

00 52028

ICITUD DE
ENTE DE
VENCION

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social Aventis CropScience GmbH

No. de Identificación _____

Representante Legal (Persona Jurídica) _____

País de Domicilio Alemania

Departamento o Estado _____

Dirección _____

Ciudad Berlín Teléfono _____

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO

Dirección y Domicilio Carrera 11A No. 94-76 - Of. 308

Ciudad Santafé de Bogotá, D.C. Teléfono 6161948

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor(es) 1. Dr. Lothar WILIMS, 2. Dr. Andreas VAN ALMSICK, 3. Dr. Hermann BIERINGER, 4. Dr. Thomas AULER y 5. Dr. Felix THURWACHTER.

Identificación _____

Dirección 1. Hofheim, Alemania, 2. Oberursel, Alemania, 3. Eppstein, Alemania, 4. Bad Soden, Alemania y 5. Bad Homburg, Alemania

Ciudad _____ Teléfono _____

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención "BENZOL-CICLOHEXANODINAS SUSTITUIDAS CON ISOXAZOLILO E ISOXAZOLINILO, PROCEDIMIENTOS PARA SU PREPARACION Y SU UTILIZACION COMO AGENTES HERBICIDAS Y REGULADORES DEL CRECIMIENTO DE LAS PLANTAS".

PRIORIDAD REIVINDICADA SI ☒ NO ☐ TIPO DE PRIORIDAD ANDINA ☐ UNIONISTA ☒

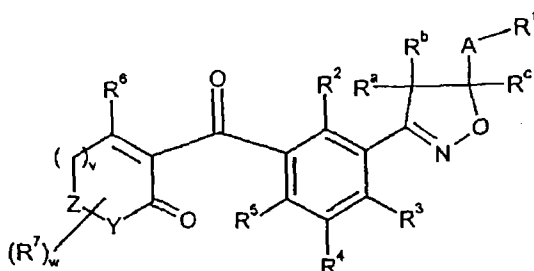
(33) País Alemania (32) Fecha Julio 27, 1999 (31) No. Solicitud 199 35 218.6

Para Publicar a los ☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 18 meses a partir de la fecha de la presente solicitud

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL A01N 35/06

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

Se describen benzoil-ciclohexanodionas de la fórmula general (I), procedimientos para su preparación y su utilización como herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas.



(I)

En esta fórmula general (I) R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^a , R^b y R^c representan diferentes radicales e Y y Z representan un elemento de puente monoatómico.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica

☐

Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la SIC

☒

Recibo de la tasa respectiva

☒

Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación

☐

Si se reivindica prioridad Andina:

Copia de la primera solicitud

☐

Traducción oficial

☐

Si se reivindica prioridad Unionista: Convenio de Paris

Copia certificada de la primera solicitud:

☒

Nota: Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud posterior

Traducción simple

☒

Capítulo descriptivo

☒

Dibujos, planos necesarios

☐

Capítulo reivindicatorio

☒

Tarjeta archivo propietarios según formato

☒

Tarjeta archivo temático según formato

☒

Extracto para publicación según formato

☒

Arte final 12 x 12 cms Y 6x6 cms

☒

Otros Documentos

☐

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

FIRMA

NOMBRE GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO

CC. 2.878.023 de Bogotá

T.P.No. 5903



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

RECIBO OFICIAL DE PAGO
Nº 123456789

DEPARTAMENTO DE INDUSTRIA Y COMERCIO
SECRETARÍA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
CALLE 123 Nº 4567
BOGOTÁ, D.C. 111111

FECHA	VALOR	CONCEPTO	ESTADO	FECHA DE VENCIMIENTO
01/01/2000	100.000	IMPORTE DE LA FACTURA	PAGADA	01/01/2000
01/01/2000	100.000	IMPORTE DE LA FACTURA	PAGADA	01/01/2000

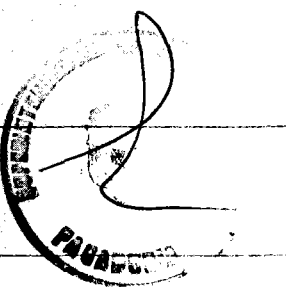
DEPARTAMENTO DE INDUSTRIA Y COMERCIO SECRETARÍA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

BOGOTÁ, D.C. 111111

BOGOTÁ, D.C. 111111

BOGOTÁ, D.C. 111111

BOGOTÁ, D.C. 111111





CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

Fürstenberger Str. 223, 60323 Frankfurt am Main, R.F.A.
Teléfono: 49-69-5963050 * Fax: 49-69-5962080

0340

LA SUSCRITA VICE-CONSUL DE COLOMBIA EN FRANKFURT AM MAIN

CERTIFICA

Que el señor Schlitz ejercía las funciones de Representante del Presidente del Tribunal Regional en Frankfurt am Main en la fecha indicada y su firma corresponde a la registrada en esta Oficina Consular.

Que la empresa Aventis CropScience GmbH es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes de la República Federal de Alemania y cumple su objeto conforme a las mismas.

Que los señores Dr. Hans-Christoph Rippel y Dr. Peter Loß, quienes en su calidad de apoderados, y cuyas firmas fueron autenticadas ante el Notario, señor Klaus Armin Knipfer, son sus representantes legales en este país.

Frankfurt am Main, Junio 26, 2000

MARCELA RODRIGUEZ
VICE-CONSUL DE COLOMBIA

Derechos cancelados:
Impuesto de Timbre:
Fondo Rotatorio:

US\$ 7.00
US\$ 100.00

SECRETARIA DE RELACIONES EXTERIORES

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

190636
Marcelo Polanco
Cuya firma aparece en el
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2000 JUL -6 A 10:13
M. J. C. M. J. C.
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

G. HOLLMANN RESTREPO

ABOGADOS LTDA.

GENERAL POWER OF ATTORNEY PARA PATENTES, MARCAS Y LICENCIAS FARMACEUTICAS FOR PATENTS, TRADE MARKS AND PHARMACEUTICAL LICENSES

The undersigned

acting on behalf of and representing

Company's
Name

domicilled in

Company's
Domicile

hereby appoint/s

Leave blank

domicilled in Bogotá, Republic of Colombia.

as our true and legal attorneys with the necessary powers; 1) to apply to the administrative, judicial and police authorities of the Republic of Colombia, in any instance or appeal, for obtaining letter patents, industrial designs and models, trademark registrations, registration of commercial names as well as their assignments, extensions, renewals and changes of name; 2) to prepare, apply for, obtain, execute and register contracts, licenses, authorizations and registrations of any kind; 3) to intervene as plaintiffs or defendants, in any instance or appeal, before any judge, court, tribunal, corporation, public offices or authority in any judicial, administrative or police action, such as: actions dealing with commercial names; oppositions against trademark registrations; caducity and nullity actions; recovery actions, actions arising from obtainment and exploitations of licenses; actions dealing with unfair competition; criminal actions; actions claiming indemnity for damages; claims or remarks on patent applications, industrial designs and models; the performance of precautionary measures, and in any other similar action, measures or appeals related to industrial property matters.

To this effect, I (we) hereby authorize him (them) to file applications, make descriptions, amendments, protests, declarations, oppositions, cancellations, appeals and claims; to pay taxes, quotas and liens as provided by law; to waive or abandon granted rights or rights in process of being granted, to receive all kind of documents and securities; to issue the respective releases and, in general, to take, before said authorities, pertinent steps to the above mentioned purposes and take all measures he (they) may deem convenient to protect my (our) interests, with all other necessary legal faculties, and I (we) hereby declare as good and valid whatever the attorneys should do to my (our) benefit.

This power comprises the authority to ratify or confirm on my (our) behalf any actions, as well as the faculty of receiving, desisting, transacting, compromising, substituting and revoking substitutions, taking notifications and appointing judicial or extrajudicial attorneys.

Signed in Frankfurt/Main ,

On this 4th day of April 2000

Dr. Rippel

Patents and

Yo(nosotros)

obrando a nombre y representación de
Aventis CropScience GmbH

con domicilio en

13509 Berlin /Alemania

nombro(amos) a

GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO

domiciliado(s) en Bogotá, República de Colombia, en
Cra. 11A No. 94-76 - Of. 308

apoderados verdaderos y legales con poder especial amplio y suficiente: 1) Para recabar de las oficinas y autoridades colombianas, administrativas, judiciales y de policía, en cualquier instancia o recurso, la obtención de patentes de invención, de dibujos y modelos industriales, registro de marcas, depósito de nombres comerciales y enseñas, así como sus traspasos, prórrogas, renovaciones y cambios de nombre; 2) elaborar, tramitar, solicitar, obtener, realizar, ejecutar y registrar contratos, licencias, autorizaciones y registros de cualesquiera clases; 3) intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso y ante cualquier juez, entidad, corporación, funcionario público o autoridad en acciones judiciales, administrativas y de policía, tales como acciones derivadas del nombre comercial, oposición al registro de marcas; acciones de caducidad y nulidad; acciones reivindicatorias; acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias; acciones de competencia desleal; demandas penales y civiles; acciones de indemnización de perjuicios, reclamos u observaciones a solicitudes de patentes, modelos y dibujos industriales; en el ejercicio de medidas cautelares y en otras acciones, medidas o recursos similares relacionados con la propiedad industrial.

A este efecto, lo(s) faculto(amos) para elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, oposiciones, cancelaciones, apelaciones y reclamos; pagar impuestos, cuotes y gravámenes prescritos por la ley; renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión; recibir toda clase de documentos y valores dando el descargo respectivo, y, en general, para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado y tomar todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de mis (nuestros) intereses, con todas las demás facultades necesarias, y por este documento desde ahora declaro(amos) válido y bueno todo cuanto los apoderados hicieren en mi (nuestro) beneficio.

Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en mi(nuestro) nombre lo actuado, así como la facultad de desistir, transigir, comprometer, sustituir y revocar sustituciones, recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

Firmado en

el de

de

Aventis CropScience GmbH

Dr. Loss

Signature(s)

Firma(s) Licenses, Frankfurt

CONSULAR CERTIFICATION

COMPANIES

The undersigned Consul certifies: that the preceding signature(s) reading
Dr. Rippel; Dr. Loss

is (are) authentic; that the signer(s) at present fills (fill) the position of

Patents and Licenses

Corporation
Company's

of

Aventis CropScience GmbH

that he (they) is (are) empowered to grant this power;
and that said company exists and is organized in

13509 Berlin
in accordance with the laws of

Germany

All the foregoing facts are known to the Consul due to his having examined the respective documents to which he, the Consul, attests.

Signed in

On this day of

CERTIFICACION CONSULAR

SOCIEDADES

El infrascrito Cónsul certifica: que la(s) firma(s)
antecede(n) y dice(n)

es(son) auténtica(s); que el(los) signatario(s) desempeña(n) actualmente el(los) cargo(s) de

de

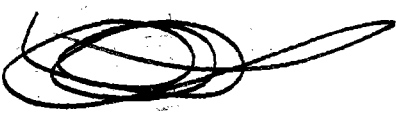
que tiene(n) facultad para otorgar este poder; y que dicha compañía existe y está organizada en

conforme a las leyes de

Todos los hechos anteriores le constan, por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.

Firmado en

El de de



xx

Die Hoechst Schering AgrEvo GmbH
ist nunmehr umfirmiert in Aventis
CropScience GmbH. Die Eintragung im
Handelsregister B Nr. 31850 des
Amtsgerichts Charlottenburg er-
folgte am 01.03.2000

Nummer 152 der Urkundenrolle für das Jahr 2000

Die vorstehenden vor mir anerkannten Unterschriften von

1. Herrn Dr. Hans-Christoph Rippel Aventis CropScience GmbH
dienstansässig: ~~Hoechst Schering AgrEvo GmbH~~
Patent und Lizenzabteilung
65926 Frankfurt/M.

-von Person bekannt-

2. Herrn Dr. Peter Loß Aventis CropScience GmbH
Dienstansässig: ~~Hoechst Schering AgrEvo GmbH~~
Patent und Lizenzabteilung
65926 Frankfurt/M.

-von Person bekannt-

beglaubige ich hiermit.

In meiner Eigenschaft als Notar bestätige ich die Unter-
schriftsberechtigung des Herrn Dr. Hans-Christoph Rippel für
die Bereiche Patente und Warenzeichen der Hoechst Schering
AgrEvo GmbH erteilt am 02.05.1998 durch die Hoechst Schering
AgrEvo GmbH. xx

Frankfurt/M

den 04. April 2000

Notar

Kostenrechnu.	DM 10.000,00
Geb. § 45 I KostO	DM 20,00
16 % MwSt.	DM 3,20
	DM 23,20
	=====

Notar

Dr. Rippel

Dr. Loss

Patents and

Signature(s)

Firma(s) Licenses, Frankfurt

Die Echtheit vorstehender Unterschrift des
Notars *Krupp*

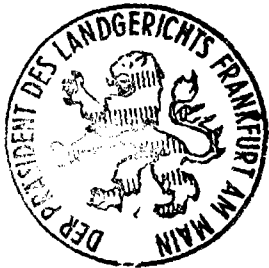
und die Echtheit des beigedruckten Dienststempels wird hiermit bestätigt.

Zugleich wird bescheinigt, daß der Vorgenannte zur Vornahme der Amtshandlung befugt war.

Frankfurt am Main, den 16. Mai 2000

DER PRÄSIDENT DES LANDGERICHTS

In Vertretung



DR. STÖCKLE · DR. WEYL · A. KNIPFER
NOTARE

Dr. Walther Weyl †
Dr. Karl Stöckle †
Armin Knipfer
Meinolf F. Nierhof
- Rechtsanwälte -

Königsteiner Straße 139
65929 Frankfurt/M.-Höchst
Telefon 069/30 09 52 - 0
Telefax 069/30 09 52 - 22
Gerichtsfach 430

Dr. Stöckle & Partner · Königsteiner Straße 139 · 65929 Ffm.-Höchst

19.06.2000

Datum:
Durchwahl: 30 09 52 - 15
Unser Zeichen (bitte stets angeben):

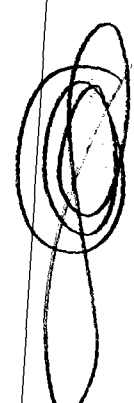
Bescheinigung in Ergänzung zu meiner UR 152/2000

Hiermit bestätige ich in Ergänzung der Vertretungsbescheinigung vom 04. April 2000 -UR 152/2000-, dass der Unterzeichner Herr Dr. Peter Loß gleichfalls für die Bereiche Patente und Warenzeichen der Hoechst Schering AgrEvo GmbH -Ermächtigung erteilt am 27.11.1998 durch die Hoechst Schering AgrEvo GmbH-unterschriftsberechtigt ist.

Frankfurt/M.-Höchst, den 19. Juni 2000




Knipfer, Notar



Volksbank Höchst a.M. eG Ffm.-Höchst, Kto.-Nr. 417 220 (BLZ 501 903 00)
Dresdner Bank AG Ffm.-Höchst, Kto.-Nr. 07 669 665 00 (BLZ 500 800 00)

7

Traducción oficial del alemán de las autenticaciones de firmas y de las certificaciones adjuntas al poder que la compañía Aventis CropScience GmbH domiciliada en Berlín, República Federal de Alemania, otorga a Gustavo Hollmann Restrepo.

La compañía Hoechst Schering AgrEvo GmbH cambió su razón social y ahora se llama Aventis CropScience GmbH. La correspondiente anotación en el Registro Comercial HRB No. 31850 del Juzgado Municipal de Charlottenburg se efectuó el 01.03.2000.

Registro Notarial Número 152 para el año 2000

Por medio de este documento autentico las firmas que aparecen anteriormente, reconocidas como propias en mi presencia por

1. Señor Dr. Hans-Christoph Rippel,

domicilio comercial: Aventis CropScience GmbH

Departamento de Patentes y Licencias

65926 Frankfurt/Main

2. Señor Dr. Peter Loss,

domicilio comercial: Aventis CropScience GmbH

Departamento de Patentes y Licencias

65926 Frankfurt/Main

a quienes yo, el suscrito Notario, conozco personalmente.

Al mismo tiempo, en mi calidad de Notario, confirmo la autorización del Señor Dr. Hans-Christoph Rippel para firmar por el Area de Patentes y Marcas de Hoechst Schering AgrEvo GmbH otorgada el 02.05.1998 por Hoechst Schering AgrEvo GmbH.

Frankfurt/Main, 4 de Abril del 2000

ARMIN KNIPFER, Notario en Frankfurt am Main

(Firma y Sello Oficial)

------(continúa en la 2ª página)-----

<u>Nota de gastos: Valor del negocio =</u>		DM 10.000,00
Impuesto Artículo 45I Disp. Impuestos	DM	20,00
16% Impuesto sobre el Valor Agregado	DM	3,20
Total DM		23,20

Armin Knipfer, Notario

(firma)

Por medio de este documento se confirma la autenticidad de la firma que aparece anteriormente, perteneciente al Notario Knipfer en Frankfurt am Main y también la autenticidad del sello oficial que aparece al lado de dicha firma.

Al mismo tiempo se certifica que la persona mencionada se encontraba legalmente autorizada para la ejecución de ese acto oficial.

Frankfurt am Main, 16 de Mayo del 2000

Schlitz

Representante del Presidente del Tribunal Regional

(Firma y Sello Oficial)

----- (continúa en la 3ª página) -----



DR. STÖCKLE - DR. WEYL - A. KNIPFER

NOTARIOS

19.06.2000

Certificación complementaria al Reg. Notarial 152/2000

Por medio de este documento, complementariamente a la certificación de representación del 4 de Abril del 2000 -Registro Notarial 152/2000, confirmo que el signatario Señor Dr. Peter Loss también está autorizado para firmar por el Area de Patentes y Marcas de Hoechst Schering AgrEvo, según consta en el poder otorgado el 27.11.1998 por Hoechst Schering AgrEvo GmbH.

Frankfurt/Main-Höchst, 19 de Junio del 2000

ARMIN KNIPFER, Notario en Frankfurt am Main

(Firma y Sello Oficial)

El documento traducido del alemán fue legalizado bajo el No. 190636 el día 6 de Julio del 2000 en la Oficina de Legalizaciones del Ministerio de Relaciones Exteriores.



