹	X ²	X ³	R	R ¹	R ²	R ³	Hal
2-CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	CH ₃	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H	H	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H	Cl	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2- <i>i</i> -C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	H	H	H	Cl(Br)
2- <i>i</i> -C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	H	Cl	H	Cl(Br)
2- <i>i</i> -C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2- <i>i</i> -C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2- <i>i</i> -C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2- <i>i</i> -C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2- <i>i</i> -C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-sec.-C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	H	H	H	Cl(Br)
2-sec.-C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	H	Cl	H	Cl(Br)
2-sec.-C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-sec.-C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-sec.-C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-sec.-C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-sec.-C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-terc.-C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	H	H	H	Cl(Br)
2-terc.-C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	H	Cl	H	Cl(Br)
2-terc.-C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-terc.-C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-terc.-C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-terc.-C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-terc.-C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	H	OCH ₃	H	Cl(Br)

TABLA 1 (continuación)

X ¹	X ²	X ³	R	R ¹	R ²	R ³	Hal
2-CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	Cl	H	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	CH ₃	H	Cl	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	CH ₃	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	Cl	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	H	CH ₃	H	Cl	H	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₂	3-CH ₃	H	CH ₃	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	CH ₃	H	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	CH ₃	H	Cl	H	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl(Br)

TABLA 1 (continuación)

X ¹	X ²	X ³	R	R ¹	R ²	R ³	Hal
2-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-CH ₃	5-CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	5-CH ₃	H	CH ₃	H	Cl	H	Cl(Br)
2-CH ₃	5-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	5-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	5-CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	5-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	5-CH ₃	H	CH ₃	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
3-CH ₃	5-CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	Cl(Br)
3-CH ₃	5-CH ₃	H	CH ₃	H	Cl	H	Cl(Br)
3-CH ₃	5-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
3-CH ₃	5-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl(Br)
3-CH ₃	5-CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	Cl(Br)
3-CH ₃	5-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
3-CH ₃	5-CH ₃	H	CH ₃	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
H	H	H	1-C ₃ H ₇	H	H	H	Cl(Br)
H	H	H	1-C ₃ H ₇	H	Cl	H	Cl(Br)
H	H	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
H	H	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	Cl(Br)
H	H	H	1-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	Cl(Br)
H	H	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
H	H	H	1-C ₃ H ₇	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	1-C ₃ H ₇	H	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	1-C ₃ H ₇	H	Cl	H	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	1-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	1-C ₃ H ₇	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	H	H	1-C ₃ H ₇	H	H	H	Cl(Br)

TABLA 1 (continuación)

X ¹	X ²	X ³	R	R ¹	P ²	R ³	Hal
2-C ₂ H ₅	H	H	1-C ₃ H ₇	H	Cl	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	H	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	H	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	H	H	1-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	H	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	H	H	1-C ₃ H ₇	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-1-C ₃ H ₇	H	H	1-C ₃ H ₇	H	H	H	Cl(Br)
2-1-C ₃ H ₇	H	H	1-C ₃ H ₇	H	Cl	H	Cl(Br)
2-1-C ₃ H ₇	H	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-1-C ₃ H ₇	H	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-1-C ₃ H ₇	H	H	1-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-1-C ₃ H ₇	H	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-1-C ₃ H ₇	H	H	1-C ₃ H ₇	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-sec.-C ₄ H ₉	H	H	1-C ₃ H ₇	H	H	H	Cl(Br)
2-sec.-C ₄ H ₉	H	H	1-C ₃ H ₇	H	Cl	H	Cl(Br)
2-sec.-C ₄ H ₉	H	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-sec.-C ₄ H ₉	H	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-sec.-C ₄ H ₉	H	H	1-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-sec.-C ₄ H ₉	H	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-sec.-C ₄ H ₉	H	H	1-C ₃ H ₇	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-terc.-C ₄ H ₉	H	H	1-C ₃ H ₇	H	H	H	Cl(Br)
2-terc.-C ₄ H ₉	H	H	1-C ₃ H ₇	H	Cl	H	Cl(Br)
2-terc.-C ₄ H ₉	H	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-terc.-C ₄ H ₉	H	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-terc.-C ₄ H ₉	H	H	1-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-terc.-C ₄ H ₉	H	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-terc.-C ₄ H ₉	H	H	1-C ₃ H ₇	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	H	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	H	Cl	H	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)

TABLA 1 (continuación)

X ¹	X ²	X ³	R	R ¹	R ²	R ³	Hal
2-CH ₃	6-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	H	H	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	H	Cl	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	1-C ₃ H ₇	H	H	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	1-C ₃ H ₇	H	Cl	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	1-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	1-C ₃ H ₇	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	H	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	H	Cl	H	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₂	3-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	1-C ₃ H ₇	H	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	1-C ₃ H ₇	H	Cl	H	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	1-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	1-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	1-C ₃ H ₇	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-CH ₃	5-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	H	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	5-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	H	Cl	H	Cl(Br)
2-CH ₃	5-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	5-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	5-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	Cl(Br)