ADOLF WATZKE
Traductor Oficial
Res. 2433 Minjustia

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

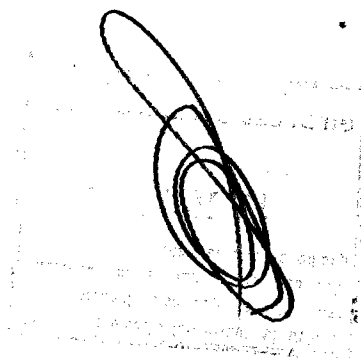
092345

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2000 JUL 10 A 10 38

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Bescheinigung

Die Hoechst Schering AgrEvo GmbH in Berlin/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Isoxazoly- und Isoxazolinyl-substituierte Benzoylcyclohexandione, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren"

am 27. Juli 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 07 D und A 01 N der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 29. Februar 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Wellmann

Aktenzeichen: 199 35 218.6

Beschreibung

- 5 Isoxazolyl- und Isoxazolinyl-substituierte Benzoylcyclohexandione, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren

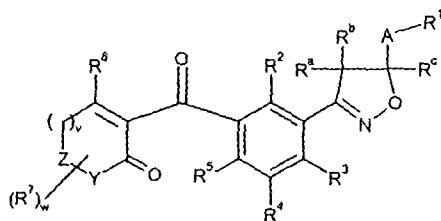
- Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren, insbesondere das der Herbizide zur selektiven Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Nutzpflanzenkulturen.
- 10

- Aus verschiedenen Schriften ist bereits bekannt, daß bestimmte Benzoylcyclohexandione, auch solche, die in 3-Position des Phenylrings beispielsweise durch einen heterocyclischen Rest substituiert sind, herbizide Eigenschaften besitzen. So sind in WO 98/42648 Benzoylcyclohexandione beschrieben, die in der genannten Position einen über Stickstoffatom verknüpften Heterocyclus tragen. Als bevorzugter Heterocyclus wird dort Morpholin genannt. In WO 96/26200 werden Benzoylcyclohexandione offenbart, die in der genannten Position verschiedene 5- oder 6-gliedrige Heterocyclus tragen. WO 97/46530 nennt Pyridylcarbonylcyclohexandione und Benzoylcyclohexandione, die neben anderen einen heterocyclischen Rest tragen. Dabei wird für die dort beschriebenen Benzoylcyclohexandione die Einschränkung gemacht, daß der Phenylring noch drei weitere Substituenten tragen muß, falls der heterocyclische Rest sich in 3-Position befindet.
- 15
- 20

- ~~25 Die Anwendung der aus diesen Schriften bekannten Benzoylcyclohexandione ist jedoch häufig in der Praxis mit Nachteilen verbunden. So ist die herbizide oder pflanzenwachstumsregulierende Wirksamkeit der bekannten Verbindungen nicht immer ausreichend, oder bei ausreichender herbizider Wirksamkeit werden unerwünschte Schädigungen der Nutzpflanzen beobachtet.~~
- 30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von herbizid und pflanzenwachstumsregulierend wirksamen Verbindungen, die die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile überwinden.

Die Lösung der Aufgabe sind in 3-Position des Phenylrings einen substituierten Isoxazolinrest tragende Benzoylcyclohexandione der allgemeinen Formel (I),



(I)

5

worin

- A eine gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffkette enthaltend ein bis acht Kohlenstoffatome als Kettenglieder, die gegebenenfalls durch
 10 einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und Hydroxy substituiert ist und die gegebenenfalls durch eine oder zwei divalente Einheiten aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Carbonyl unterbrochen ist;

- R¹ OR¹¹, SR¹¹, SOR¹¹, SO₂R¹¹, CO₂R⁸, CONR⁸R⁹, N(R⁸)COR⁹, N(R⁸)SO₂R⁹,
 15 N(R⁸)-CO-X, P(O)R⁸R⁹, Cyano, Nitro, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Heteroaryl, Heteroaryloxy, Heterocyclyl oder Heterocyclyloxy, wobei die neun letztgenannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sind, oder

- A und R¹ bilden gemeinsam einen Rest der Gruppe Heteroaryl und Heterocyclyl,
 20 wobei diese beiden genannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sind;

- R^a, R^b, R^c unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₉-Alkyl, OR¹¹, SR¹¹, SOR¹¹, SO₂R¹¹, CONH₂, CONR⁸R⁹,
 25 Cyano, Nitro, Halogen oder die Gruppe A-R¹, oder

R^a und R^c bilden gemeinsam eine Bindung, oder

- R^b bildet mit $A-R^1$ und den sie bindenden Kohlenstoffatomen zusammen einen drei- bis neungliedrigen gesättigten, teilgesättigten oder vollständig ungesättigten Ring, der gegebenenfalls ein bis drei Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthält und der gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist.

- R^2 , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heteroaryl, Heteroarylalkyl, Heterocyclyl, Heterocyclylalkyl, Hydroxy, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Heteroaryloxy, Heterocyclioxy, Alkylthio, Arylthio, Heteroarylthio, Heterocyclylthio, Heterocyclylalkylthio, Amino, Mono- oder Dialkylamino, Mono- oder Diarylamino, N-Alkyl-N-arylamino, Cycloalkylamino, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Aminosulfonyl, Mono- oder Dialkylaminosulfonyl, Mono- oder Diarylaminosulfonyl, N-Alkyl-N-arylaminosulfonyl, N-Alkyl-N-heteroarylaminosulfonyl, Alkylsulfonylamino, Cycloalkylsulfonylamino, Arylsulfonylamino, Heteroarylsulfonylamino, Cycloalkylsulfonyl-N-alkyl-amino, Arylsulfonyl-N-alkyl-amino, Heteroaryl-sulfonyl-N-alkyl-amino, Heterocyclylsulfonyl-N-alkyl-amino, Alkylcarbonyl, Cycloalkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Arylalkylcarbonyl, Heteroarylcarbonyl, Heterocyclylcarbonyl, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Aryloxy-carbonyl, Arylalkoxy-carbonyl, Alkylcarbonyloxy, Arylcarbonyloxy, Arylalkylcarbonyloxy, Aminocarbonyl, Mono- oder Dialkylaminocarbonyl, N-Alkyl-N-arylamincarbonyl, N-Alkyl-N-heteroarylamincarbonyl, N-Alkyl-N-arylamino-carbonyloxy, Aminocarbonylamino, Mono- oder Dialkylaminocarbonylamino, Mono- oder Diarylamincarbonylamino, Mono- oder Diheteroarylamincarbonylamino, N-Alkyl-N-arylamincarbonyl-amino, Mono- oder Dialkylcarbonylamino, Mono- oder Diarylcarbonylamino, Alkylcarbonyl-N-arylamino, Arylcarbonyl-N-alkyl-amino, Alkoxy-carbonyloxy, Cycloalkoxy-carbonyloxy, Aryloxy-carbonyloxy, Arylalkoxy-carbonyloxy, Alkoxy-carbonylamino, Cycloalkoxy-carbonylamino, Aryloxy-carbonylamino, Alkoxy-carbonyl-N-alkyl-amino, Formyl, Halogen, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Halogenalkinyloxy, Halogenalkylthio, Halogenalkenylthio, Halogenalkinylthio, Halogenalkylamino, Halogenalkenylamino, Halogenalkinylamino, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkenylsulfonyl, Halogenalkinylsulfonyl, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkenylsulfinyl, Halogenalkinylsulfinyl, Halogenalkylcarbonyl, Halogenalkenylcarbonyl, Halogenalkinylcarbonyl,

Halogenalkoxy-carbonyl, Halogenalkenyloxy-carbonyl, Halogenalkinyloxy-carbonyl, Halogenalkylaminocarbonyl, Halogenalkenylaminocarbonyl, Halogenalkinylaminocarbonyl, Halogenalkoxycarbonylamino, Halogenalkylaminocarbonylamino, Cyano, Nitro, Arylalkoxyalkoxy oder Alkoxyalkoxyalkoxy;

5

R^6 OR^{10} , Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Alkinylthio, Halogenalkinylthio, Alkylsulfanyl, Halogenalkylsulfanyl, Alkenylsulfanyl, Halogenalkenylsulfanyl, Alkinylsulfanyl, Halogenalkinylsulfanyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkenylsulfonyl, Halogenalkenylsulfonyl, Alkinylsulfonyl, Halogenalkinylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, Cyano, Cyanato, Thiocyanato oder Halogen;

10

R^7 Wasserstoff, Tetrahydropyranyl-3, Tetrahydropyranyl-4, Tetrahydrothiopyranyl-3, Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Alkylthio, Phenyl, wobei die acht letztgenannten Gruppen gegebenenfalls durch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Alkylthio und Alkyloxy substituiert sind, oder

15

zwei an einem gemeinsamen Kohlenstoffatom gebundene Reste R^7 bilden eine Kette aus der Gruppe OCH_2CH_2O , $OCH_2CH_2CH_2O$, SCH_2CH_2S und

20

$SCH_2CH_2CH_2S$, wobei diese gegebenenfalls durch ein bis vier Methylgruppen substituiert ist, oder

zwei an direkt benachbarten Kohlenstoffatomen gebundene Reste R^7 bilden eine Bindung oder bilden mit dem sie tragenden Kohlenstoffatomen einen gegebenenfalls durch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen,

25

Alkyl Alkylthio und Alkoxy substituierten 3- bis 6-gliedrigen Ring;

R^8 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkyloxy, Alkoxy, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Cyanoalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes

30 Arylalkyl, oder

R^8 und R^9 bilden gemeinsam mit dem sie bindenden Atom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten, teilweise oder vollständig ungesättigten Ring, der gegebenenfalls ein oder zwei weitere Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff und

Stickstoff enthält und der gegebenenfalls durch ein bis drei Reste aus der Gruppe Halogen, Alkyl und Oxo substituiert ist;

R^{10} Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Formyl, Alkylcarbonyl,

- 5 Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Benzoyl oder Phenylsulfonyl, wobei die beiden letztgenannten Gruppen gegebenenfalls durch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Halogen, Cyano und Nitro substituiert sind;

10

R^{11} R^{10} , Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Cycloalkylalkyl;

X einen Rest aus der Gruppe Heteroaryl oder Heterocyclyl;

- 15 Y eine divalente Einheit aus der Gruppe O, S, N-H, N-Alkyl, CHR^7 und $C(R^7)_2$;

Z eine divalente Einheit aus der Gruppe O, S, SO, SO_2 , N-H, N-Alkyl, CHR^7 und $C(R^7)_2$;

- 20 v 0 oder 1;

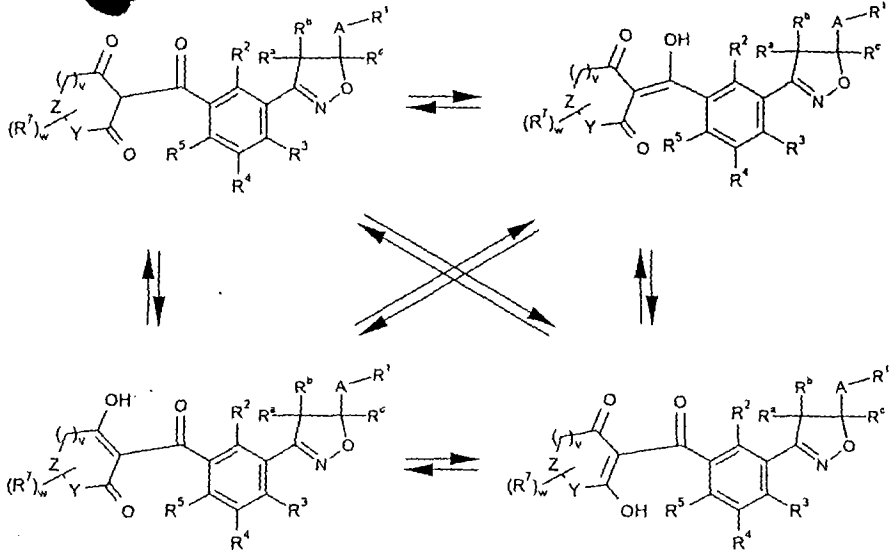
w 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten,

mit der Maßgabe, daß mindestens zwei Reste von R^2 , R^3 , R^4 und R^5 Wasserstoff
25 bedeuten.

Zahlreiche erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) können in Abhängigkeit von äußeren Bedingungen, wie Lösungsmittel und pH-Wert, in unterschiedlichen tautomeren Strukturen auftreten.

30

Für den Fall, daß R^6 für Hydroxy steht, sind mehrere tautomere Strukturen möglich:



Je nach Art der Substituenten enthalten die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ein acides Proton, das durch Umsetzung mit einer Base entfernt werden kann. Als Basen eignen sich beispielsweise Hydride, Hydroxide und Carbonate von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium sowie Ammoniak und organische Amine wie Triethylamin und Pyridin. Solche Salze sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

- 10 In Formel (I) und allen nachfolgenden Formeln können kettenförmige kohlenstoffhaltige Reste wie Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst wie Alkenyl und Alkynyl jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Wenn nicht speziell angegeben, sind bei diesen Resten die niederen Kohlenstoffgerüste, z.B. mit 1 bis 6 C-Atomen bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, bevorzugt. Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Halogenalkyl usw., bedeuten z.B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyle, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl- und Alkynylreste haben die Bedeutung der den Alkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste;

Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl; Alkynyl bedeutet z.B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in-1-yl. Die Mehrfachbindung kann sich in beliebiger Position des ungesättigten Rests befinden.

Cycloalkyl bedeutet ein carbocyclisches, gesättigtes Ringsystem mit drei bis neun C-Atomen, z.B. Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Analog bedeutet Cycloalkenyl eine monocyclische Alkenylgruppe mit drei bis neun Kohlenstoffringgliedern, z.B. Cyclopentyl, Cyclobutenyl, Cyclopentyl und Cyclohexenyl, wobei sich die Doppelbindung an beliebiger Position befinden kann..

Im Falle einer zweifach substituierten Aminogruppe, wie Dialkylamino, können diese beiden Substituenten gleich oder verschieden sein.

Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Halogenalkyl, -alkenyl und -alkynyl bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkynyl, z.B. CF_3 , CHF_2 , CH_2F , CF_3CF_2 , CH_2FCHCl , CCl_3 , CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; Halogenalkoxy ist z.B. OCF_3 , OCHF_2 , OCH_2F , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$, OCH_2CF_3 und $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; entsprechendes gilt für Halogenalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste.

Unter dem Begriff Heterocyclyl sind die Reste von drei- bis neungliedrigen, gesättigten, teilweise oder vollständig ungesättigten Heterocyclen zu verstehen, die ein bis drei Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthalten. Die Verknüpfung kann, sofern chemisch möglich an beliebiger Position des Heterocyclus erfolgen. Bevorzugt steht Heterocyclyl für Aziridinyl, Oxiranyl, Tetrahydrofuranyl, Tetrahydropyranyl, Tetrahydrothienyl, Pyrrolidinyl, Isoxazolidinyl, Isoxazolinyll, Thiazolinyll, Thiazolidinyl, Pyrazolidinyl, Morpholinyl, Piperidinyl, Dioxolanyl, Dioxanyl, Piperazinyl, Oxepanyl, Azepanyl.

Heteroaryl steht für den Rest eines Heteroaromaten, der neben Kohlenstoffringgliedern ein bis fünf Heteroatome aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und

Schwefel enthält. Bevorzugt steht Heteroaryl für Furanyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Isoxazolyl, Isothiazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,2,4-Triazolyl, 1,2,3-Oxadiazolyl, 1,2,4-Oxadiazolyl, 1,2,5-Oxadiazolyl, 1,3,4-Oxadiazolyl, 1,2,3-Thiadiazolyl, 1,2,4-Thiadiazolyl, 1,2,5-Thiadiazolyl, 1,3,4-Thiadiazolyl,

5 Tetrazolyl, Pyridyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, 1,2,4-Triazinyl, 1,3,5-Triazinyl.

- Unter einem drei- bis sechs- beziehungsweise neungliedrigen Ring ist ein aus mehreren Kohlenstoffatomen aufgebauter gesättigter, teilweise oder vollständig ungesättigter oder aromatischer Ring zu verstehen, der ein bis drei Heteroatome aus
- 10 der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann. Beispiele dafür sind Cycloaliphaten wie Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan; ungesättigte Ringsysteme wie Cyclohexen sowie aromatische Kohlenwasserstoffe, Heterocyclen und Heteroaromaten. Bevorzugt sind Benzol, Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclohepten,
- 15 Cycloocten, Cyclooctadien, Furan, Thiophen, Pyrrol, Pyrrolidin, Imidazol, Oxazol, Thiazol, Pyridin, Pyrimidin.

Aryl steht für einen aromatischen mono- oder polycyclischen Kohlenwasserstoffrest, z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl und Phenanthryl.

20

Die Angabe "partiell oder vollständig halogeniert" soll zum Ausdruck bringen, daß in den derart charakterisierten Gruppen die Wasserstoffatome zum Teil oder vollständig durch gleiche oder verschiedene Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können.

25

Ist eine Gruppe oder ein Rest mehrfach substituiert, so ist darunter zu verstehen, daß bei der Kombination der verschiedenen Substituenten die allgemeinen Grundsätze des Aufbaus chemischer Verbindungen zu beachten sind, d.h. daß nicht Verbindungen gebildet werden, von denen der Fachmann weiß, daß sie chemisch

30 instabil oder nicht möglich sind. Dies gilt sinngemäß auch für die Verknüpfungen einzelner Reste.