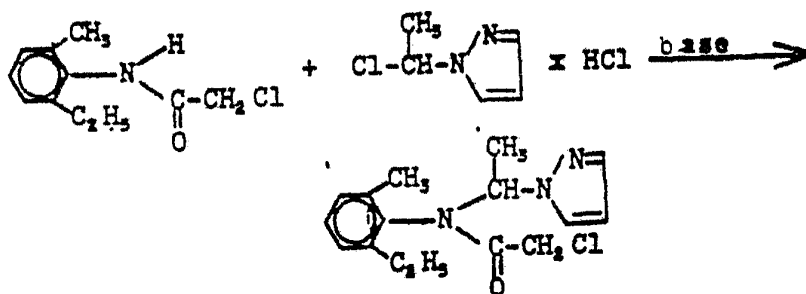
TABLA 1 (continuación)

X^1	X^2	X^3	R	R^1	R^2	R^3	Hal
2-CH ₃	5-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	5-CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	H	OCH ₃	H	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	H	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	H	Cl	H	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	Cl	H	Cl(Br)
2-CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	Cl	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	Cl	H	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	n-C ₃ H ₇	H	Cl	H	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	H	Cl	H	Cl(Br)
2-CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	n-C ₃ H ₇	H	Cl	H	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	n-C ₃ H ₇	H	Cl	H	Cl(Br)
2-CH ₃	H	H	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	Cl(Br)

TABLA 1 (continuación)

X^1	X^2	X^3	R	R^1	R^2	R^3	Hal
2-CH ₃	H	H	n-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	6-CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	n-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)
2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	n-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl(Br)

Empleando, por ejemplo, 2-etil-6-metil-cloroacetanilida e hidrocioruro de N-(1-cloroetil)-pirazol como productos de partida, se puede representar el desarrollo de la reacción del procedimiento según la presente invención mediante el siguiente esquema de fórmulas:



Las halogenoacetanilidas necesarias como producto de partida en la realización del procedimiento según la presente invención están en general definidas por la fórmula (II). En esta fórmula están hal, X^1 , X^2 y X^3 preferentemente por aquellos restos que ya se mencionaron en relación con la descripción de las sustancias fórmula (I) según la presen

te invención preferentemente para estos restos.

Halogenoacetanilidas de fórmula (II) son en general conocidas o bien se pueden obtener en forma general conocida haciendo reaccionar anilinas correspondientes con un halogenoacetohaluro o halogenoacetoanhidrido en presencia de un disolvente orgánico inerte, tal como por ejemplo tolueno o dimetilformamida, en caso dado en presencia de un aceptor de ácido, tal como por ejemplo carbonato potásico, a temperaturas entre 20 y 100°C (véasen también los ejemplos de obtención).

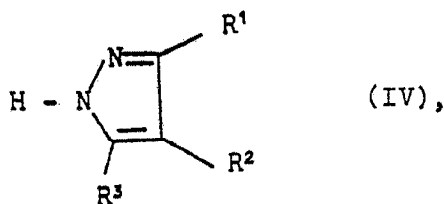
Como ejemplos sean mencionados:

cloro(bromo)acetanilida; 2-metil-cloro(bromo)-acetanilida; 2-etil-cloro(bromo)acetanilida; 2-isopropilo-cloro(bromo)acetanilida; 2-sec.-butil-cloro(bromo)acetanilida; 2-terc.-butil-cloro(bromo)acetanilida; 2,6-dimetil-cloro(bromo)acetanilida; 2,3-dimetil-cloro(bromo)acetanilida; 2,5dimetil-cloro(bromo)acetanilida; 3,5-dimetil-cloro(bromo)acetanilida; 2,6-dietil-cloro(bromo)acetanilida; 2-etil-6-metil-cloro(bromo)acetanilida; 2,3,4-trimetil-cloro(bromo)acetanilida; 2,4,6-trimetil-cloro-(bromo)acetanilida; 2,4,5-trimetil-cloro(bromo)acetanilida; 2-etil-4,6-dimetil-cloro(bromo)acetanilida; 2,6-dietil-4-metil-cloro(bromo)acetanilida; 2,6-diisopropil-4-metil-cloro(bromo)-acetanilida y 2,3,5-trimetil-cloro(bromo)acetanilida.

Los derivados de pirazolilo ha emplear además co-

5 mo productos de partida para la reacción según la presente invención están en general definidos por la fórmula (III). En esta fórmula están R^1 , R^2 y R^3 preferentemente por aquellos restos que ya se mencionaron en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I) según la presente invención preferentemente para estos restos. Y está preferente por los halógenos cloro y bromo, así como por el resto mesilato y tosilato.

10 Los derivados de pirazolilo de fórmula (III) aún no son conocidos. Se obtienen si pirazoles conocidos de fórmula



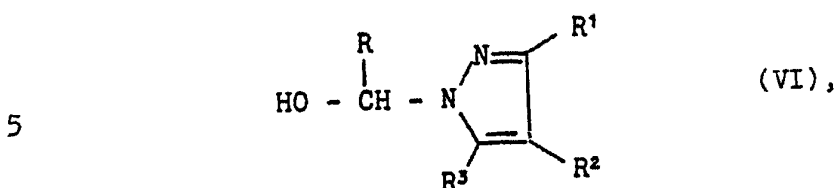
donde

15 R^1 , R^2 y R^3 tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar con un aldehído conocido de fórmula



donde R tiene el significado arriba indicado, en caso dado

en presencia de un disolvente orgánico inerte, tal como cloruro metilénico, a temperaturas -70 y $+50^{\circ}\text{C}$, preferentemente a -20 hasta $+30^{\circ}\text{C}$ y los nuevos compuestos que aquí se forman, de fórmula



donde

R, R^1 , R^2 y R^3 tienen el significado arriba indicado, se hacen reaccionar directamente o, en caso dado, después de aislarlos con un agente de halogenización, tal como cloruro tionílico o tribromuro fosfórico, o con un agente de sulfonilización, tal como cloruro mesílico o cloruro tosílico, en caso dado en presencia de un disolvente orgánico inerte, tal como por ejemplo cloruro metilénico, a temperaturas entre -70°C y $+50^{\circ}\text{C}$, preferentemente a -20°C hasta $+30^{\circ}\text{C}$. Aquí se obtienen los derivados de pirazolilo de fórmula (III) en forma de sales de halógeno de hidrógeno, según el medio de halogenización o bien el medio de sulfonilización empleado. Los derivados de pirazolilo se pueden liberar a continuación en la forma usual, pero también se

10

15

pueden seguir reaccionando en forma de sus sales de halo-
ro de hidrógeno en que se obtienen (véasen también los
ejemplos de obtención).

5 Los compuestos de fórmula (VI) están en equili-
brio químico con sus productos de partida y, por lo tanto,
solo se pueden aislar en casos individuales.

Como ejemplos de los derivados de pirazolilo
de fórmula (III) sean mencionados:

- 1-(1'-bromo(cloro)etil)-pirazol
- 10 1-(1'-bromo(cloro)etil)-4-cloropirazol
- 1-(1'-bromo(cloro)etil)-2-metil-pirazol
- 1-(1'-bromo(cloro)etil)-5-metil-pirazol
- 1-(1'-bromo(cloro)etil)-3,5-dimetil-pirazol
- 1-(1'-bromo(cloro)etil)-4-cloro-3,5-dimetil-pirazol
- 15 1-(1'-bromo(cloro)etil)-4-metoxi-pirazol
- 1-(1'-bromo(cloro)propil)-pirazol
- 1-(1'-bromo(cloro)-propil)-4-cloro-pirazol
- 1-(1'-bromo(cloro)propil)-3-metil-pirazol
- 1-(1'-bromo(cloro)propil)-5-metil-pirazol
- 20 1-(1'-bromo(cloro)propil)-3,5-dimetil-pirazol
- 1-(1'-bromo(cloro)propil)-4-cloro-3,5-dimetil-pirazol
- 1-(1'-bromo(cloro)propil)-4-metoxi-pirazol
- 1-(1'-bromo(cloro)butil)-pirazol
- 1-(1'-bromo(cloro)butil)-4-cloropirazol
- 25 1-(1'-bromo(cloro)butil)-2-metil-pirazol

- 1-(1'-bromo(cloro)butil)-5-metil-pirazol
 1-(1'-bromo(cloro)butil)-3,5-dimetil-pirazol
 1-(1'-bromo(cloro)butil)-4-cloro-3,5-dimetil-pirazol
 1-(1'-bromo(cloro)butil)-4-metoxi-pirazol
 5 1-(1'-bromo(cloro)-2'-metil-propil)-pirazol
 1-(1'-bromo(cloro)-2-metil-propil)-4-cloro-pirazol
 1-(1'-bromo(cloro)-2'-metil-propil)-3-metil-pirazol
 1-(1'-bromo(cloro)-2'-metil-propil)-5-metil-pirazol
 1-(1'-bromo(cloro)-2'-metil-propil)-3,5-dimetil-pirazol
 10 1-(1'-bromo(cloro)-2'-metil-propil)-4-cloro-3,5-dimetil-pira-
 zol
 1-(1'-bromo(cloro)-2'-metil-propil)-4-metoxi-pirazol
 1-(1'-bromo(cloro)pentil)-pirazol
 1-(1'-bromo(cloro)pentil)-4-cloro-pirazol
 15 1-(1'-bromo(cloro)pentil)-3-metil-pirazol
 1-(1'-bromo(cloro)pentil)-5-metilpirazol
 1-(1'-bromo(cloro)pentil)-3,5-dimetil-pirazol
 1-(1'-bromo(cloro)pentil)-4-cloro-3,5-dimetil-pirazol
 1-(1'-bromo(cloro)pentil)-4-metoxi-pirazol.