Ist eine Gruppe oder ein Rest mehrfach durch andere Reste substituiert, so können diese anderen Reste gleich oder verschieden sein.

h1

- Ist eine Gruppe oder ein Rest ein- oder mehrfach substituiert ohne nähere Angabe der Anzahl und der Art der Substituenten, so ist darunter zu verstehen, daß diese Gruppe oder dieser Rest durch ein oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste
- 5 aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, Formyl, Carboxyl, Amino, Thio, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen-C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-Alkoxy, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Alkynyloxy, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, Halogen-C₁-C₆-Alkylthio substituiert ist.
- 10 Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können je nach Art und Verknüpfung der Substituenten als Stereoisomere vorliegen. Sind beispielsweise eine oder mehrere Alkenylgruppen vorhanden, so können Diastereomere auftreten. Sind beispielsweise ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, so können Enantiomere und Diastereomere auftreten. Stereoisomere lassen sich aus
- 15 den bei der Herstellung anfallenden Gemischen nach üblichen Trennmethode, beispielsweise durch chromatographische Trennverfahren, erhalten. Ebenso können Stereoisomere durch Einsatz stereoselektiver Reaktionen unter Verwendung optisch aktiver Ausgangs- und/oder Hilfsstoffe selektiv hergestellt werden. Die Erfindung betrifft auch alle Stereoisomeren und deren Gemische, die von der allgemeinen
- 20 Formel I umfaßt, jedoch nicht spezifisch definiert sind.

Für die Auswahl der Bedeutungen von "Y" und "Z" soll gelten, daß "Y" und "Z" nicht gleichzeitig jeweils für eine heteroatomige divalente Einheit stehen.

- 25 Von näherem Interesse sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

- A eine gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffkette
- enthaltend ein bis sechs Kohlenstoffatome als Kettenglieder, die gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und
- 30 Hydroxy substituiert ist und die gegebenenfalls durch eine divalente Einheit aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Carbonyl unterbrochen ist;

R¹ OR¹¹, SR¹¹, SOR¹¹, SO₂R¹¹, CO₂R⁸, CONR⁸R⁹, N(R⁸)COR⁹, N(R⁸)SO₂R⁹,
N(R⁸)-CO-X, P(O)R⁸R⁹, Cyano, Nitro, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, Phenyl,

Phenoxy, Phenylthio, Heteroaryl, Heteroaryloxy, Heterocyclyl oder Heterocyclyloxy, wobei die neun letztgenannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sind, oder

- A und R¹ bilden gemeinsam einen Rest der Gruppe Heteroaryl und Heterocyclyl, wobei diese beiden genannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sind;

- R^a, R^b, R^c unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, OR¹¹, SR¹¹, SO₂R¹¹, CONH₂, CONR⁸R⁹, Cyano, Nitro, Halogen oder die Gruppe A-R¹, oder

R^a und R^c bilden gemeinsam eine Bindung, oder

- R^b bildet mit A-R¹ und den sie bindenden Kohlenstoffatomen zusammen einen drei- bis achtegliedrigen gesättigten, teilgesättigten oder vollständig ungesättigten Ring, der gegebenenfalls ein bis drei Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthält und der gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist.

- R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heteroaryl, Heteroarylalkyl, Heterocyclyl, Heterocyclylalkyl, Hydroxy, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Heteroaryloxy, Heterocyclyloxy, Alkylthio, Arylthio, Heteroarylthio, Heterocyclylthio, Heterocyclylalkylthio, Amino, Mono- oder Dialkylamino, Mono- oder Diarylamino, N-Alkyl-N-arylamino, Cycloalkylamino, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Aminosulfonyl, Mono- oder Dialkylaminosulfonyl, Mono- oder Diarylaminosulfonyl, N-Alkyl-N-arylaminosulfonyl, Alkylsulfonylamino, Cycloalkylsulfonylamino, Alkylcarbonyl, Cycloalkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylalkoxycarbonyl, Alkylalkoxycarbonyloxy, Arylalkoxycarbonyloxy, Arylalkylalkoxycarbonyloxy, Amino-carbonyl, Mono- oder Dialkylaminocarbonyl, N-Alkyl-N-arylamincarbonyl, Alkoxy-carbonyloxy, Cycloalkoxy-carbonyloxy, Aryloxy-carbonyloxy, Arylalkoxy-carbonyloxy, Alkoxy-carbonylamino, Formyl, Halogen, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Halogenalkinyloxy, Halogenalkylthio, Halogenalkenylthio, Halogenalkinylthio, Halogenalkylamino, Halogenalkenylamino,

Halogenalkinylamino, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkenylsulfonyl, Halogenalkinylsulfonyl, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkenylsulfinyl, Halogenalkinylsulfinyl, Halogenalkylcarbonyl, Halogenalkoxycarbonyl, Halogenalkenylloxycarbonyl, Halogenalkinylloxycarbonyl, Halogenalkylaminocarbonyl, Cyano, Nitro,

5 Arylalkoxyalkoxy oder Alkoxyalkoxyalkoxy bedeuten.

Von besonderem Interesse sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R^6 OR¹⁰, Alkylthio, Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, Cyano, Cyanato, Thiocyanato oder Halogen;

10

R^7 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylthio oder Phenyl, oder

zwei an einem gemeinsamen Kohlenstoffatom gebundene Reste R^7 bilden eine Kette aus der Gruppe OCH₂CH₂O und OCH₂CH₂CH₂O, wobei diese gegebenenfalls

15 durch ein bis vier Methylgruppen substituiert ist, oder

zwei an direkt benachbarten Kohlenstoffatomen gebundene Reste R^7 bilden eine Bindung oder bilden mit dem sie tragenden Kohlenstoffatomen einen gegebenenfalls durch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Alkyl Alkylthio und Alkoxy substituierten 3- bis 6-gliedrigen Ring;

20

R^8 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkyl-C₁-C₆-alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Cyano-C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl-C₁-C₆-alkyl, oder

25 R^8 und R^9 bilden gemeinsam mit dem sie bindenden Atom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten, teilweise oder vollständig ungesättigten Ring, der gegebenenfalls ein oder zwei weitere Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff und Stickstoff enthält und der gegebenenfalls durch ein bis drei Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl und Oxo substituiert ist;

30

R^{10} Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, Formyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Di-(C₁-C₆)-alkylaminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, Halogen-C₁-C₆-alkylsulfonyl, Benzoyl oder Phenylsulfonyl, wobei die beiden letztgenannten Gruppen

gegebenenfalls durch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen-C₁-C₆-alkoxy, Halogen, Cyano und Nitro substituiert sind, und

- 5 R¹¹ R¹⁰, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl bedeuten.

Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

- 10 A eine gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffkette enthaltend ein bis sechs Kohlenstoffatome als Kettenglieder, die gegebenenfalls durch einen oder zwei Reste aus der Gruppe C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und Hydroxy substituiert ist und die gegebenenfalls durch eine divalente Einheit aus der Gruppe Sauerstoff und Carbonyl unterbrochen ist;

15

R^a, R^b, R^c unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, OR¹¹, SR¹¹, SO₂R¹¹, CONH₂, CONR^aR^b, Cyano, Nitro, Halogen oder die Gruppe A-R¹, oder

- 20 R^a und R^c bilden gemeinsam eine Bindung;

Y eine divalente Einheit aus der Gruppe O, N-H, N-Alkyl, CHR⁷ und C(R⁷)₂;

Z eine divalente Einheit aus der Gruppe O, S, SO₂, N-Alkyl, CHR⁷ und C(R⁷)₂

- 25 und

w 0, 1, 2 oder 3 bedeuten.

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

30

R¹ OR¹¹, SR¹¹, SO₂R¹¹, CONR^aR^b, N(R^a)COR^a, N(R^a)CO-X, N(R^a)SO₂R^a, Cyano, Nitro, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Heteroaryl, Heteroaryloxy, Heterocyclyl oder Heterocyclyloxy, wobei die neun letztgenannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sind, oder

A und R¹ bilden gemeinsam einen Rest der Gruppe Heteroaryl und Heterocyclyl, wobei diese beiden genannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sind, und

- 5 R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-(C₁-C₆)-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₆)-alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, Halogen-(C₁-C₆)-alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, Halogen-(C₁-C₆)-alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, Halogen-(C₁-C₆)-alkylsulfonyl, Halogen, Nitro und Cyano bedeuten.

- 10 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

R^a, R^b, R^c unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, OR¹¹, SR¹¹, SO₂R¹¹, CONH₂, CONR^bR⁹, Cyano, Nitro, Halogen oder die Gruppe A-R¹;

15

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-(C₁-C₆)-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₆)-alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, Halogen-(C₁-C₆)-alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, Halogen-(C₁-C₆)-alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, Halogen-(C₁-C₆)-alkylsulfonyl, Halogen, Nitro und Cyano;

20

R⁴ und R⁵ Wasserstoff;

R⁶ OR¹⁰, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio oder C₁-C₆-Alkylthio;

- 25 R⁷ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder Phenyl;

R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, Benzoyl oder Phenylsulfonyl, wobei die beiden

- 30 letztgenannten Gruppen gegebenenfalls durch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen-C₁-C₆-alkoxy, Halogen, Cyano und Nitro substituiert sind;

Y eine divalente Einheit aus der Gruppe N-Alkyl, CHR⁷ und C(R⁷)₂ und

Z eine divalente Einheit aus der Gruppe CHR^7 und $\text{C}(\text{R}^7)_2$ bedeuten.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

5

A eine Methylen- oder Ethylengruppe, die gegebenenfalls durch einen oder zwei Reste aus der Gruppe $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ und Hydroxy substituiert ist;

R^1 OR^{11} , SR^{11} , SO_2R^{11} , CONR^8R^9 , $\text{N}(\text{R}^8)\text{COR}^9$, $\text{N}(\text{R}^8)\text{CO-X}$, $\text{N}(\text{R}^8)\text{SO}_2\text{R}^9$, Cyano,

10

Nitro, $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Cycloalkenyl}$, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Heteroaryl, Heteroaryloxy, Heterocyclyl oder Heterocycliloxy, wobei die neun letztgenannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sind, oder A und R^1 bilden gemeinsam einen Rest der Gruppe Heteroaryl und Heterocyclyl, wobei diese beiden genannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert

15

sind;

R^a , R^b , R^c unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, OR^{11} oder Halogen;

20

R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, Halogen- $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{-alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$, Halogen- $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{-alkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylthio}$, Halogen- $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{-alkylthio}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylsulfanyl}$, Halogen- $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{-alkylsulfanyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylsulfonyl}$, Halogen- $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{-alkylsulfonyl}$, Halogen, Nitro und Cyano;

25

R^6 OR^{10} oder gegebenenfalls substituiertes Phenylthio;

R^7 Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$;

R^{10} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkylsulfonyl}$, Benzoyl, Phenylsulfonyl, wobei die beiden
30
letztgenannten Gruppen gegebenenfalls durch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, Halogen- $(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{-alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$, Halogen- $(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{-alkoxy}$, Halogen, Cyano oder Nitro substituiert sind;

Y CHR^7 oder $\text{C}(\text{R}^7)_2$;

v 1 und

w 0, 1 oder 2 bedeuten.

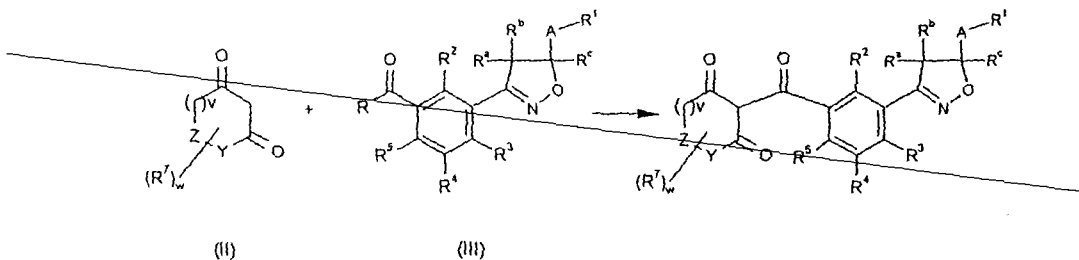
5

In allen nachfolgend genannten Formeln haben die Substituenten und Symbole, sofern nicht anders definiert, dieselbe Bedeutung wie unter Formel (I) beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können je nach Bedeutung der Substituenten
10 beispielsweise nach einem oder mehreren der in den folgenden Schemata angegebenen Verfahren hergestellt werden.

Durch die in Schema 1 angegebene Umsetzung einer Verbindung der Formel (II) mit einer Verbindung der Formel (III), in der R für Hydroxy, Chlor, Brom oder Cyano steht, erhält man erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I). Dazu wird die
15 Verbindung der Formel (II) im Fall von R = Hydroxy in Gegenwart wasserentziehender Mittel, wie DCC, oder im Fall von R = Chlor oder Brom basenkatalysiert und in Anwesenheit einer Cyanid-Quelle, oder im Fall von R = Cyano basenkatalysiert direkt mit (III) umgesetzt. Diese Methoden sind
20 beispielsweise in EP-A 0 369 803 und EP-B 0 283 261 beschrieben.

Schema 1:



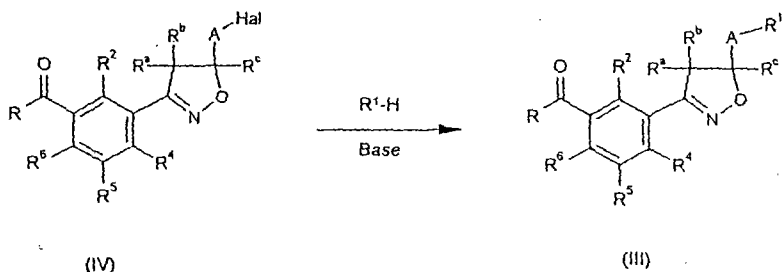
Die Dicarbonylverbindungen der Formel (II) sind entweder kommerziell erhältlich
25 oder können gemäß bekannten Methoden hergestellt werden. Solche Methoden sind beispielsweise aus EP-A 0 283 261, *Tetrahedron Lett.* 32, 3063 (1991), *J. Org. Chem.* 42, 2718, (1977), *Helv. Chim. Acta.* 75, 2265 (1992), *Tetrahedron Lett.* 28,

551 (1987), *Tetrahedron Lett.* 32, 6011 (1991, *Chem. Lett.* 551, 1981, *Heterocycles* 26, 2611 (1987) bekannt.

Verbindungen oben genannter Formel (III) können gemäß bekannten Methoden aus

- 5 Verbindungen der Formel (III), in der R für Hydroxy oder Alkoxy steht, hergestellt werden. Verbindungen der Formel (III), in der R¹ für Alkoxy steht, können beispielsweise gemäß Schema 2 aus Verbindungen der Formel (IV), in der Hal für Halogen steht, hergestellt werden.

Schema 2:



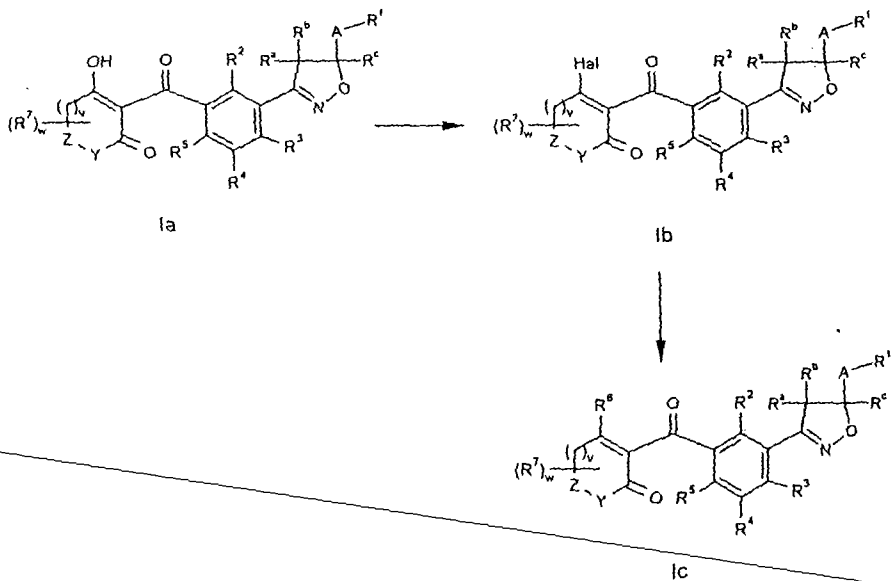
- 10 2.1 Verbindungen der Formel (III) sind erhältlich durch basenkatalysierte Umsetzung von (IV) mit Verbindungen R¹-H, wie Alkohole, Thioalkohole, Amide, Amine, Heteroaromaten, Heterocyclen. Solche Reaktionen sind beispielsweise bekannt aus *J. C. Chem. Res., Synop.* 1994, 174, *Tetrahedron Lett.* 27, 279 (1986, *J. Org. Chem.* 55, 6037 (1990), *J. Org. Chem.* 54, 3757 (1989).
- 15 2.2 Verbindungen der Formel (III) sind ebenfalls erhältlich durch Umsetzung mit lithiumorganischen Verbindungen der Formel R¹-Li. Solche Reaktionen sind beispielsweise bekannt aus *Synth. Commun.* 18, 1035, (1988), *J. Org. Chem.* 46, 3132, (1981).

- 20 Die in Schema 3 angegebene Umsetzung einer Verbindung der Formel (Ia) mit einem Halogenierungsreagenz, wie Oxalylchlorid oder Oxalylbromid, führt zu erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (Ib), die durch Reaktion, gegebenenfalls unter Basenkatalyse, mit Nukleophilen, wie Alkalimetallcyaniden, Alkalimetallcyanaten, Alkalimetallthiocyanaten, Alkylthioalkoholen und Thiophenolen zu weiteren erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (Ic), in der R⁸ für
- 25 Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Alkinyllthio,

Halogenalkinylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, Cyano, Cyanato, Thiocyanato oder OR^{10} steht, umgesetzt werden können. Solche Reaktionen sind beispielsweise beschrieben in *Synthesis* 12, 1287 (1992). Durch Reaktion mit einem Oxidationsreagenz, wie Peroxyessigsäure, Wasserstoffperoxid, m-

- 5 Chlorperoxybenzoesäure und Kaliumperoxymonosulfat, werden erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (Ic) erhalten, in der R^6 für Alkylsulfinyl, Halogenalkylsulfinyl, Alkenylsulfinyl, Halogenalkenylsulfinyl, Alkynylsulfinyl, Halogenalkynylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkenylsulfonyl, Halogenalkenylsulfonyl, Alkynylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio
- 10 oder Halogenalkinylsulfonyl steht. Solche Reaktionen sind beispielsweise beschrieben in *J. Org. Chem.* 53, 532 (1988), *Tetrahedron Lett.* 21, 1287 (1981).