20 Para la obtención de las sales de adición de áci-
 do de los compuestos de fórmula (I) entran en consideración
 todos los ácidos que conducen a sales fisiológicamente com-
 patibles. Entre éstos se encuentran preferentemente los
 hidrácidos halogenados, tales como por ejemplo el ácido
 25 clorhídrico y el ácido bromhídrico, en especial el ácido

**POOR
 QUALITY**

clorhídrico, además, el ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos mono- y bifuncionales y los ácidos hidroxicarboxílicos, tales como por ejemplo el ácido acético, ácido maleico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido salicílico, ácido sórbico, ácido láctico, así como los ácidos sulfónicos, tales como por ejemplo el ácido p-toluenosulfónico y el ácido 1,5-naftalindisulfónico.

Las sales de los compuestos de fórmula (I) se pueden obtener en forma sencilla según procedimientos usuales para la formación de sales, por ejemplo, por disolución de un compuesto de fórmula (I) en un disolvente inerte adecuado y adición de un ácido, por ejemplo, ácido clorhídrico, y aislar en forma conocida, por ejemplo, por separación por filtración y, en caso dado, purificar por lavado con un disolvente orgánico inerte.

Para la obtención de los complejos de sal metálica de los compuestos de fórmula (I) entran preferentemente en consideración las sales de los metales del segundo hasta cuarto grupo principal y del primero y segundo así como cuarto y octavo grupo secundario, siendo mencionados como ejemplo el cobre, zinc, manganeso, magnesio, estaño, hierro y níquel. Como aniones de las sales entran en consideración aquellas que se derivan de aquellos ácidos que conducen a sales fisiológicamente compatibles. Entre éstos se encuentran preferentemente los hidrácidos halogenados,

tales como por ejemplo el ácido clorhídrico y el ácido bromhídrico, además, el ácido fosfórico, ácido nítrico y ácido sulfúrico.

5 Los complejos de sal metálica de los compuestos de fórmula (I) se pueden obtener en forma sencilla según procedimientos usuales, así como por ejemplo, por disolución de la sal metálica en alcohol, por ejemplo, etanol, y adición al compuesto de fórmula (I). Los complejos de sal metálica se pueden aislar en forma conocida, por ejemplo, por separación por filtración y, en caso dado, purificar por recristalización.

10 Como disolventes entran en consideración para la reacción según la presente invención todos los disolventes orgánicos inertes, no miscible con agua. Entre éstos se encuentran preferentemente los éteres, tales como dietiléter; los hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno o xileno; los hidrocarburos halogenados, tales como cloruro metilénico, tetraclorocarbono, cloroformo o clorobenceno; y los ésteres, tales como éster acético.

20 La reacción según la presente invención se efectúa en presencia de un aceptor de ácido. Como tales se pueden emplear todos los aceptores de ácido usuales. Entre éstos se encuentran preferentemente las bases inorgánicas, tales como por ejemplo los hidróxidos alcalinos y carbonatos alcalinos.

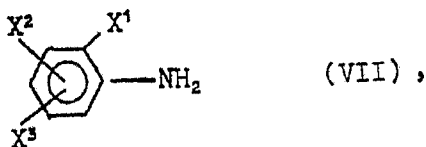
25

Las temperaturas de reacción pueden variar en la realización del procedimiento de la presente invención dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre -70°C y $+100^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre -20°C y $+80^{\circ}\text{C}$.

5 En la realización del procedimiento de la presente invención se emplean preferentemente por 1 mol de halogenoacetanilida de fórmula (II) 0,5 hasta 2,0 moles de derivado de pirazol de fórmula (III) así como 1 hasta 10 moles de aceptor de ácido. El aislamiento del compuesto
10 de fórmula (I) se efectúa en la forma usual.

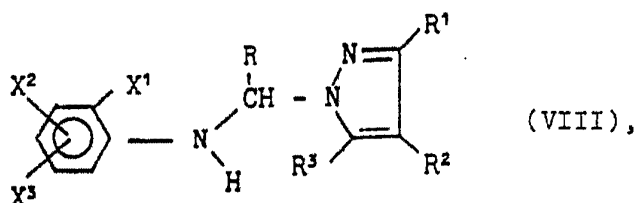
En una forma de ejecución preferente se realiza la reacción según la presente invención en un sistema bifásico, tal como por ejemplo lejía sódica o potásica acuosa/tolueno o cloruro metilénico, en caso dado bajo adición
15 de 0,01 - 1 mol de un catalizador de transferencia de fases, tal como por ejemplo compuestos de amonio o de fosfonium, siendo mencionados, como por ejemplo, el cloruro de bencil-dodecil-dimetil-amonio (Zefirol).