Schema 3:



- Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) weisen eine ausgezeichnete
- 15 herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei ist es in der Regel unerheblich, ob die

- Substanzen im Vorsaaf-, Vorauf- oder Nachaufverfahren ausgebracht werden. Im einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte
- 5 Arten erfolgen soll. Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z.B. *Avena*, *Lolium*, *Alopecurus*, *Phalaris*, *Echinochloa*, *Digitaria*, *Setaria* sowie *Cyperus*arten aus der annuellen Gruppe und auf seiten der perennierenden Spezies *Agropyron*, *Cynodon*, *Imperata* sowie *Sorghum* und auch ausdauernde *Cyperus*arten gut erfaßt. Bei dikotylen Unkrautarten erstreckt sich das Wirkungsspektrum auf Arten wie z.B.
- 10 *Galium*, *Viola*, *Veronica*, *Lamium*, *Stellaria*, *Amaranthus*, *Sinapis*, *Ipomoea*, *Sida*, *Matricaria* und *Abutilon* auf der annuellen Seite sowie *Convolvulus*, *Cirsium*, *Rumex* und *Artemisia* bei den perennierenden Unkräutern. Unter den spezifischen Kulturbedingungen im Reis vorkommende Schadpflanzen wie z.B. *Echinochloa*, *Sagittaria*, *Alisma*, *Eleocharis*, *Scirpus* und *Cyperus* werden von den erfindungsgemäßen
- 15 Wirkstoffen ebenfalls hervorragend bekämpft. Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab. Bei
- 20 Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstop ein und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh
- 25 und nachhaltig beseitigt wird.

- Obleich die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen wie z.B. Weizen, Roggen,
- 30 Reis, Mais, Zuckerrübe, Baumwolle und Soja nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzungen oder in Zierpflanzungen.

Aufgrund ihrer herbiziden und pflanzenwachstumsregulatorischen Eigenschaften können die Wirkstoffe auch zur Bekämpfung von Schädspflanzen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch

- 5 besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten Pestiziden, vor allem bestimmten Herbiziden, Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z. B. das Erntegut hinsichtlich Menge,
- 10 Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

- Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I)
- 15 oder deren Salze in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutzpflanzen, z. B. von Getreide wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais oder auch Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten. Vorzugsweise können die Verbindungen der Formel (I) als Herbizide in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt
- 20 werden, welche gegenüber den phytotoxischen Wirkungen der Herbizide resistent sind bzw. gentechnisch resistent gemacht worden sind.

- Herkömmliche Wege zur Herstellung neuer Pflanzen, die im Vergleich zu bisher vorkommenden Pflanzen modifizierte Eigenschaften aufweisen, bestehen
- 25 beispielsweise in klassischen Züchtungsverfahren und der Erzeugung von Mutanten. Alternativ können neue Pflanzen mit veränderten Eigenschaften mit Hilfe gentechnischer Verfahren erzeugt werden (siehe z. B. EP-A-0221044, EP-A-0131624). Beschrieben wurden beispielsweise in mehreren Fällen

- gentechnische Veränderungen von Kulturpflanzen zwecks Modifikation der in

30 den Pflanzen synthetisierten Stärke (z. B. WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),

- transgene Kulturpflanzen, welche gegen bestimmte Herbizide vom Typ Glufosinate (vgl. z. B. EP-A-0242236, EP-A-242246) oder Glyphosate

- (WO 92/00377) oder der Sulfonylharnstoffe (EP-A-0257993, US-A-5013659) resistent sind,
- transgene Kulturpflanzen, beispielsweise Baumwolle, mit der Fähigkeit *Bacillus thuringiensis*-Toxine (Bt-Toxine) zu produzieren, welche die Pflanzen gegen bestimmte Schädlinge resistent machen (EP-A-0142924, EP-A-0193259).
 - transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (WO 91/13972).
- 10 Zahlreiche molekularbiologische Techniken, mit denen neue transgene Pflanzen mit veränderten Eigenschaften hergestellt werden können, sind im Prinzip bekannt; siehe z.B. Sambrook et al., 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual*, 2. Aufl. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; oder Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996 oder Christou, "Trends in Plant
- 15 Science" 1 (1996) 423-431).
- Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe der obengenannten
- 20 Standardverfahren können z. B. Basenaustausche vorgenommen, Teilsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen hinzugefügt werden. Für die Verbindung der DNA-Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptorer oder Linker angesetzt werden.
- 25 Die Herstellung von Pflanzenzellen mit einer verringerten Aktivität eines Genprodukts kann beispielsweise erzielt werden durch die Expression mindestens einer entsprechenden antisense-RNA, einer sense-RNA zur Erzielung eines Cosuppressionseffektes oder die Expression mindestens eines entsprechend konstruierten Ribozyms, ~~das spezifisch~~ Transkripte des obengenannten
- 30 Genprodukts spaltet.

Hierzu können zum einen DNA-Moleküle verwendet werden, die die gesamte codierende Sequenz eines Genprodukts einschließlich eventuell vorhandener flankierender Sequenzen umfassen, als auch DNA-Moleküle, die nur Teile der

21

codierenden Sequenz umfassen, wobei diese Teile lang genug sein müssen, um in den Zellen einen antisense-Effekt zu bewirken. Möglich ist auch die Verwendung von DNA-Sequenzen, die einen hohen Grad an Homologie zu den codierten Sequenzen eines Genprodukts aufweisen, aber nicht vollkommen identisch sind.

5

Bei der Expression von Nucleinsäuremolekülen in Pflanzen kann das synthetisierte Protein in jedem beliebigen Kompartiment der pflanzlichen Zelle lokalisiert sein. Um aber die Lokalisation in einem bestimmten Kompartiment zu erreichen, kann z. B. die codierende Region mit DNA-Sequenzen verknüpft werden, die die Lokalisierung in einem bestimmten Kompartiment gewährleisten. Derartige Sequenzen sind dem Fachmann bekannt (siehe beispielsweise Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106).

10

15 Die transgenen Pflanzenzellen können nach bekannten Techniken zu ganzen Pflanzen regeneriert werden. Bei den transgenen Pflanzen kann es sich prinzipiell um Pflanzen jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d.h. sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen.

20 So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch Überexpression, Suppression oder Inhibierung homologer (= natürlicher) Gene oder Gensequenzen oder Expression heterologer (= fremder) Gene oder Gensequenzen aufweisen.

~~25 Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Verbindungen in transgenen Kulturen eingesetzt werden, welche gegen Herbizide aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, Glufosinate-ammonium oder Glyphosate-isopropylammonium und analoge Wirkstoffe resistent sind.~~

30 Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe in transgenen Kulturen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schadpflanzen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind, beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Unkrautspektrum, das bekämpft werden kann, veränderte Aufwandmengen, die für

die Applikation eingesetzt werden können, vorzugsweise gute Kombinierbarkeit mit den Herbiziden, gegenüber denen die transgene Kultur resistent ist, sowie Beeinflussung von Wuchs und Ertrag der transgenen Kulturpflanzen. Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Herbizide zur Bekämpfung von Schädspflanzen in transgenen Kulturpflanzen.

Darüberhinaus weisen die erfindungsgemäßen Substanzen hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z.B. durch Auslösen von Desikkation und Wuchsstauchung eingesetzt werden. Desweiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Form von Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, versprühbaren Lösungen, Stäubemitteln oder Granulaten in den üblichen Zubereitungen angewendet werden. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Mittel, die Verbindungen der Formel (I) enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ~~ölmischbare~~ Lösungen, Kapsel-suspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispersierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapselfn und Wachse. Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben

in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

5

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

10

15

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxyethylierte Fettalkohole, polyoxyethylierte Fettamine, Fettalkoholpolyglykoethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, ligninsulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoylethyltaurinsäures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die herbiziden Wirkstoffe beispielsweise in üblichen Apparaturen wie Hammermühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.

20

25

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsäure Calcium-Salze wie

30

Ca-dodecylbenzotsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäure-polyglykolester, Alkylaryl-polyglykolether, Fettalkohol-polyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z.B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z.B. Polyoxyethylen-sorbitanfettsäureester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

Emulsionen, z.B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebmitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

~~Wasserdispersierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.~~

Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z.B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E.

11

Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57.

Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B. G.C.

- 5 Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

- Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff der Formel (I). In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.
- 10
15
20

- Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.
- 25

-
- Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie z.B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Fungiziden, sowie mit Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.
- 30

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in Mischungsformulierungen oder im Tank-Mix sind beispielsweise bekannte Wirkstoffe

einsetzbar, wie sie z.B. in Weed Research 26, 441-445 (1986) oder "The Pesticide Manual", 11th edition, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 1997 und dort zitierter Literatur beschrieben sind. Als bekannte Herbizide, die mit den Verbindungen der Formel (I) kombiniert werden können, sind

5 z.B. folgende Wirkstoffe zu nennen (Anmerkung: Die Verbindungen sind entweder mit dem "common name" nach der International Organization for Standardization (ISO) oder mit dem chemischen Namen, ggf. zusammen mit einer üblichen Codenummer bezeichnet):

- acetochlor; acifluorfen; aclonifen; AKH 7088, d.h. [[[1-[5-[2-Chloro-4-(trifluoromethyl)-
 10 phenoxy]-2-nitrophenyl]-2-methoxyethylidene]-amino]-oxy]-essigsäure und -
 essigsäuremethylester; alachlor; alloxymid; ametryn; amidosulfuron; amitrol; AMS,
 d.h. Ammoniumsulfamat; anilofos; asulam; atrazin; azimsulfurone (DPX-A8947);
 aziprotryn; barban; BAS 516 H, d.h. 5-Fluor-2-phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on;
 benazolin; benfluralin; benfuresate; bensulfuron-methyl; bensulide; bentazone;
 15 benzofenap; benzofluor; benzoylprop-ethyl; benzthiazuron; bialaphos; bifenox;
 bromacil; bromobutide; bromofenoxim; bromoxynil; bromuron; buminafos;
 busoxinone; butachlor; butamifos; butenachlor; buthidazole; butralin; butylate;
 cafenstrole (CH-900); carbetamide; cafentrazone (ICI-A0051); CDAA, d.h. 2-Chlor-
 N,N-di-2-propenylacetamid; CDEC, d.h. Diethyldithiocarbaminsäure-2-chlorallylester;
 20 chlomethoxyfen; chloramben; chlorazifop-butyl; chlormesulon (ICI-A0051);
 chlorbromuron; chlorbufam; chlorfenac; chlorflurecol-methyl; chloridazon;
 chlorimuron ethyl; chlornitrofen; chlorotoluron; chloroxuron; chlorpropham;
 chlorsulfuron; chlorthal-dimethyl; chlorthiamid; cinmethylin; cinosulfuron; clethodim;
 clodinafop und dessen Esterderivate (z.B. clodinafop-propargyl); clomazone;
 25 clomeprop; cloproxydim; clopyralid; cumyluron (JC 940); cyanazine; cycloate;
 cyclosulfamuron (AC 104); cycloxydim; cycluron; cyhalofop und dessen
 Esterderivate (z.B. Butylester, DEH-112); cyperquat; cyprazine; cyprazole; daimuron;
 2,4-DB; dalapon; desmedipham; desmetryn; di-allate; dicamba; dichlobenil;
~~dichlorprop; diclofop und dessen Ester wie diclofop-methyl; diethatyl; difenoxuron;~~
 30 difenzoquat; diflufenican; dimefuron; dimethachlor; dimethametryn; dimethenamid
 (SAN-582H); dimethazone; clomazon; dimethipin; dimetrasulfuron; dinitramine;
 dinoseb; dinoterb; diphenamid; dipropetryn; diquat; dithiopyr; diuron; DNOC;
 eglinazone-ethyl; EL 77, d.h. 5-Cyano-1-(1,1-dimethylethyl)-N-methyl-1H-pyrazole-4-
 carboxamid; endothal; EPTC; esprocarb; ethalfluralin; ethametsulfuron-methyl;

- ethidimuron; ethiozin; ethofumesale; F5231, d.h. N-[2-Chlor-4-fluor-5-(4-(3-fluorpropyl)-4,5-dihydro-5-oxo-1H-tetrazol-1-yl)-phenyl]-ethansulfonamid; ethoxyfen und dessen Ester (z.B. Ethylester, HN-252); etobenzanid (HW 52); fenoprop; fenoxan, fenoxaprop und fenoxaprop-P sowie deren Ester, z.B. fenoxaprop-P-ethyl und fenoxaprop-ethyl; fenoxymid; fenuron; flamprop-methyl; flazasulfuron; flazifop und flazifop-P und deren Ester, z.B. flazifop-butyl und flazifop-P-butyl; fluchloralin; flumetsulam; flumeturon; flumiclorac und dessen Ester (z.B. Pentylester, S-23031); flumioxazin (S-482); flumipropyn; flupoxam (KNW-739); fluorodifen; fluoroglycofen-ethyl; flupropacil (UBIC-4243); fluridone; flurochloridone; fluroxypry; flurtamone; fomesafen; fosamine; furyloxyfen; glufosinate; glyphosate; halosafen; halosulfuron und dessen Ester (z.B. Methylester, NC-319); haloxyfop und dessen Ester; haloxyfop-P (= R-haloxyfop) und dessen Ester; hexazinone; imazapyr; imazamethabenz-methyl; imazaquin und Salze wie das Ammoniumsalz; ioxynil; imazethamethapyr; imazethapyr; imazosulfuron; isocarbamid; isopropalin; isoproturon; isouron; isoxaben; isoxapyrifop; karbutilate; lactofen; lenacil; linuron; MCPA; MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidid; metamitron; metazachlor; metham; methabenzthiazuron; methazole; methoxyphenone; methyldymron; metabenzuron; methobenzuron; metobromuron; metolachlor; metosulam (XRD 511); metoxuron; metribuzin; metsulfuron-methyl; MH; molinate; monalide; monolinuron; monuron; monocarbamide dihydrogensulfate; MT 128, d.h. 6-Chlor-N-(3-chlor-2-propenyl)-5-methyl-N-phenyl-3-pyridazinamin; MT 5950, d.h. N-[3-Chlor-4-(1-methylethyl)-phenyl]-2-methylpentanamid; naproanilide; napropamide; naptalam; NC 310, d.h. 4-(2,4-dichlorbenzoyl)-1-methyl-5-benzyloxypyrazol; neburon; nicosulfuron; nipyracllophen; nitralin; nitrofen; nitroflurifen; norflurazon; orbencarb; oryzalin; oxadiargyl (RP-020630); oxadiazon; oxyfluorfen; paraquat; pebulate; pendimethalin; perfludone; phenisopham; phenmedipham; picloram; piperophos; piributicarb; pirifenop-butyl; pretilachlor; primisulfuron-methyl; procyzazine; prodiamine; profluralin; proglinazine-ethyl; prometon; prometryn; propachlor; propanil; propaquizafop und dessen Ester; propazine; propham; propisochlor; propyzamide; prosulfalin; prosulfocarb; prosulfuron (CGA-152005); prynachlor; pyrazolate; pyrazon; pyrazosulfuron-ethyl; pyrazoxyfen; pyridate; pyriithiobac (KIH-2031); pyroxofop und dessen Ester (z.B. Propargylester); quinclozac; quinmerac; quinofof und dessen Esterderivate, quizalofop und quizalofop-P und deren Esterderivate z.B. quizalofop-ethyl; quizalofop-P-terfuryl und -ethyl; renriduron; rimsulfuron (DPX-E

- 9636); S 275, d.h. 2-[4-Chlor-2-fluor-5-(2-propynyloxy)-phenyl]-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazol; secbumeton; sethoxymid; siduron; simazine; simetryn; SN 106279, d.h. 2-[[7-[2-Chlor-4-(trifluor-methyl)-phenoxy]-2-naphthalenyl]-oxy]-propansäure und -methylester; sulfentrazon (FMC-97285, F-6285); sulfazuron; sulfometuron-methyl;
- 5 sulfosate (ICI-A0224); TCA; tebutam (GCP-5544); tebuthiuron; terbacil; terbutacar; terbutachlor; terbumeton; terbuthylazine; terbutryn; TFH 450, d.h. N,N-Diethyl-3-[(2-ethyl-6-methylphenyl)-sulfonyl]-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamid; thenylchlor (NSK-850); thiazafuron; thiazopyr (Mon-13200); thidiazimin (SN-24085); thiobencarb; thifensulfuron-methyl; tiocarbamil; tralkoxydim; tri-allate; triasulfuron; triazofenamide;
- 10 tribenuron-methyl; triclopyr; tridiphane; trietazine; trifluralin; triflursulfuron und Ester (z.B. Methylester, DPX-66037); trimeturon; tsitodef; vernolate; WL 110547, d.h. 5-Phenoxy-1-[3-(trifluormethyl)-phenyl]-1H-tetrazol; UBH-509; D-489; LS 82-556; KPP-300; NC-324; NC-330; KH-218; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-8910; V-53482; PP-600; MBH-001; KIH-9201; ET-751; KIH-6127 und KIH-2023.

15

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser.

- 20 Staubbörmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids, u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der

- 25 Verbindungen der Formel (I). Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,001 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,005 und 5 kg/ha.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

30

A. Chemische Beispiele

- 1.1 Herstellung von (2-Chlor-3(5-methoxymethyl-isoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoyl)-cyclohexan-1,3-dion

27

Schritt 1: 2-Chlor-6-methylthiotoluol

200 g (1.24 mol) 2,6-Dichlortoluol wurden in 600 ml Hexamethylphosphorsäuretrimid gelöst und mit 130.41 g (1,86 mol) Natriumthiomethylat versetzt. Anschließend wurde für 3 h auf 100 °C erhitzt. Man ließ abkühlen, fügte 88.2 g (0.5 mol)

- 5 Jodmethan hinzu und ließ 0,5 h bei Raumtemperatur nachrühren. Anschließend wurde der Ansatz auf 3.5 l Wasser gegeben und mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer vollständig eingeeengt.