Según una variante del procedimiento de la presente invención también es posible hacer reaccionar anilinas de fórmula
20



donde

5 X^1 , X^2 y X^3 tienen el significado arriba indicado, conforme a la realización del procedimiento según la presente invención, primeramente con derivados de pirazol de fórmula (III), pudiéndose emplear como aceptor de ácido también un exceso de anilina de fórmula (VII) y a continuación hacer reaccionar las anilinas secundarias sustituidas, así obtenidas, de fórmula



10

donde

R , R^1 , R^2 , R^3 ,

15 X^1 , X^2 y X^3 tienen el significado arriba indicado, con un halogenoacetohaluro o halogenoacetoanhidrido en presencia de un disolvente orgánico inerte, tal como por ejemplo tolueno o dimetilformamida, en caso dado en presencia de un aceptor de ácido, tal como por ejemplo carbonato potásico, a temperaturas entre 20°C y 100°C.

Las sustancias activas de la presente invención influyen en el crecimiento de las plantas y, por lo tanto,

5 se pueden emplear como defoliantes, dessecantes, agentes para matar las hierbas malas, agentes inhibidores de la germinación y, especialmente, como agente para la destrucción de las hierbas malas. Bajo hierbas malas, en el más amplio sentido, se han de entender todas las plantas que crecen en lugares donde son indeseadas. El hecho de que las sustancias de la presente invención actúen como herbicidas totales o selectivos depende esencialmente de la cantidad empleada.

10 Las sustancias activas de la presente invención se pueden emplear, por ejemplo, en las plantas siguientes: Hierbas malas dicotiledóneas de las clases: Sinapis, Lepidium, Galium Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, 15 Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Geleopsis, Papaver, Centaurea.

20 Cultivos de dicotiledóneas de las clases: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cuburbita.

25 Hierbas malas monocotiledóneas de las clases: Schinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Elytrine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agro-

pyron, Cynodon, Monocharia, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

5 Cultivos de monocotiledóneas de las clases: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

10 El empleo de las sustancias activas según la presente invención no está sin embargo limitado en forma alguna a estas clases, sino que se extiende en igual forma también sobre otras plantas.

15 Los compuestos son adecuados, en dependencia de la concentración, para combatir totalmente las hierbas malas, por ejemplo, en instalaciones industriales y viarias y en caminos y plazas con y sin crecimiento de árboles. Asimismo se pueden emplear los compuestos para combatir las hierbas malas en cultivos permanentes, por ejemplo, en instalaciones forestales, de árboles de adorno, de árboles frutales, viñedos, árboles cítricos, nogales, de plátanos, de café, de té, de goma, de palmas de aceite, de cacao, de frutos de vallas y de lúpulo y para combatir las hierbas malas en forma selectiva en los cultivos mono anuales.

20 Las sustancias activas de la presente invención muestran especialmente, además de un efecto muy bueno contra hierbas, también un amplio efecto herbicida en las hierbas malas de hoja ancha. Se puede realizar un empleo

25

selectivo de las sustancias activas según la presente invención, preferentemente en remolacha, plantaciones de soja, algodón, arroz y otras clases de cereales.

5 Las sustancias activas se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos pulverizables, suspensiones, polvos, medios de espolvoreo, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados de suspensión-emulsión, polvos para las semillas, materiales naturales y sintéticos impregnados con la
10 sustancia activa, encapsulamientos finísimos en materiales polímeros.

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo, mediante mezcla de las sustancias activas con materiales de carga, esto es, con disolventes líquidos, gases licuificados bajo presión y/o excipientes sólidos, en
15 caso dado empleando agentes tensioactivos, esto es, emulsionantes y/o dispersantes, y/o agentes espumantes. En el caso de emplear agua como material de carga se pueden emplear, por ejemplo, también disolventes orgánicos como agentes disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran esencialmente en consideración: los aromatos, tales
20 como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, los aromatos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, cloroetilenos o cloruro metilénico, los hidrocarburo alifáticos, tales como ciclohexa-

25

no, o las parafinas, por ejemplo, las fracciones de petróleo crudo, los alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, las cetonas, tales como la acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido dimetílico, así como el agua.

Como excipientes sólidos entran en consideración: los minerales naturales molturados, tales como caolinas, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas, o minerales sintéticos molturados, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como excipientes sólidos para granulados: minerales naturales rotos y fraccionados, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas así como granulados de materiales orgánicos, tales como serrines, cáscaras de nuez de coco, panochas de maíz y tallos de tabaco; como agentes de emulsión y/o generadores de espuma: los emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácido graso, éteres polioxietilénicos de alcohol graso, por ejemplo, alquilaril-poliglicol-éter, alquilsulfonatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de albúmina; como agentes de dispersión: por ejemplo, lignina, lixiviaciones sulfúricas y celulosa metélica.

En las formulaciones se pueden emplear adhesivos, tales como celulosa carboximetilica, polimeros naturales y sinteticos pulverulentos, granulados o en forma de latex, tales como goma arábica, alcohol polivinilico, acetato de polivinilo.

5

Se pueden emplear colorantes, tales como pigmentos inorganicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul ferrocianico y colorantes organicos, tales como colorantes de alizarina, azo-metal-ftalocianinicos y nutrientes en huellas, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobalto, molibdeno y zinc.

10

Las formulaciones contiene por lo general entre un 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferentemente entre un 0,5 y 90 %.

15

Las sustancias activas según la presente invención se pueden emplear como tales o en forma de sus formulaciones también en mezcla con herbicidas conocidos para combatir las hierbas malas, siendo posible una formulación terminada o una mezcla en tanque. También es posible una mezcla con otras sustancias activas conocidas, tales como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, sustancias protectoras contra la ingestión por pájaros, sustancias de crecimiento, nutrientes de las plantas y medios mejoradores de la estructura del terreno.

20

25

Las sustancias activas se pueden emplear como ta

les, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas de éstas mediante ulterior diluición, tales como soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y granulados listos para su utilización. La aplica-
5 ción se realiza en la forma usual, por ejemplo, por riego, inyección, pulverización, esparción o espolvoreo.

Las sustancias activas de la presente invención se pueden aplicar tanto antes como después de brotar la planta. La aplicación se efectúa preferentemente antes de
10 brotar la planta, esto es por el procedimiento de previo-emergence. También se pueden incorporar en el terreno antes de la siembra.

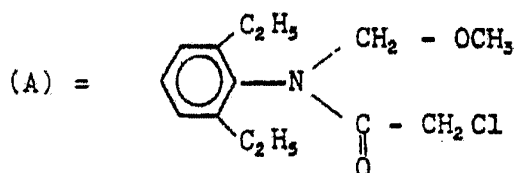
La cantidad de sustancia activa empleada puede oscilar entre amplios márgenes. Depende esencialmente de
15 la clase del efecto deseado. Por lo general se encuentran las cantidades de aplicación entre 0,1 y 10 kg de sustancia activa por ha, preferentemente entre 0,1 y 5 kg/ha.

Las sustancias activas según la presente invención muestran al aplicarse después del brote también propiedades reguladoras del crecimiento y por lo tanto son
20 adecuadas como inhibidores del crecimiento.

El efecto y las posibilidades de empleo de las sustancias según la presente invención para combatir las
hierbas malas se desprenden del ejemplo A.

25 En el ejemplo a continuación se emplea como sus-

tancia comparativa el compuesto indicado a continuación:



(2,6-diethyl)-N-metoximetil-cloroacetanilida).

Ejemplo A

5

Ensayo pre-emergence

Disolvente: 5 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

10

Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla una parte en peso de la sustancia activa con la cantidad de disolvente indicada, se agrega la cantidad de emulsionante señalada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

15

Semillas de las plantas de ensayo se siembran en tierra normal y después de 24 horas se riega con el preparado de sustancia activa. Aquí se mantiene la cantidad de agua por unidad de superficie convenientemente constante. La concentración de sustancia activa en el preparado no tiene importancia alguna, lo decisivo es solo la cantidad de aplicación de sustancia activa por unidad de superficie. Después de tres semanas se bonifica el grado de daños en las plantas en porciento de daños en comparación con el desarro-

20

llo del control sin tratar. Significan:

0 % = ningún efecto (igual como el control sin tratar)

100 % = destrucción total

5

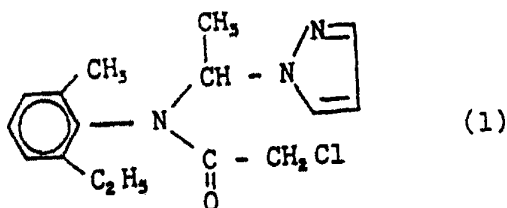
Se determinan las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados.

Las sustancias activas según la presente invención (2) y (3) muestran en este ensayo una eficacia selectiva mejor que la sustancia (A) conocida por el actual estado de la técnica.

10

Ejemplos de preparación

Ejemplo 1



15

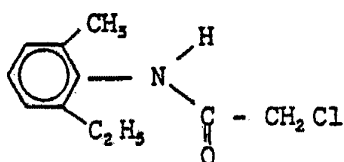
42,3 g (0,2 moles) de 2-etil-6-metil-cloroacetanilida y 36,8 g (0,22 moles) de hidrocloreto de N-(1-cloroetil)-pirazol se disuelven en 200 cc de cloruro metilénico. Después de agregar 0,5 cc de Zefirol (solución acuosa al 50 % de cloruro de bencil-dodecil-dimetilamonium) se gotea bajo fuerte agitación una solución de 80 g (2 moles) de hidróxido sódico en 80 cc de agua, calentándose la mezcla de reacción al reflujo. Se sigue agitando durante unas 3 ho-

20

ras hasta que la mezcla de reacción se halla enfriado a
 temperatura ambiente. La fase orgánica se separa, se lava
 varias veces neutro con agua, se seca sobre sulfato sódico
 y se concentra en vacío. Como residuo se obtiene un aceite
 5 incoloro que cristaliza después de algún tiempo. Rendimien-
 to 29 g (47,5 % de la teoría) de 2-etil-6-metil-N-(pirazol-
 1-il-eth-1-il)-cloroacetanilida en forma de cristales blan-
 cos del punto de fusión 74°C. La sustancia se puede puri-
 ficar recristalizando varias veces en dietiléter y tiene
 10 entonces un punto de fusión de 84°C.