Ausbeute: 208.85 g (97 % der Theorie) als gelbes Öl

- 10 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 2.4 (s,3H), 2.42 (s,3H), 7.0-7.18 (m, 3H)

Schritt 2: 2-Chlor-3-methyl-4-methylthio-acetophenon

47.36 g (0.60 mol) Acetylchlorid in 200 ml 1,2-Dichlorethan wurden bei 15–20 °C zu einer Suspension von 90.79 g (0.68 Mol) Aluminiumchlorid in 200 ml 1,2-

- 15 Dichlorethan getropft. Anschließend wurde eine Lösung von 103.14 g (0.60 mol) 2-Chlor-6-methylthiotoluol in 400 ml 1,2-Dichlorethan zuge tropft. Man ließ über Nacht bei Raumtemperatur rühren und gab das Reaktionsgemisch auf eine Mischung von 1 l Eis und 300 ml konz. Salzsäure. Es wurde mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über MgSO_4
- 20 getrocknet und am Rotationsverdampfer vollständig eingeeengt. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 111.24 g (87 % der Theorie)

farblose Kristalle mit einem Festpunkt 45–46 °C

- 25 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 2.42 (s,3H), 2.5 (s,3H), 2.6 (s,3H), 7.05 (d,1H), 7.35 (d,1H)

Schritt 3: 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-acetophenon

223.48 g (1.04 mol) 2-Chlor-3-methyl-4-methylthio-acetophenon wurden in 1.8 l

- 30 Eisessig gelöst und mit 27.47 g (0.08 mol) Natriumwolframat versetzt. Anschließend ließ man unter Kühlung 203.83 g einer 30 %igen Wasserstoffperoxidlösung zutropfen und 1.5 d bei Raumtemperatur nachrühren. Es wurde mit 1.5 l Wasser verdünnt, der ausgefallenen Feststoff abgesaugt und mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 123.35 g (48 % der Theorie)

farblose Kristalle mit einem Festpunkt von 110-111 °C

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 2.62 (s,3H), 2.8 (s,3H), 3.12 (s,3H), 7.38 (d,1H),
8.08 (d,1H)

5

Schritt 4: 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-benzoesäure

60 g (0,24 mol) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-acetophenon wurden in 510 ml Dioxan gelöst und mit 870 g 13 %ige Natriumhypochloritlösung versetzt.

Anschließend wurde noch 1 h auf 80 °C erwärmt. Nachdem Abkühlen wurde die

10 untere Phase abgetrennt, mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Der ausgefallenen Feststoff wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 53.02 g (88 % der Theorie)

farblose Kristalle mit einem Festpunkt von 230-231 °C

$^1\text{H NMR}$ ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$): δ 2.75 (s,3H), 3.3 (s,3H), 7.75 (d,1H), 7.98 (d,1H)

15

Schritt 5: Methyl 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-benzoat

53.02 g (0.21 mol) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-benzoesäure wurden in 400 ml Methanol gelöst und bei Rückflußtemperatur 3 h mit HCl begast. Anschließend ließ man abkühlen und engte am Rotationsverdampfer vollständig ein.

20 Ausbeute: 54.93 g (98 % der Theorie)

farblose Kristalle mit einem Festpunkt von 107-108 °C

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 2.82 (s,3H), 3.15 (s,3H), 3.98 (s,3H), 7.65 (d,1H),
8.04 (d,1H)

25 Schritt 6: Methyl 3-brommethyl-2-chlor-4-methylsulfonyl-benzoat

44.14 g (0.17 mol) Methyl 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-benzoat wurden in 600 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst mit 29.91 g (0.17 mol) N-Bromsuccinimid und 0.41 g Dibenzoylperoxid versetzt. Anschließend ließ man unter Rückfluß kochen und mit einer 300 W Lampe belichten. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Filtrat

30 eingengt und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Die Lösung wurde mit n-Heptan versetzt, der ausgefallene Feststoff abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 38.82 g (67 % der Theorie)

farblose Kristalle mit einem Festpunkt von 74-75 °C

10
C

^1H NMR (CDCl_3): δ 3.35 (s, 3H), 4.00 (s, 3H), 5.3 (s, br, 2H), 7.8 (d, 1H), 8.15 (d, 1H)

Schritt 7: Methyl 2-chlor-3-formyl-4-methylsulfonyl-benzoat

- 5 89,2 g (0.26 mol) Methyl 2-chlor-3-bromomethyl-4-methylsulfonyl-benzoat werden in 500 ml Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur mit 52.0 g (0.444 mol) N-Methylmorpholin-N-oxid versetzt. Der Ansatz wird 18 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, einrotiert, in Dichlormethan aufgenommen und mehrfach mit Wasser gewaschen. Nach dem Einrotieren erhält man 57.3 g (80 % der Theorie) an
- 10 Methyl 2-chlor-3-formyl-4-methylsulfonyl-benzoat mit einem Festpunkt von 104-105°C.

Schritt 8: Methyl 2-chlor-3-hydroximinomethyl-4-methylsulfonylbenzoat

- 55.23 g (0.199 mol) Methyl 2-chlor-3-formyl-4-methylsulfonyl-benzoat werden in
- 15 400 ml Methanol/100 ml Wasser suspendiert und mit 15.27 g (0.219 mol) Hydroxylammoniumchlorid versetzt. Anschließend werden langsam 11.56 g (0.11 mol) Natriumcarbonat -gelöst in 100 ml Wasser - bei Raumtemperatur zuge tropft. Nach 4 Stunden Raumtemperatur wird das Methanol abrotiert, der Rückstand mit Wasser verdünnt und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Man erhält 56.05 g (96 % der
- 20 Theorie) an Methyl 2-chlor-3-hydroximinomethyl-4-methylsulfonyl-benzoat mit einem Festpunkt von 126-130°C.

Schritt 9: Methyl 2-chlor-3(5-methoxymethyl-isoxazol-3-yl)-4-methylsulfonylbenzoat

- 25 1.10 g (3.8 mmol) Methyl 2-chlor-3-hydroximinomethyl-4-methylsulfonyl-benzoat werden in 50 ml Dimethylformamid gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.50 g (3.8 mmol) N-Chlorsuccinimid versetzt. Nach 4 Stunden Rühren wird auf 0°C gekühlt, mit 0.53 g (7.5 mmol) Methylpropargylether und anschließend mit 0.38 g (3.8 mmol) Tiethylamin versetzt. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das
- 30 Reaktionsgemisch eingeengt, in Dichlormethan aufgenommen und mit Natriumbicarbonatlösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Einrotieren erhält man 1.24 g (90.7 % der Theorie) an Methyl 2-chlor-3(5-methoxymethyl-isoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoat als farbloses Öl

Schritt 10: 2-Chlor-3(5-methoxymethyl-isoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäure

1.23 g (3.4 mmol) Methyl 2-chlor-3(5-methoxymethyl-isoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoat werden in 30 ml Tetrahydrofuran/20 ml Wasser gelöst und mit 0.15 g (3.8 mmol) Natriumhydroxid versetzt. Nach 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch eingeeengt, mit 2n Salzsäure auf pH 2 gestellt und mit Dichlormethan extrahiert. Man erhält 1.05 g (94.8 % der Theorie) an 2-Chlor-3(5-methoxymethyl-isoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäure als gelbliches Öl.

10

Schritt 11: (3-Oxo-1-cyclohexenyl) 2-chlor-3(5-methoxymethylisoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoat

1.04 g (3.0 mmol) 2-Chlor-3(5-methoxymethyl-isoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäure werden zusammen mit 0.37 g (3.3 mmol) Cyclohexandion in 50 ml Dichlormethan vorgelegt und mit 0.68 g (3.3 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid versetzt. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat mit Wasser gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man 1.22 g (92 % der Theorie) an (3-Oxo-1-cyclohexenyl) 2-chlor-3(5-methoxymethylisoxazol-3-yl)-4-methylsulfonylbenzoat als gelbliches, teilkristallines Öl.

20

Schritt 12: (2-Chlor-3(5-methoxymethyl-isoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoyl)-cyclohexan-1,3-dion

1.2 g (2.7 mmol) (3-Oxo-1-cyclohexenyl) 2-chlor-3(5-methoxyisoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoat werden zusammen mit 0.5 g (4.9 mmol) Triethylamin in 50 ml Acetonitril gelöst und mit 4 Tropfen Acetoncyanhydrin versetzt. Nach 16 Stunden wird filtriert, das Filtrat wird eingedampft, in Wasser aufgenommen und mit 2n Salzsäure ein pH von 2 eingestellt. Nach dem Absaugen erhält man 1.2 g (100 % der Theorie) an (2-Chlor-3(5-methoxymethyl-isoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoyl)-cyclohexan-1,3-dion mit einem Festpunkt von 39-40 °C.

30

1.2 Herstellung von 2-(2-Chlor-3(5-benzyl-isoxazolin-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoyl)-cyclohexan-1,3-dion

Schritt 1: Methyl 2-chlor-3(5-benzyl-isoxazolin-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoat

0.80 g (2.7 mmol) Methyl 2-chlor-3-hydroximinomethyl-4-methylsulfonyl-benzoat werden mit 0.38 g (2.9 mmol) N-Chlorsuccinimid in 20 ml Dimethylformamid gelöst. Nach 4 Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden bei 0°C 0.49 g (2.9 mmol) Allylbenzol und anschließend 0.29 g (2.9 mmol) Triethylamin zugetropft. Nach 16

5 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch einrotiert, der Rückstand wird in Dichlormethan gelöst und mit Natriumbicarbonatlösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und dem Verdampfen des Lösungsmittels erhält man 1.1 g (100 % der Theorie) an Methyl 2-chlor-3(5-benzyl-isoxazolin-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoat als farbloses Öl.

10

Schritt 2: 2-Chlor-3(5-benzyl-isoxazolin-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäure
1.02 g (2.5 mmol) Methyl 2-chlor-3(5-benzyl-isoxazolin-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoat werden in 20 ml Methanol gelöst und mit 0.15 g (3.7 mmol) Natriumhydroxid - gelöst in 10 ml Wasser - bei Raumtemperatur vereinigt. Nach 16 Stunden wird das

15 Methanol destillativ entfernt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und nach dem Ansäuern auf pH 2 mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Einrotieren erhält man 0.85 g (87 % der Theorie) an 2-Chlor-3(5-benzyl-isoxazolin-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäure als gelbliches Harz.

20 Schritt 3: (3-Oxo-1-cyclohexenyl)-2-chlor-3(5-benzyl-isoxazolin-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoat
0.83 g (2.1 mmol) 2-Chlor-3(5-benzyl-isoxazolin-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäure werden in 20 ml Dichlormethan mit 0.26 g (2.3 mmol) Cyclohexandion vereinigt, anschließend werden bei Raumtemperatur 0.48 g (0.23 mmol) Dicyclohexylcarbo-

25 diimid - gelöst in 10 ml Dichlormethan - zugetropft. Nach 16 Stunden wird das Reaktionsgemisch filtriert, das Filtrat mit Natriumbicarbonatlösung und mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat einrotiert. Man erhält 0.94 g (92 % der Theorie) an (3-Oxo-1-cyclohexenyl)-2-chlor-3(5-benzyl-isoxazolin-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoat mit einem Festpunkt von 62-64°C.

30

Schritt 4: 2-Chlor-3(5-benzyl-isoxazolin-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoyl-cyclohexan-1,3-dion
0.93 g (1.9 mmol) (3-Oxo-1-cyclohexenyl)-2-chlor-3(5-benzyl-isoxazolin-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoat werden zusammen mit 0.35 g (3.4 mmol) Triethylamin in 20

ml Acetonitril gelöst und mit 4 Tropfen Acetoncyanhydrin versetzt. Nach 16 Stunden wird das Reaktionsgemisch filtriert, das Filtrat einrotiert und nach dem Aufnehmen in Wasser mit 2n Salzsäure ein pH von 2 eingestellt. Nach Absaugen und Trocknen erhält man 0.93 g (100 % der Theorie an 2-Chlor-3(5-benzyl-isoxazolin-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoyl-cyclohexan-1,3-dion mit einem Festpunkt von 72-76 °C.

Die in nachfolgenden Tabellen aufgeführten Beispiele wurden analog oben genannten Methoden hergestellt beziehungsweise sind analog oben genannten Methoden erhältlich.

10

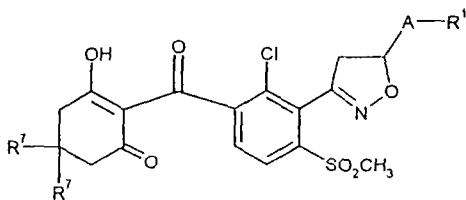
Die verwendeten Abkürzungen bedeuten:

Me = Methyl	Bu = Butyl	Et = Ethyl
Ph = Phenyl	Pr = Propyl	Py = Pyridyl
c = cyclo	i = iso	t = tertiär
Fp. = Festpunkt		

Tabelle 1: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin die Substituenten und Symbole folgende Bedeutungen haben:

15

$R^2 = \text{Cl}$	$R^3 = \text{SO}_2\text{Me}$	$R^4 = \text{H}$	$R^5 = \text{H}$
$R^6 = \text{OH}$	$R^a = \text{H}$	$R^b = \text{H}$	$R^c = \text{H}$
$Y = \text{CH}_2$	$Z = \text{CH}_2$	$v = 1$	$w = 2$



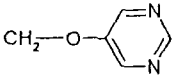
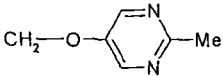
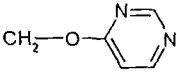
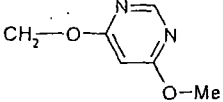
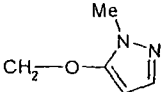
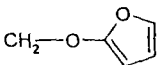
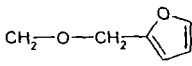
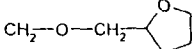
(I)

Nr.	A-R ¹	R ⁷	Physikalische Daten
1.3	CH ₂ -OMe	H	Fp. 30-34° C
1.4	CH ₂ -OEt	H	Harz

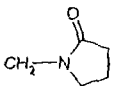
17

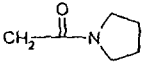
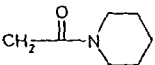
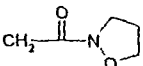
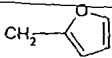
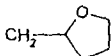
Nr.	A-R ¹	R ⁷	Physikalische Daten
1.5	CH ₂ -OPr	H	Harz
1.6	CH ₂ -OBu	H	Harz
1.7	CH ₂ -O(CH ₂) ₅ CH ₃	H	Öl
1.8	CH ₂ -O-c-Pr	H	
1.9	CH ₂ -OCH ₂ -c-Pr	H	Fp. 42-43° C
1.10	CH ₂ -O-c-Bu	H	
1.11	CH ₂ -O-c-Pentyl	H	Harz
1.12	CH ₂ -O-c-Hexyl	H	Öl
1.13	CH ₂ -O- 	H	
1.14	CH ₂ -O- 	H	
1.15	CH ₂ -OCH=CH ₂	H	
1.16	CH ₂ -OCH ₂ CH=CH ₂	H	Fp. 60-62° C
1.17	CH ₂ -OCH ₂ CH=CHCH ₃	H	
1.18	CH ₂ -OCH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	H	
1.19	CH ₂ -OCH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	Me	
1.20	CH ₂ -OCH ₂ CH-i-Pr	H	
1.21	CH ₂ -OCH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	H	
1.22	CH ₂ -OCH ₂ -c-Pentyl	H	Öl
1.23	CH ₂ -OCH ₂ -c-Hexyl	H	
1.24	CH ₂ -OCH ₂ C≡CH	H	
1.25	CH ₂ -OCH ₂ C≡CCH ₃	H	
1.26	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OMe	H	
1.27	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OEt	H	

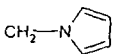
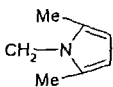
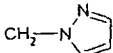
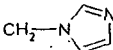
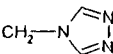
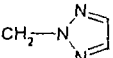
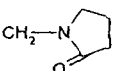
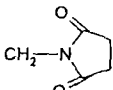
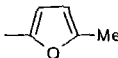
Nr.	A-R ¹	R ⁷	Physikalische Daten
1.28	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OPr	H	
1.29	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ O-i-Pr	H	
1.30	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	H	
1.31	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ SMe	H	
1.32	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	H	Harz
1.33	CH ₂ -OCH ₂ CHF ₂	H	
1.34	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ F	H	
1.35	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ Cl	H	
1.36	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ Br	H	
1.37	CH ₂ -OCH ₂ CCl ₃	H	
1.38	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ CH ₂ F	H	
1.39	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	H	
1.40	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ CH ₂ Br	Me	
1.41	CH ₂ -O(CH ₂) ₃ CF ₃	H	
1.42	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ CF ₃	H	
1.43	CH ₂ -OPh	Me	Fp. 68-69° C
1.44	CH ₂ -O-(4-Me-Ph)	H	
1.45	CH ₂ -O-(3-CF ₃ -Ph)	H	
1.46	CH ₂ -O-(2-F-Ph)	H	
1.47	CH ₂ -O-(3-F-Ph)	Me	
1.48	CH ₂ -O-(4-F-Ph)	H	
1.49	CH ₂ -O-(4-NO ₂ -Ph)	H	
1.50	CH ₂ -O-(2-Pyridyl)	H	
1.51	CH ₂ -O-(3-Pyridyl)	H	
1.52	CH ₂ -O-(4-Pyridyl)	H	

Nr.	A-R ¹	R ⁷	Physikalische Daten
1.53		H	
1.54		Me	
1.55		H	
1.56		H	
1.57		H	
1.58		Me	
1.59		H	
1.60		H	Fp. 52-56° C
1.61	CH ₂ -O-(2-Py)	H	
1.62	CH ₂ -O-(3-Py)	H	
1.63	CH ₂ -O-(4-Py)	H	
1.64	CH ₂ -OEt	Me	
1.65	CH ₂ -OMe	Me	
1.66	CH ₂ -OPr	Me	
1.67	CH ₂ -OPh	Me	
1.68	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	Me	