Preparación de los productos previos

II-1)



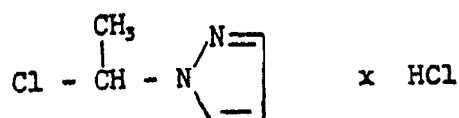
135,2 g (1 mol) de 2-etil-6-metil-anilina en
 15 1000 cc de tolueno se mezclan con 152 g (1,1 moles) de
 carbonato potásico. A esto se gotean bajo agitación 113 g
 (1 mol) de cloruro de ácido cloroacético. Después de ter-
 minar la reacción exotérmica se sigue agitando durante 2
 horas bajo reflujo. A continuación se filtra la mezcla de
 20 reacción y el filtrado se concentra en vacío a 500 cc. Los

crisales que aquí se forman se separan por succión y se lavan con éter de petróleo. Se obtienen 202,9 g (96,2 % de la teoría) de 2-etil-6-metil-cloroacetanilida en forma de crisales del punto de fusión 120°C.

5

III-1)

(VI-1)

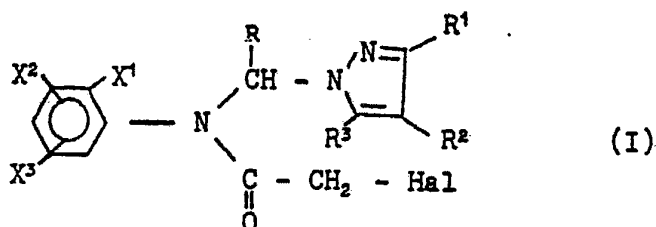


A 340 g (5 moles) de pirazol en 1200 cc de cloruro metilénico se gotean a 0 hasta 5°C en el transcurso de una hora 250 g (5,7 moles) de acetaldehido. Se sigue agitando durante aproximadamente 1 hora a 0°C. El N-(1-hidroxi-
 10 etil)-pirazol que aquí se forma no se aísla sino que la solución de reacción se gotea directamente a 0 hasta 5°C en el transcurso de 1 hora a 1250 g (10,5 moles) de cloruro
 15 tionílico. Se sigue agitando durante 1 hora a 20°C y después se concentra en vacío a 40°C. Después de agregar 300 cc de cloruro metilénico se vuelve a concentra. El residuo se destila en vacío. Se obtienen 620,3 g (75 % de la
 20 teoría) de hidrocioruro de N-(1-cloroetil)-pirazol del punto de ebullición 55°C/18 mm.

En forma correspondiente se obtienen aquellos compuestos que se han mencionado en forma de fórmulas en la tabla 2.

T a b l a 2

5

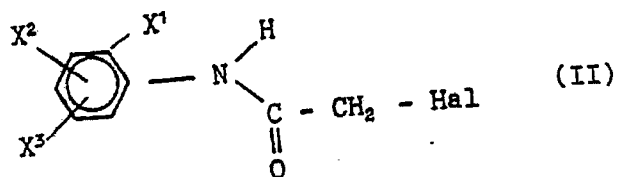


Ejemplo Nº	X ¹	X ²	X ³	R	R ¹	R ²	R ³	Hal	Punto de fusión (°C)
2	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	Cl	90
3	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H	H	Cl	80
4	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H	H	Cl	95 (x HCl)

Según procedimientos conocidos se obtienen los productos de partida de fórmula (II) mencionados en forma de fórmula en la siguiente tabla 3.

10

T a b l a 3

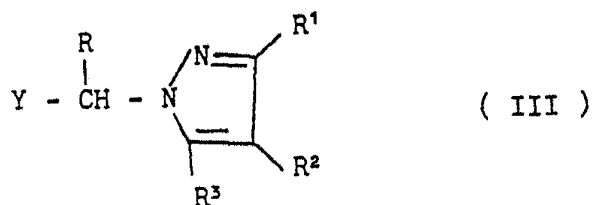


Ejemplo Nº	X ¹	X ²	X ³	Hal	Punto de fusión (°C)
II-2	CH ₃	6-CH ₃	H	Cl	148
II-3	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	Cl	133
II-4	i-C ₃ H ₇	H	H	Cl	79
II-5	terc.-C ₄ H ₉	H	H	Cl	96
II-6	C ₂ H ₅	H	H	Cl	103
II-7	CH ₃	H	H	Cl	109
II-8	CH ₃	3-CH ₃	H	Cl	135
II-9	CH ₃	5-CH ₃	H	Cl	154
II-10	CH ₃	4-CH ₃	6-CH ₃	Cl	177
II-11	C ₂ H ₅	4-CH ₃	6-CH ₃	Cl	134
II-12	sec.-C ₄ H ₉	H	H	Cl	01
II-13	H	H	H	Cl	132

Según el procedimiento descrito en la solicitud se obtienen los productos de partida de fórmula (III) mencionados como fórmulas en la siguiente tabla 4.