Nr.	A-R ¹	R ⁷	Physikalische Daten
1.69	CH ₂ -SMe	H	Fp. 48-49° C
1.70	CH ₂ -SEt	H	
1.71	CH ₂ -SPr	H	
1.72	CH ₂ -SCH ₂ CH=CH ₂	H	
1.73	CH ₂ -SPh	H	
1.74	CH ₂ -SO ₂ Me	H	
1.75	CH ₂ -SOMe	H	
1.76	CH ₂ -SO ₂ Et	H	
1.77	CH ₂ -S-c-Pentyl	H	
1.78	CH ₂ -SCH ₂ CF ₃	H	
1.79	CH ₂ -NH-CHO	H	Fp. 88-89° C
1.80	CH ₂ -NH-CO-Me	H	
1.81	CH ₂ -NH-CO-i-Pr	H	
1.82	CH ₂ -NH-CO-C(=O)- 	H	Harz
1.83	CH ₂ -NH-CO-C(=O)- 	H	
1.84	CH ₂ -NH-CO-(2-Py)	H	
1.85	CH ₂ -NH-CO-(3-Py)	H	
1.86	CH ₂ -NH-CO-C(=O)- 	H	
1.87	CH ₂ -NH-CO-CF ₃	H	
1.88	CH ₂ -NH-CO-CH ₂ Cl	H	
1.89	CH ₂ -NH-CO-CH ₂ OMe	H	
1.90	CH ₂ -N(Me)-CHO	H	

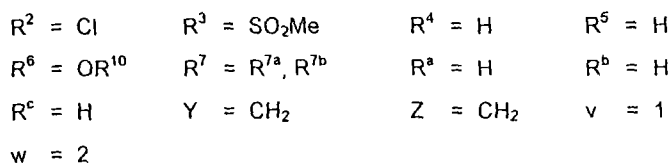
Nr.	A-R ¹	R ⁷	Physikalische Daten
1.91	CH ₂ -N(Me)-CO-Me	H	
1.92		H	
1.93	CH ₂ -N(Et)-CHO	H	
1.94	CH ₂ -NH-SO ₂ Me	H	Fp. 122-124° C
1.95	CH ₂ -NH-SO ₂ Et	H	
1.96	CH ₂ -NH-SO ₂ Pr	H	
1.97	CH ₂ -NH-SO ₂ CH ₂ Cl	H	
1.98	CH ₂ -NH-SO ₂ CH ₂ CN	H	
1.99	CH ₂ -NH-SO ₂ -c-Pr	H	
1.100	CH ₂ -NH-SO ₂ -c-Pentyl	H	
1.101	CH ₂ -NH-SO ₂ Ph	H	
1.102	CH ₂ -NH-SO ₂ -(4-Me-Ph)	H	
1.103	CH ₂ -NH-SO ₂ CF ₃	H	
1.104	CH ₂ -NH-SO ₂ CHCl ₂	H	
1.105	CH ₂ -NH-CO-c-Pr	H	
1.106	CH ₂ -NH-CO-c-Bu	H	
1.107	CH ₂ -NH-CO-c-Pentyl	H	
1.108	CH ₂ -NH-CO-Ph	H	
1.109	CH ₂ -NH-CO-(2-Cl-Ph)	H	
1.110	CH ₂ -N(Me)-CO-Ph	H	
1.111	CH ₂ -CO ₂ H	H	
1.112	CH ₂ -CO ₂ Me	H	
1.113	CH ₂ -CO ₂ Et	H	
1.114	CH ₂ -CO ₂ -i-Pr	H	

Nr.	A-R ^I	R ^I	Physikalische Daten
1.115	CH ₂ -CO ₂ -t-Bu	H	
1.116	CH ₂ -CONH ₂	H	Fp. 122-124° C
1.117	CH ₂ -CO ₂ NHMe	H	
1.118	CH ₂ -CO ₂ N(Me) ₂	H	
1.119	CH ₂ -CO ₂ N(Et) ₂	H	
1.120		H	
1.121		H	
1.122	CH ₂ -CO-NH-OMe	H	
1.123	CH ₂ -CO-NH-OEt	H	
1.124	CH ₂ -CO-N(Me)-OMe	H	
1.125		H	
1.126	CH ₂ -CO-NH-OCH ₂ CH=CH ₂	H	
1.127	CH ₂ -CN	H	Harz
1.128	(CH ₂) ₂ -CN	H	
1.129	(CH ₂) ₃ -CN	H	
1.130	CH ₂ -(2-Py)	H	
1.131	CH ₂ -(3-Py)	H	
1.132	CH ₂ -(4-Py)	H	
1.133		H	
1.134		H	

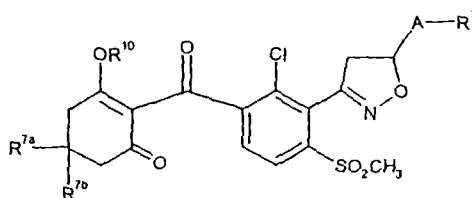
Nr.	A-R ¹	R ⁷	Physikalische Daten
1.135		H	
1.136		H	
1.137		H	
1.138		H	
1.139		H	
1.140		H	
1.141		H	
1.142		H	
1.143	2-Pyridyl	H	Harz
1.144	3-Pyridyl	H	
1.145	4-Pyridyl	H	
1.146	2-Furyl	H	
1.147	2-Tetrahydrofuranyl	H	
1.148		H	
1.149		H	

Nr.	A-R ¹	R ⁷	Physikalische Daten
1.150		H	
1.151		H	
1.152		H	
1.153		H	
1.154		H	

Tabelle 2: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin die Substituenten und Symbole folgende Bedeutungen haben:



5

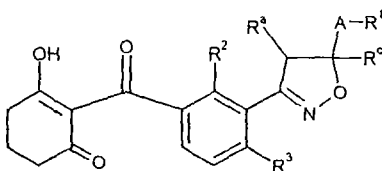
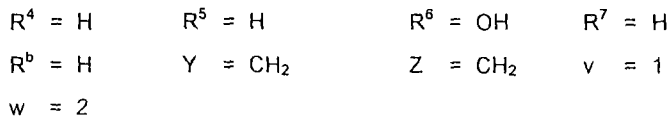


(I)

Nr.	A-R ¹	R ¹⁰	R ^{7a}	R ^{7b}	Physikalische Daten
2.1	CH ₂ -OMe	CO-Ph	H	H	Fp. 30-34° C

Nr.	A-R ¹	R ¹⁰	R ^{7a}	R ^{7b}	Physikalische Daten
2.2	CH ₂ -OEt	CO-Ph	H	H	
2.3	CH ₂ -OMe	CO-Ph	H	Me	Harz
2.4	CH ₂ -OPr	CO-Ph	Me	Me	
2.5	CH ₂ -O- 	SO ₂ Me	H	H	
2.6	CH ₂ -O- 	SO ₂ Et	H	H	
2.7	CH ₂ -OMe	SO ₂ Ph	H	H	
2.8	CH ₂ -OCH ₂ CH=CH ₂	SO ₂ Ph	H	H	
2.9	CH ₂ -OCH ₂ C≡CCH ₃	SO ₂ Ph	H	H	
2.10	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	SO ₂ Ph	H	H	Harz
2.11	CH ₂ -OEt	SO ₂ (4-Me-Ph)	H	H	
2.12	CH ₂ -O-c-Pr	SO ₂ (4-Me-Ph)	H	H	
2.13	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OMe	SO ₂ (4-Me-Ph)	H	H	
2.14	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	SO ₂ (CH ₂) ₂ Me	H	H	
2.15	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	SO ₂ (CH ₂) ₃ Me	H	H	
2.16	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ Cl	SO ₂ Ph	H	H	
2.17	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ Br	SO ₂ Ph	H	H	
2.18	CH ₂ -OPh	SO ₂ Ph	H	H	
2.19	CH ₂ -OPh	SO ₂ Ph	Me	Me	
2.20	CH ₂ -OPh	SO ₂ Ph	Me	H	
2.21	CH ₂ -O-(4-F-Ph)	SO ₂ Ph	Me	H	
2.22	CH ₂ -S-Ph	SO ₂ Ph	H	H	

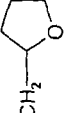
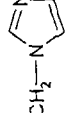
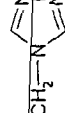
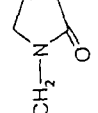
Tabelle 3: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin die Substituenten und Symbole folgende Bedeutungen haben:



(I)

Nr.	A-R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁶	Physikalische Daten
3.1	CH ₂ -OMe	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Fp. 122-124° C
3.2	CH ₂ -OMe	Br	SO ₂ Me	H	H	
3.3	CH ₂ -OMe	Cl	Cl	H	H	
3.4	CH ₂ -OMe	Br	Br	H	Me	
3.5	CH ₂ -OMe	I	SO ₂ Me	H	H	Harz
3.6	CH ₂ -OMe	NO ₂	SO ₂ Me	H	H	Fp. 148° C
3.7	CH ₂ -OMe	Me	SO ₂ Me	H	H	
3.8	CH ₂ -OMe	Me	Br	H	H	
3.9	CH ₂ -OMe	Cl	SO ₂ Me	Me	H	
3.10	CH ₂ -OMe	Cl	SO ₂ Me	Me	Me	
3.11	CH ₂ -OEt	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Fp. 80-83° C
3.12	CH ₂ -OEt	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 124° C
3.13	CH ₂ -OEt	NO ₂	SO ₂ Et	H	H	

Nr.	A-R ¹	R ²	R ³	R ^a	R ^c	Physikalische Daten
3.14	CH ₂ -OEt	Cl	SO ₂ Et	H	Me	Fp. 88-92° C
3.15	CH ₂ -OEt	Br	Br	H	H	
3.16	CH ₂ -OEt	NO ₂	SO ₂ Et	H	Me	
3.17	CH ₂ -OPr	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 60-63° C
3.18	CH ₂ -OPr	Cl	SO ₂ Et	H	Me	
3.19	CH ₂ -OPr	Cl	SO ₂ Me	H	H	Fp. 87-89° C
3.20	CH ₂ -OBu	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.21	CH ₂ -OBu	NO ₂	SO ₂ Me	H	Me	
3.22	CH ₂ -OBu	NO ₂	SO ₂ Me	H	H	
3.23	CH ₂ -O-i-Pr	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.24	CH ₂ -O-c-Pentyl	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.25	CH ₂ -OCH ₂ CH=CH ₂	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 46° C
3.26	CH ₂ -OCH ₂ C≡CH	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.27	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OMe	Cl	SO ₂ Me	Me	Me	
3.28	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Harz
3.29	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ F	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.30	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OMe	Cl	SO ₂ Et	H	H	
3.31	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OMe	Cl	SO ₂ Pr	H	H	
3.32	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	Cl	SO ₂ Et	H	H	
3.33	CH ₂ -SMe	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 80-82° C
3.34	CH ₂ -SPr	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.35	CH ₂ -NH-CHO	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.36	CH ₂ -NH-CHO	Cl	SO ₂ Me	Me	H	
3.37	CH ₂ -NH-CO-CF ₃	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.38	CH ₂ -NH-SO ₂ Me	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 125-126° C

Nr.	A-R ¹	R ²	R ³	R ^a	R ^c	Physikalische Daten
3.39	CH ₂ -N(Me)-SO ₂ Me	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.40	CH ₂ -NH-CO-c-Pr	Cl	SO ₂ Et	H	H	
3.41	CH ₂ -CO ₂ Me	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.42	CH ₂ -CO ₂ Et	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.43	CH ₂ -CONH ₂	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.44	CH ₂ -CONH ₂	Cl	SO ₂ Et	H	H	
3.45	CH ₂ -CONH ₂	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.46	CH ₂ -CN	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Fp. 138-142° C
3.47	CH ₂ -CN	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 114° C
3.48	CH ₂ -CN	Cl	SO ₂ Et	H	Me	Fp. 102-104° C
3.49	CH ₂ -CN	Cl	SO ₂ Pr	H	H	
3.50	CH ₂ -CN	NO ₂	SO ₂ Me	H	H	
3.51	CH ₂ -CN	NO ₂	SO ₂ Et	H	H	
3.52	CH ₂ -CN	NO ₂	SO ₂ Pr	H	H	
3.53	CH ₂ -CN	NO ₂	SO ₂ Bu	H	H	
3.54	CH ₂ -CN	NO ₂	SO ₂ Me	Me	Me	
3.55		NO ₂	SO ₂ Me	H	H	
3.56		NO ₂	SO ₂ Me	H	H	Harz
3.57		NO ₂	SO ₂ Me	H	H	
3.58		Br	Br	H	H	

Nr.	A-R ¹	R ²	R ³	R ^a	R ^c	Physikalische Daten
3.59	2-Pyridyl	Br	Br	H	H	
3.60	2-Pyridyl	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 124-126° C
3.61	3-Pyridyl	Cl	SO ₂ Et	H	H	
3.62		Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 164-166° C
3.63		Cl	SO ₂ Et	H	Me	
3.64	2-Tetrahydrofuranyl	Cl	SO ₂ Et	H	H	
3.65	2-Tetrahydrofuranyl	Cl	SO ₂ Et	H	Me	

5

B. Formulierungsbeispiele**1. Stäubemittel**

- 10 Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

2. Dispergierbares Pulver

- 15 Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man ~~25 Gewichtsteile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I)~~, 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stößmühle mahlt.

20

3. Dispersionskonzentrat

Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), 6 Gew.-Teile Alkylphenolpolyglykolether (®Triton X 207), 3 Gew.-Teile

- 5 Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gew.-Teile paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

4. Emulgierbares Konzentrat

- 10 Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.

5. Wasserdispergierbares Granulat

- 15 Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten, indem man 75 Gew.-Teile einer Verbindung der allgemeinen Formel(I),

10 " ligninsulfonsaures Calcium,

5 " Natriumlaurylsulfat,

3 " Polyvinylalkohol und

- 20 7 " Kaolin

mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man

- 25 25 Gew.-Teile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I),

5 " 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,

2 " oleoymethyltaurinsaures Natrium,

1 " Polyvinylalkohol,

17 " Calciumcarbonat und

- 30 50 " Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

C. Biologische Beispiele

1. Herbizide Wirkung im Voraufbau

- Samen von mono- und dikotylen Schadpflanzen werden in Papptöpfen in sandiger
- 5 Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von benetzbaren Pulvern oder Emulsionskonzentraten formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen werden dann als wäßrige Suspension bzw. Emulsion mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha in einer Dosierung von umgerechnet 1 kg
- 10 Aktivsubstanz oder weniger pro Hektar auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert. Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Schadpflanzen gehalten. Die optische Bonitur der Pflanzen- bzw. Auflaufschäden erfolgt nach dem Auflaufen der
- Versuchspflanzen nach einer Versuchszeit von 3 bis 4 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Dabei zeigen beispielsweise die Verbindungen der
- 15 Beispiele Nr. 1.3, 1.4, 1.22, 1.43, 1.77, 1.92 und 1.125 eine mindestens 80%ige Wirkung gegen *Stellaria media*, *Lolium multiflorum* und *Amaranthus retroflexus*. Die Verbindungen der Beispiele Nr. 1.4, 1.9, 1.12 und 1.32 zeigen eine mindestens 90%ige Wirkung gegen *Amaranthus retroflexus*, *Stellaria media* und *Setaria viridis*. Die Verbindungen der Beispiele Nr. 3.1, 3.11, 3.17, 3.38, 3.46 und 3.47 zeigen eine
- 20 100%ige Wirkung gegen *Amaranthus retroflexus* und *Sinapis arvensis*.

2. Herbizide Wirkung im Nachaufbau

- Samen von mono- und dikotylen Schadpflanzen werden in Papptöpfen in sandigem
- 25 Lehm Boden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Zwei bis drei Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Dreiblattstudium behandelt. Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen
-
- werden in einer Dosierung von umgerechnet 1 kg Aktivsubstanz oder weniger pro Hektar mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha auf die
- 30 grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach 3 bis 4 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Verbindungen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen auch im Nachaufbau eine sehr gute herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und

dikotylen Schädelpflanzen auf. Beispielsweise zeigen die Verbindungen der Beispiele Nr. 1.4, 1.12, 1.32 und 1.43 eine mindestens 80%ige Wirkung gegen *Sinapis arvensis* und *Amaranthus retroflexus*. Die Verbindungen der Beispiele Nr. 2.3 und 2.10 zeigen eine mindestens 80%ige Wirkung gegen *Stellaria media* und

- 5 *Amaranthus retroflexus*. Die Verbindungen der Beispiele Nr. 3.1, 3.4, 3.11, 3.46 und 3.48 zeigen eine mindestens 90%ige Wirkung gegen *Sinapis arvensis* und *Stellaria media*.

3. Wirkung auf Schädelpflanzen in Reis

- 10 Typische Schädelpflanzen in Reiskulturen werden im Gewächshaus unter Paddyreis-Bedingungen (Anstauhöhe des Wassers: 2 – 3 cm) angezogen. Nach der Behandlung mit den formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Dosierung von umgerechnet 1 kg Aktivsubstanz oder weniger pro Hektar werden die Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen
- 15 aufgestellt und während der gesamten Versuchszeit so gehalten. Etwa drei Wochen nach der Applikation erfolgt die Auswertung mittels optischer Bonitur der Pflanzenschäden im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen sehr gute herbizide Wirkung gegen Schädelpflanzen auf. Dabei zeigen beispielsweise die Verbindungen der Beispiele Nr. 3.4, 3.6, 3.17, 3.18, 3.47
- 20 und 3.48 eine mindestens 80%ige Wirkung gegen *Cyperus iria* und *Echinochloa crus-galli*.

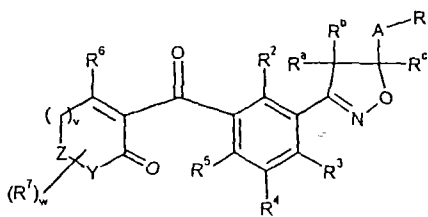
4. Kulturpflanzenverträglichkeit

- In weiteren Versuchen im Gewächshaus werden Samen einer größeren Anzahl von
- 25 Kulturpflanzen und mono- und dikotylen Schädelpflanzen in sandigem Lehmboden ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Ein Teil der Töpfe wird sofort wie unter Punkt 1 beschrieben behandelt, die übrigen im Gewächshaus aufgestellt, bis die Pflanzen zwei bis drei echte Blätter entwickelt haben und dann wie unter Punkt 2 beschrieben mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) in unterschiedlichen
-
- 30 Dosierungen besprüht. Vier bis fünf Wochen nach der Applikation und Standzeit im Gewächshaus wird mittels optischer Bonitur festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen dikotyle Kulturen wie z.B. Soja und Zuckerrüben im Vor- und Nachaufbauverfahren in der Regel selbst bei hohen Wirkstoffdosierungen ungeschädigt oder nahezu ungeschädigt lassen. Einige Substanzen schonen darüber hinaus auch

Gramineen-Kulturen wie z.B. Gerste, Weizen und Reis. Die Verbindungen der Formel (I) zeigen teilweise eine hohe Selektivität und eignen sich deshalb zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Kulturen.

1. Isoxazolyl- und IsoxazolinyI-substituierte Benzoylcyclohexandione der allgemeinen Formel (I),

5



(I)

worin

10 A eine gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffkette enthaltend ein bis acht Kohlenstoffatome als Kettenglieder, die gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und Hydroxy substituiert ist und die gegebenenfalls durch eine oder zwei divalente Einheiten aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Carbonyl unterbrochen ist;

15 R¹ OR¹¹, SR¹¹, SOR¹¹, SO₂R¹¹, CO₂R⁸, CONR⁸R⁹, N(R⁸)COR⁹, N(R⁸)SO₂R⁹, N(R⁸)-CO-X, P(O)R⁸R⁹, Cyano, Nitro, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Heteroaryl, Heteroaryloxy, Heterocyclyl oder Heterocycliloxy, wobei die neun letztgenannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sind, oder

20 A und R¹ bilden gemeinsam einen Rest der Gruppe Heteroaryl und Heterocyclyl, wobei diese beiden genannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sind;

25 R⁸, R⁹, R¹⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₉-Alkyl, OR¹¹, SR¹¹, SOR¹¹, SO₂R¹¹, CONH₂, CONR⁸R⁹, Cyano, Nitro, Halogen oder die Gruppe A-R¹, oder

R^a und R^c bilden gemeinsam eine Bindung, oder

R^b bildet mit $A-R^1$ und den sie bindenden Kohlenstoffatomen zusammen einen drei- bis neungliedrigen gesättigten, teilgesättigten oder vollständig ungesättigten Ring, der gegebenenfalls ein bis drei Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthält und der gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist.

- R^2 , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heteroaryl, Heteroarylalkyl, Heterocyclyl, Heterocyclylalkyl, Hydroxy, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Heteroaryloxy, Heterocyclioxy, Alkylthio, Arylthio, Heteroarylthio, Heterocyclylthio, Heterocyclylalkylthio, Amino, Mono- oder Dialkylamino, Mono- oder Diarylamino, N-Alkyl-N-arylamino, Cycloalkylamino, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Aminosulfonyl, Mono- oder Dialkylaminosulfonyl, Mono- oder Diarylaminosulfonyl, N-Alkyl-N-arylaminosulfonyl, N-Alkyl-N-heteroarylaminosulfonyl, Alkylsulfonylamino, Cycloalkylsulfonylamino, Arylsulfonylamino, Heteroarylsulfonylamino, Cycloalkylsulfonyl-N-alkyl-amino, Arylsulfonyl-N-alkyl-amino, Heteroaryl-sulfonyl-N-alkyl-amino, Heterocyclylsulfonyl-N-alkyl-amino, Alkylcarbonyl, Cycloalkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Arylalkylcarbonyl, Heteroarylcarbonyl, Heterocyclylcarbonyl, Carboxyl, Alkoxy carbonyl, Aryloxy carbonyl, Arylalkoxy carbonyl, Alkylcarbonyloxy, Arylcarbonyloxy, Arylalkylcarbonyloxy, Aminocarbonyl, Mono- oder Dialkylaminocarbonyl, N-Alkyl-N-arylamino carbonyl, N-Alkyl-N-heteroarylaminocarbonyl, N-Alkyl-N-arylamino carbonyloxy, Aminocarbonylamino, Mono- oder Dialkylaminocarbonylamino, Mono- oder Diarylamino carbonylamino, Mono- oder Diheteroarylaminocarbonylamino, N-Alkyl-N-arylamino carbonyl-amino, Mono- oder Dialkylcarbonylamino, Mono- oder Diarylcarbonylamino, Alkylcarbonyl-N-arylamino, Arylcarbonyl-N-alkyl-amino, Alkoxy carbonyloxy, Cycloalkoxy carbonyloxy, Aryloxy carbonyloxy, Arylalkoxy carbonyloxy, Alkoxy carbonylamino, Cycloalkoxy carbonylamino, Aryloxy carbonylamino, Alkoxy carbonyl-N-alkyl-amino, Formyl, Halogen, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Halogenalkinyloxy, Halogenalkylthio, Halogenalkenylthio, Halogenalkinylthio, Halogenalkylamino, Halogenalkenylamino, Halogenalkinylamino, Halogenalkylsulfonyl,

- Halogenalkylsulfonfyl, Halogenalkinylsulfonfyl, Halogenalkylsulfinyl,
 Halogenalkenylsulfinyl, Halogenalkinylsulfinyl, Halogenalkylcarbonyl,
 Halogenalkenylcarbonyl, Halogenalkinylcarbonyl, Halogenalkoxycarbonyl,
 Halogenalkenylloxycarbonyl, Halogenalkinylloxycarbonyl,
- 5 Halogenalkylaminocarbonyl, Halogenalkenylaminocarbonyl,
 Halogenalkinylaminocarbonyl, Halogenalkoxycarbonylamino,
 Halogenalkylaminocarbonylamino, Cyano, Nitro, Arylalkoxyalkoxy oder
 Alkoxyalkoxyalkoxy;
- 10 R^6 OR^{10} , Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenylthio, Halogenalkenylthio, Alkinylthio,
 Halogenalkinylthio, Alkylsulfinyl, Halogenalkylsulfinyl, Alkenylsulfinyl,
 Halogenalkenylsulfinyl, Alkinylsulfinyl, Halogenalkinylsulfinyl, Alkylsulfonfyl,
 Halogenalkylsulfonfyl, Alkenylsulfonfyl, Halogenalkenylsulfonfyl, Alkinylsulfonfyl,
 Halogenalkinylsulfonfyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, Cyano, Cyanato,
- 15 Thiocyanato oder Halogen;
- R^7 Wasserstoff, Tetrahydropyran-3, Tetrahydropyran-4,
 Tetrahydrothiopyran-3, Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylcarbonyl,
 Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Phenyl, wobei die acht letztgenannten Gruppen
- 20 gegebenenfalls durch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der
 Gruppe Halogen, Alkylthio und Alkyloxy substituiert sind, oder
 zwei an einem gemeinsamen Kohlenstoffatom gebundene Reste R^7 bilden eine
 Kette aus der Gruppe OCH_2CH_2O , $OCH_2CH_2CH_2O$, SCH_2CH_2S und
 $SCH_2CH_2CH_2S$, wobei diese gegebenenfalls durch ein bis vier Methylgruppen
- 25 substituiert ist, oder
 zwei an direkt benachbarten Kohlenstoffatomen gebundene Reste R^7 bilden eine
 Bindung oder bilden mit dem sie tragenden Kohlenstoffatomen einen gegebenenfalls
 durch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen,
 Alkyl Alkylthio und Alkoxy substituierten 3- bis 6-gliedrigen Ring;
- 30 R^8 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkyloxy, Alkoxy, Alkenyl,
 Alkenyloxy, Alkinyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Cyanoalkyl, Halogenalkenyl,
 Halogenalkinyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes
 Arylalkyl, oder

R^8 und R^9 bilden gemeinsam mit dem sie bindenden Atom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten, teilweise oder vollständig ungesättigten Ring, der gegebenenfalls ein oder zwei weitere Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff und Stickstoff enthält und der gegebenenfalls durch ein bis drei Reste aus der Gruppe

5 Halogen, Alkyl und Oxo substituiert ist;

R^{10} Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Benzoyl oder Phenylsulfonyl, wobei die beiden letztgenannten
10 Gruppen gegebenenfalls durch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Halogen, Cyano und Nitro substituiert sind;

R^{11} R^{10} , Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Cycloalkylalkyl;

15

X einen Rest aus der Gruppe Heteroaryl oder Heterocyclyl;

Y eine divalente Einheit aus der Gruppe O, S, N-H, N-Alkyl, CHR^7 und $C(R^7)_2$;

20 Z eine divalente Einheit aus der Gruppe O, S, SO, SO_2 , N-H, N-Alkyl, CHR^7 und $C(R^7)_2$;

v 0 oder 1;

25 w 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten,

mit der Maßgabe, daß mindestens zwei Reste von R^2 , R^3 , R^4 und R^5 Wasserstoff bedeuten.

30

2. Benzoylcyclohexandione nach Anspruch 1, worin

A eine gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffkette enthaltend ein bis sechs Kohlenstoffatome als Kettenglieder, die gegebenenfalls

durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und Hydroxy substituiert ist und die gegebenenfalls durch eine divalente Einheit aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Carbonyl unterbrochen ist;

- 5 R¹ OR¹¹, SR¹¹, SO₂R¹¹, CO₂R⁸, CONR⁸R⁹, N(R⁸)COR⁹, N(R⁸)SO₂R⁹, N(R⁸)-CO-X, P(O)R⁸R⁹, Cyano, Nitro, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Heteroaryl, Heteroaryloxy, Heterocyclyl oder Heterocyclyloxy, wobei die neun letztgenannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sind, oder
- 10 A und R¹ bilden gemeinsam einen Rest der Gruppe Heteroaryl und Heterocyclyl, wobei diese beiden genannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sind;

- R^a, R^b, R^c unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls ein- oder
- 15 mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, OR¹¹, SR¹¹, SO₂R¹¹, CONH₂, CONR⁸R⁹, Cyano, Nitro, Halogen oder die Gruppe A-R¹, oder

R^a und R^c bilden gemeinsam eine Bindung, oder

- 20 R^b bildet mit A-R¹ und den sie bindenden Kohlenstoffatomen zusammen einen drei- bis achtgliedrigen gesättigten, teilgesättigten oder vollständig ungesättigten Ring, der gegebenenfalls ein bis drei Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthält und der gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist.

25

R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heteroaryl, Heteroarylalkyl, Heterocyclyl, Heterocyclylalkyl, Hydroxy, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy,

- Heteroaryloxy, Heterocyclyloxy, Alkylthio, Arylthio, Heteroarylthio, Heterocyclylthio,
- 30 Heterocyclylalkylthio, Amino, Mono- oder Dialkylamino, Mono- oder Diarylamino, N-Alkyl-N-arylamino, Cycloalkylamino, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Aminosulfonyl, Mono- oder Dialkylaminosulfonyl, Mono- oder Diarylaminosulfonyl, N-Alkyl-N-arylaminosulfonyl, Alkylsulfonylamino, Cycloalkylsulfonylamino, Alkylcarbonyl, Cycloalkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Carboxyl, Alkoxy carbonyl,

- Aryloxycarbonyl, Arylalkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Arylcarbonyloxy, Arylalkylcarbonyloxy, Aminocarbonyl, Mono- oder Dialkylaminocarbonyl, N-Alkyl-N-arylamino-carbonyl, Alkoxycarbonyloxy, Cycloalkoxycarbonyloxy, Aryloxycarbonyloxy, Arylalkoxycarbonyloxy, Alkoxycarbonylamino, Formyl, Halogen,
- 5 Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Halogenalkinyloxy, Halogenalkylthio, Halogenalkenylthio, Halogenalkinylthio, Halogenalkylamino, Halogenalkenylamino, Halogenalkinylamino, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkenylsulfonyl, Halogenalkinylsulfonyl, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkenylsulfinyl, Halogenalkinylsulfinyl,
- 10 Halogenalkylcarbonyl, Halogenalkoxycarbonyl, Halogenalkenyloxycarbonyl, Halogenalkinyloxycarbonyl, Halogenalkylaminocarbonyl, Cyano, Nitro, Arylalkoxyalkoxy oder Alkoxyalkoxyalkoxy bedeuten.

15.

3. Benzoylcyclohexandione nach Anspruch 1 oder 2, worin

R^6 OR¹⁰, Alkylthio, Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, Cyano, Cyanato, Thiocyanato oder Halogen;

20

R^7 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylthio oder Phenyl, oder
 zwei an einem gemeinsamen Kohlenstoffatom gebundene Reste R^7 bilden eine Kette aus der Gruppe OCH_2CH_2O und $OCH_2CH_2CH_2O$, wobei diese gegebenenfalls
 25 durch ein bis vier Methylgruppen substituiert ist, oder
 zwei an direkt benachbarten Kohlenstoffatomen gebundene Reste R^7 bilden eine Bindung oder bilden mit dem sie tragenden Kohlenstoffatomen einen gegebenenfalls
 durch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Alkyl Alkylthio und Alkoxy substituierten 3- bis 6-gliedrigen Ring;

30

R^8 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyl- C_1 - C_6 -alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkinyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, Cyano- C_1 - C_6 -Alkyl, Halogen- C_1 - C_6 -alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl- C_1 - C_6 -alkyl, oder

R^8 und R^9 bilden gemeinsam mit dem sie bindenden Atom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten, teilweise oder vollständig ungesättigten Ring, der gegebenenfalls ein oder zwei weitere Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff und Stickstoff enthält und der gegebenenfalls durch ein bis drei Reste aus der Gruppe

5 Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl und Oxo substituiert ist;

R^{10} Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Halogen- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl, Formyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_6 -Alkylaminocarbonyl, Di- (C_1 - C_6)-alkylaminocarbonyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, Halogen- C_1 - C_6 -alkylsulfonyl,

10 Benzoyl oder Phenylsulfonyl, wobei die beiden letztgenannten Gruppen gegebenenfalls durch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe C_1 - C_6 -Alkyl, Halogen- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Halogen- C_1 - C_6 -alkoxy, Halogen, Cyano und Nitro substituiert sind, und

15 R^{11} R^{10} , C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkynyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkenyl oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl- C_1 - C_6 -alkyl bedeuten.

4. Benzoylcyclohexandione nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin

20

A eine gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffkette enthaltend ein bis sechs Kohlenstoffatome als Kettenglieder, die gegebenenfalls durch einen oder zwei Reste aus der Gruppe C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy und Hydroxy substituiert ist und die gegebenenfalls durch eine divalente Einheit aus der Gruppe

25 Sauerstoff und Carbonyl unterbrochen ist;

R^a , R^b , R^c unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, OR^{11} , SR^{11} , SO_2R^{11} , $CONH_2$, $CONR^8R^9$, Cyano, Nitro, Halogen oder die Gruppe $A-R^1$, oder

30

R^a und R^c bilden gemeinsam eine Bindung;

Y eine divalente Einheit aus der Gruppe O, N-H, N-Alkyl, CHR^7 und $C(R^7)_2$;

Z eine divalente Einheit aus der Gruppe O, S, SO₂, N-Alkyl, CONR⁸ oder C(R⁷)₂ und

w 0, 1, 2 oder 3 bedeuten.

5

5. Benzoylcyclohexandione nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin

R¹ OR¹¹, SR¹¹, SO₂R¹¹, CONR⁸R⁹, N(R⁸)COR⁹, N(R⁸)CO-X, N(R⁸)SO₂R⁹,

- 10 Cyano, Nitro, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Heteroaryl, Heteroaryloxy, Heterocyclyl oder Heterocyclyloxy, wobei die neun letztgenannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sind, oder A und R¹ bilden gemeinsam einen Rest der Gruppe Heteroaryl und Heterocyclyl, wobei diese beiden genannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert
- 15 sind;

R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-(C₁-C₆)-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₆)-alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, Halogen-(C₁-C₆)-alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, Halogen-(C₁-C₆)-alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, Halogen-(C₁-C₆)-alkylsulfonyl, Halogen, Nitro und Cyano

20 bedeuten.

6. Benzoylcyclohexandione nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin

25

R^a, R^b, R^c unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, OR¹¹, SR¹¹, SO₂R¹¹, CONH₂, CONR⁸R⁹, Cyano, Nitro, Halogen oder die Gruppe A-R¹;

- 30 R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-(C₁-C₆)-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₆)-alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, Halogen-(C₁-C₆)-alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, Halogen-(C₁-C₆)-alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, Halogen-(C₁-C₆)-alkylsulfonyl, Halogen, Nitro und Cyano;

R⁴ und R⁵ Wasserstoff;

R⁶ OR¹⁰, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio oder C₁-C₆-Alkylthio;

5 R⁷ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder Phenyl;

R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, Benzoyl oder Phenylsulfonyl, wobei die beiden
10 letztgenannten Gruppen gegebenenfalls durch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen-C₁-C₆-alkoxy, Halogen, Cyano und Nitro substituiert sind;

Y eine divalente Einheit aus der Gruppe N-Alkyl, CHR⁷ und C(R⁷)₂ und
15

Z eine divalente Einheit aus der Gruppe CHR⁷ und C(R⁷)₂ bedeuten.

7. Benzoylcyclohexandione nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin
20

A eine Methylen- oder Ethylengruppe, die gegebenenfalls durch einen oder zwei Reste aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und Hydroxy substituiert ist;

R¹ OR¹¹, SR¹¹, SO₂R¹¹, CONR⁸R⁹, N(R⁸)COR⁹, N(R⁸)CO-X, N(R⁸)SO₂R⁹, Cyano,
25 Nitro, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Heteroaryl, Heteroaryloxy, Heterocyclyl oder Heterocyclyloxy, wobei die neun letztgenannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sind, oder
A und R¹ bilden gemeinsam einen Rest der Gruppe Heteroaryl und Heterocyclyl, wobei diese beiden genannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert
30 sind;

R^a, R^b, R^c unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₄-Alkyl, OR¹¹ oder Halogen;

27

R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Halogen- (C_1-C_4) -alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkylsulfonyl, Halogen, Nitro und Cyano;

5

R^5 OR^{10} oder gegebenenfalls substituiertes Phenylthio;

R^7 Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl;

10 R^{10} Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, Benzoyl, Phenylsulfonyl, wobei die beiden letztgenannten Gruppen gegebenenfalls durch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe C_1 - C_6 -Alkyl, Halogen- (C_1-C_6) -alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Halogen- (C_1-C_6) -alkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiert sind;

15 Y eine divalente Einheit aus der Gruppe CHR^7 und $C(R^7)_2$;

v 1 und

w 0, 1 oder 2 bedeuten.

20

8. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen herbizid wirksamen Gehalt an mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.