5

T a b l a 4

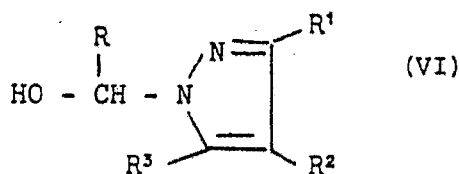


Ejemplo Nº	R	R ¹	R ²	R ³	Y	Punto de fusión(°C) Punto (de) ebullición
III 2	-i-C ₃ H ₇	H	H	H	Cl	p.f.114°C(xHCl)
III 3	-CCl ₃	H	H	H	Cl	p.f.95°C (xHCl)
III 4	-CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl	Aceite (xHCl)
III 5	-CH ₃	H	Cl	H	Cl	p.eb.60-62/20mb (xHCl)
III 6	-C ₂ H ₅	H	H	H	Cl	Aceite (xHCl)
III 7	-n-C ₃ H ₇	H	H	H	Cl	Aceite (xHCl)
III 8	-CH ₃	H	H	H	Br	p.eb.60-65/20mb
III 9	-CH ₃	H	H	H	Cl	p.eb.50-55/19mb

Según el procedimiento descrito en la solicitud se obtienen los productos intermedios de fórmula (VI) mencionados como fórmula en la siguiente tabla 5

5

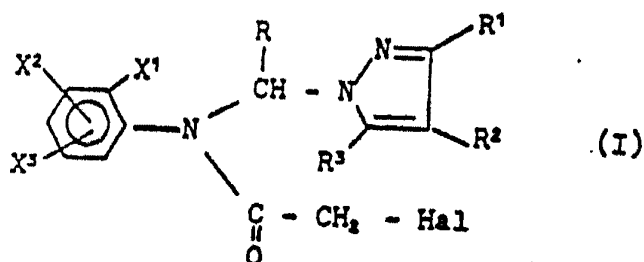
T a b l a 5



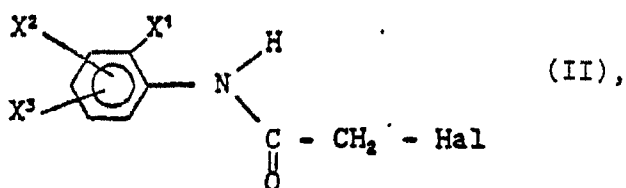
Ejemplo Nº	R	R ¹	R ²	R ³	Constante física
VI-2	i-C ₃ H ₇	H	H	H	sin aislar
VI-3	-CCl ₃	H	H	H	p.f.: 109°C
VI-4	-CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	p.f.: 39-44°C

REIVINDICACIONES

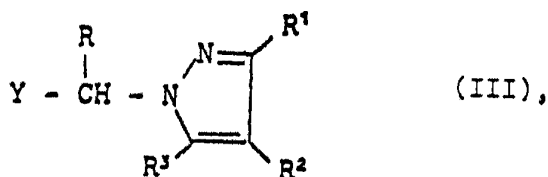
1.- Procedimiento para la obtención de N-pirazolilmetil-halogenoacetanilidas sustituidas de fórmula (I)



donde Hal significa halógeno, R significa alquilo, cicloalquilo, halogenoalquilo, alcoxialquilo, alquenoilo, alquinilo, o fenilo, en caso dado sustituido, R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo, halogeno o alcoxí y X^1 , X^2 y X^3 son iguales o diferentes y significan hidrógeno o alquilo, así como sus sales de adición de ácido y complejos de sal metálica, caracterizado porque halogenoacetanilidas de fórmula



15 donde hal, X^1 , X^2 y X^3 tienen el significa arriba indicado, se hacen reaccionar con derivados de pirazolilo de fórmula



mlc

donde R, R¹, R² y R³ tienen el significado arriba indicado
e Y significa halógeno, el resto mesilo o tosilo en presen-
cia de un aceptor de ácido y, en caso dado, en presencia
de un disolvente orgánica y, en caso dado, a continuación
5 se agrega un ácido o una sal metálica, empleándose los de-
rivados de pirazol de fórmula (III) preferentemente en for-
ma de sales de haluro de hidrógeno.

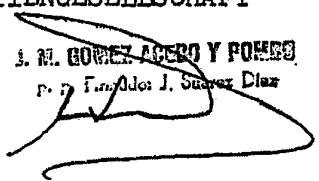
2.- Procedimiento para la obtención de
n-pirazolilmetil-halogenoacetanilidas sustituidas, tal y
10 como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 37 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 de Mayo 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACERO Y POMEZ
P. P. Ferrnidos J. Suarez Diaz



me