25

9. Herbizide Mittel nach Anspruch 8 in Mischung mit Formulierungshilfsmitteln.

30

10. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eines herbiziden Mittels nach Anspruch 7 oder 9 auf die Pflanzen oder auf den Ort des unerwünschter Pflanzenwachstums appliziert.

11. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder von herbiziden Mitteln nach Anspruch 8 oder 9 zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen.
- 5 12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen in Kulturen von Nutzpflanzen eingesetzt werden.
13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die
- 10 Nutzpflanzen transgene Nutzpflanzen sind.
-

Zusammenfassung:

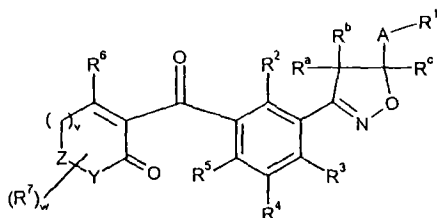
BR 1999/M 218

Isoxazolyl- und IsoxazolinyI-substituierte Benzoylcyclohexandione, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide und

5 Pflanzenwachstumsregulatoren .

Es werden Benzoylcyclohexandione der allgemeinen Formel (I), Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren beschrieben.

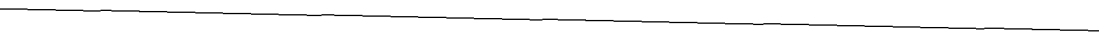
10



(I)

In dieser allgemeinen Formel (I) stehen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^a , R^b und R^c für verschiedene Reste und Y und Z für ein einatomiges Brückenelement.

15



TRADUCCION

REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA

Certificación

La Hoechst Schering AgrEvo GmbH, con domicilio en Berlin/Alemania ha depositado en la Oficina Alemana de Patentes y Marcas el día 27 de julio de 1999 una solicitud de patente con el enunciado:

"Benzoil-ciclohexanodionas sustituidas con isoxazolilo e isoxazolinilo, procedimientos para su preparación y su utilización como agentes herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas".

Las piezas fijadas son una reproducción correcta y exacta de los documentos originarios de esta solicitud de patente.

La solicitud ha recibido en la Oficina Alemana de Patentes y Marcas provisionalmente los símbolos C 07 D y A 01 N de la Clasificación Internacional de Patentes.

Munich, 29 febrero 2000

Oficina Alemana de Patentes y Marcas
El Presidente
En representación,
firma ilegible
Wallner

**Benzoil-ciclohexanodionas sustituidas con isoxazolilo e isoxazolinilo,
procedimientos para su preparación y su utilización como
agentes herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas**

5 El invento se refiere al sector técnico de los herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas, especialmente al de los herbicidas para la represión selectiva de malezas y malas hierbas en cultivos de plantas útiles.

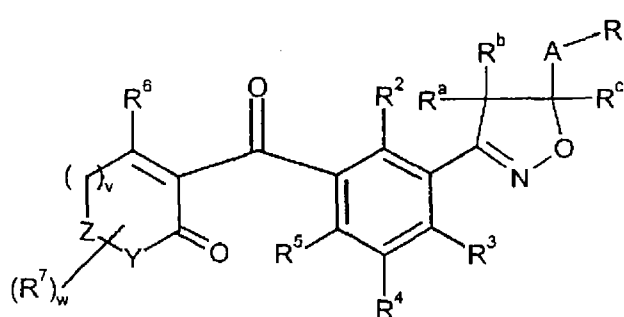
Por diferentes documentos ya es sabido que determinadas benzoil-ciclohexanodionas, también las que están sustituidas en la posición 3 del anillo de fenilo, por
10 ejemplo con un radical heterocíclico, poseen propiedades herbicidas. Así, en el documento WO 98/42648 se describen benzoil-ciclohexanodionas, que en la posición mencionada llevan un heterociclo unido a través de un átomo de nitrógeno. Como heterociclo preferido se menciona en ese documento la morfolina. En el documento WO 96/26200 se divulgan benzoil-ciclohexanodionas, que en la posición mencionada
15 llevan diferentes heterociclos de 5 ó 6 miembros. El documento 97/46530 menciona piridil-carbonil-ciclohexanodionas y benzoil-ciclohexanodionas, que junto con otros radicales llevan un radical heterocíclico. En tal caso, para las benzoil-ciclohexanodionas allí descritas se establece la limitación de que el anillo de fenilo ha de llevar todavía otros tres sustituyentes, en el caso de que el radical heterocíclico se
20 encuentre en la posición 3.

La aplicación de las benzoil-ciclohexanodionas conocidas por estos documentos está sin embargo frecuentemente vinculada en la práctica con desventajas. Así, no siempre es suficiente la actividad herbicida o reguladora del crecimiento de las plantas que presentan los compuestos conocidos, o en el caso de existir suficiente
25 actividad herbicida se observan daños indeseados para las plantas útiles.

Es misión del presente invento la puesta a disposición de compuestos activos como herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas, que superan las desventajas conocidas por el estado de la técnica.

La solución del problema planteado por esta misión la constituyen benzoil-
30 ciclohexanodionas, que en la posición 3 del anillo de fenilo llevan un radical de isoxazolina, con la fórmula general (I),

5



(I)

en la que

- 10 **A** significa una cadena de hidrocarburo saturado o insaturado una vez o múltiples veces, que contiene de uno a ocho átomos de carbono como miembros de la cadena, que eventualmente está sustituido con uno o varios radicales tomados entre el grupo formado por halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ e hidroxilo, y que eventualmente está interrumpida con una o dos unidades divalentes tomadas entre el grupo formado por
- 15 oxígeno, azufre y carbonilo;

- R¹** significa OR¹¹, SR¹¹, SOR¹¹, SO₂R¹¹, CO₂R⁸, CONR⁸R⁹, N(R⁸)COR⁹, N(R⁸)SO₂R⁹, N(R⁸)-CO-X, P(O)R⁸R⁹, ciano, nitro, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquenilo C₃-C₆, fenilo, fenoxi, fenil-tio, heteroarilo, heteroaril-oxi, heterociclilo o heterociclil-oxi, estando los nueve radicales mencionados en último término sustituidos eventualmen-
- 20 te una vez o múltiples veces, o

A y R¹ forman en común un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo y heterociclilo, estando estos dos radicales mencionados sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces;

- R^a, R^b, R^c** independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₉, sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, OR¹¹, SR¹¹, SOR¹¹, SO₂R¹¹, CONH₂, CONR⁸R⁹, ciano, nitro, halógeno o el grupo A-R¹, o
- 25

R^a y R^c forman en común un enlace, o

- R^b** forma en común con A-R¹ y los átomos de carbono que los unen, un anillo saturado, parcialmente saturado o totalmente insaturado de tres a nueve miembros, que eventualmente contiene de uno a tres heteroátomos tomados entre el grupo formado por oxígeno, azufre y nitrógeno y que eventualmente está sustituido una vez o múltiples veces.
- 30

R², R³, R⁴ y R⁵ independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquil-alquilo, arilo, aril-alquilo,

- heteroarilo, heteroaril-alquilo, heterociclilo, heterociclil-alquilo, hidroxi, alcoxi, cicloalcoxi, aril-oxi, heteroaril-oxi, heterociclil-oxi, alquil-tio, aril-tio, heteroaril-tio, heterociclil-tio, heterociclil-alquil-tio, amino, mono- o di-alquil-amino, mono- o di-aril-amino, N-alquil-N-aril-amino, cicloalquil-amino, alquil-sulfonilo, aril-sulfonilo, alquil-
- 5 sulfonilo, amino-sulfonilo, mono- o di-alquil-amino-sulfonilo, mono- o di-aril-amino-sulfonilo, N-alquil-N-aril-amino-sulfonilo, N-alquil-N-heteroaril-amino-sulfonilo, alquil-sulfonil-amino, cicloalquil-sulfonil-amino, aril-sulfonil-amino, heteroaril-sulfonil-amino, (cicloalquil-sulfonil)-N-alquil-amino, (aril-sulfonil)-N-alquil-amino, (heteroaril-sulfonil)-N-
- 10 alquil-amino, (heterociclil-sulfonil)-N-alquil-amino, alquil-carbonilo, cicloalquil-carbonilo, aril-carbonilo, aril-alquil-carbonilo, heteroaril-carbonilo, heterociclil-carbonilo, carboxilo, alcoxi-carbonilo, aril-oxi-carbonilo, aril-alcoxi-carbonilo, alquil-carbonil-oxi, aril-carbonil-oxi, aril-alquil-carbonil-oxi, amino-carbonilo, mono- o di-alquil-amino-
- 15 carbonilo, N-alquil-N-aril-amino-carbonilo, N-alquil-N-heteroaril-amino-carbonilo, N-alquil-N-aril-amino-carbonil-oxi, amino-carbonil-amino, mono- o di-alquil-amino-carbonil-amino, mono- o di-aril-amino-carbonil-amino, mono- o di-heteroaril-amino-
- 20 carbonil-amino, N-alquil-N-aril-amino-carbonil-amino, mono- o di-alquil-carbonil-amino, mono- o di-aril-carbonil-amino, (alquil-carbonil)-N-aril-amino, (aril-carbonil)-N-alquil-amino, alcoxi-carbonil-oxi, cicloalcoxi-carbonil-oxi, aril-oxi-carbonil-oxi, aril-alcoxi-
- 25 carbonil-oxi, alcoxi-carbonil-amino, cicloalcoxi-carbonil-amino, aril-oxi-carbonil-amino, (alcoxi-carbonil)-N-alquil-amino, formilo, halógeno, halógeno-alquilo, halógeno-alquenilo, halógeno-alquinilo, halógeno-alcoxi, halógeno-alquenil-oxi, halógeno-alquinil-
- 30 oxo, halógeno-alquil-tio, halógeno-alquenil-tio, halógeno-alquinil-tio, halógeno-alquil-amino, halógeno-alquenil-amino, halógeno-alquinil-amino, halógeno-alquil-sulfonilo, halógeno-alquenil-sulfonilo, halógeno-alquinil-sulfonilo, halógeno-alquil-sulfonilo,
- halógeno-alquenil-sulfonilo, halógeno-alquinil-sulfonilo, halógeno-alquil-carbonilo, halógeno-alquenil-carbonilo, halógeno-alquinil-carbonilo, halógeno-alcoxi-carbonilo, halógeno-alquenil-oxi-carbonilo, halógeno-alquinil-oxi-carbonilo, halógeno-alquil-amino-
- carbonilo, halógeno-alquenil-amino-carbonilo, halógeno-alquinil-amino-carbonilo, halógeno-alcoxi-carbonil-amino, halógeno-alquil-amino-carbonil-amino, ciano, nitro,
- 30 aril-alcoxi-alcoxi o alcoxi-alcoxi-alcoxi;
- R⁶** significa OR¹⁰, alquil-tio, halógeno-alquil-tio, alquenil-tio, halógeno-alquenil-tio, alquinil-tio, halógeno-alquinil-tio, alquil-sulfonilo, halógeno-alquil-sulfonilo, alquenil-sulfonilo, halógeno-alquenil-sulfonilo, alquinil-sulfonilo, halógeno-alquinil-sulfonilo, alquil-sulfonilo, halógeno-alquil-sulfonilo, alquenil-sulfonilo, halógeno-alquenil-sulfonilo,

R' significa hidrógeno, tetrahidro-pirani-3, tetrahidro-pirani-4, tetrahidro-tiopirani-3, alquilo, cicloalquilo, alcoxi, alcoxi-alquilo, alquil-carbonilo, alcoxi-carbonilo, alquil-tio, fenilo, estando los ocho grupos mencionados en último término sustituidos eventualmente con uno o varios radicales iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por halógeno, alquil-tio y alquil-oxi, o

15 **R⁸ y R⁹** independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo, alquil-oxi, alcoxi, alquenilo, alquenil-oxi, alquinilo, halógeno-alquilo, cicloalquilo, cianoalquilo, halógeno-alquenilo, halógeno-alquinilo, arilo sustituido eventualmente o arilalquilo sustituido eventualmente, o

25 **R¹⁰** significa hidrógeno, alquilo, halógeno-alquilo, alcoxi-alquilo, formilo, alquil-carbonilo, alcoxi-carbonilo, alquil-amino-carbonilo, dialquil-amino-carbonilo, alquil-sulfonilo, halógeno-alquil-sulfonilo, benzofilo o fenil-sulfonilo, estando los dos grupos mencionados en último término sustituidos eventualmente con uno o varios radicales iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por alquilo, halógeno-alquilo, alcoxi, halógeno-alcoxi, halógeno, ciano y nitro;

X significa un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo o heterociclilo;

Y significa una unidad divalente tomada entre el grupo formado por O, S, N-H,

N-alquilo, CHR^7 y $\text{C}(\text{R}^7)_2$;

Z significa una unidad divalente tomada entre el grupo formado por O, S, SO, SO_2 , N-H, N-alquilo, CHR^7 y $\text{C}(\text{R}^7)_2$;

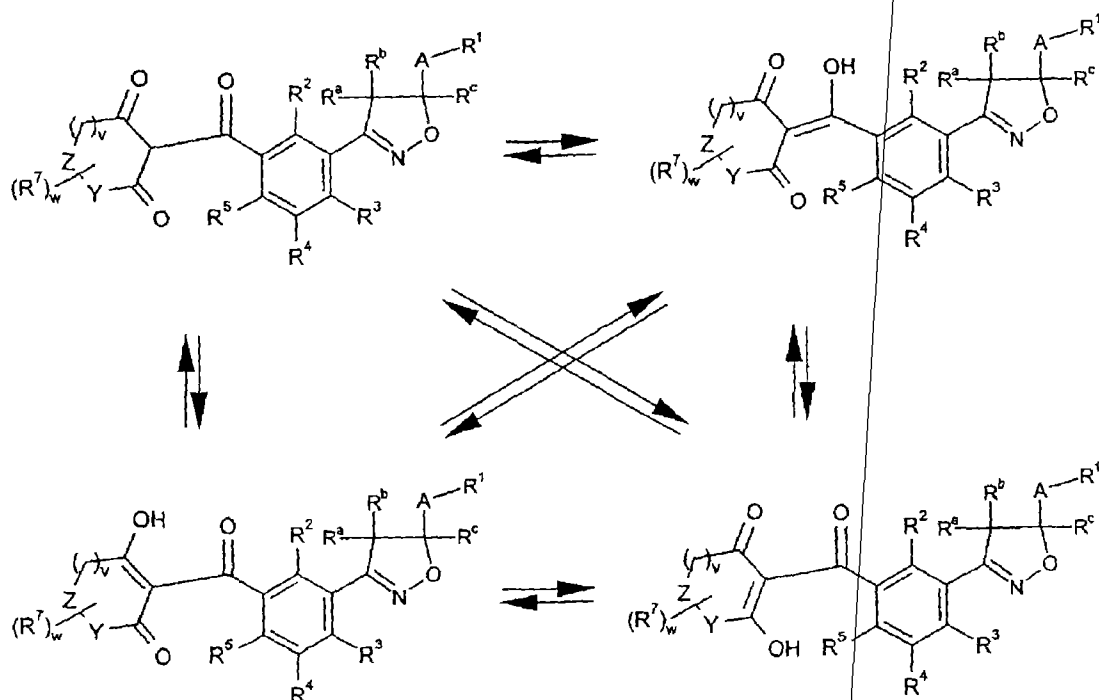
v significa 0 ó 1;

5 **w** significa 0, 1, 2, 3 ó 4,

con la condición de que por lo menos dos radicales tomados entre R^2 , R^3 , R^4 y R^5 han de significar hidrógeno.

10 Numerosos compuestos conformes al invento de la fórmula (I) pueden presentarse en diferentes estructuras tautómeras dependiendo de condiciones externas, tales como el disolvente y el valor del pH.

En el caso de que R^6 represente hidroxí son posibles varias estructuras tautómeras:



15 Dependiendo del tipo de los sustituyentes, los compuestos de la fórmula general (I) contienen un protón ácido, que se puede eliminar por reacción con una base. Como bases se adecuan por ejemplo los hidruros, hidróxidos y carbonatos de litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, así como amoníaco y aminas orgánicas tales como trietil-amina y piridina. Dichas sales son asimismo objeto del invento.

En la fórmula (I) y en todas las fórmulas subsiguientes, los radicales que contienen carbono en forma de cadenas, tales como alquilo, halógeno-alquilo,

halógeno-alcoxi, alquil-amino y alquil-tio, así como los correspondientes radicales insaturados y/o sustituidos en el entramado de carbonos, tales como alquenilo y alquinilo, pueden ser en cada caso lineales o ramificados. Cuando no se indique de modo especial, en estos radicales son preferidos los entramados de carbono inferiores, p.ej. con 1 a 6 átomos de C, o en el caso de grupos insaturados los de 2 a 4 átomos de C. Los radicales alquilo, también en los significados compuestos tales como alcoxi, halógeno-alquilo, etc., significan p.ej. metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, t- o 2-butilo, pentilos, hexilos, tales como n-hexilo, i-hexilo y 1,3-dimetil-butilo, heptilos tales como n-heptilo, 1-metil-hexilo y 1,4-dimetil-pentilo, los radicales alquenilo y alquinilo tienen los significados de los radicales insaturados posibles que corresponden a los radicales alquilo; alquenilo significa p.ej. alilo, 1-metil-prop-2-en-1-ilo, 2-metil-prop-2-en-1-ilo, but-2-en-1-ilo, but-3-en-1-ilo, 1-metil-but-3-en-1-ilo y 1-metil-but-2-en-1-ilo; alquinilo significa p.ej. propargilo, but-2-in-1-ilo, but-3-in-1-ilo y 1-metil-but-3-in-1-ilo. El enlace múltiple puede encontrarse en una posición arbitraria del radical insaturado.

Cicloalquilo significa un sistema anular saturado carbocíclico con tres a nueve átomos de C, p.ej. ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo. Análogamente, cicloalquenilo significa un grupo alquenilo monocíclico con tres a nueve miembros de anillo de carbonos, p.ej. ciclopentilo, ciclobutenilo, ciclopentilo y ciclohexenilo, pudiendo encontrarse el enlace doble en una posición arbitraria.

En el caso de un grupo sustituido dos veces, tal como dialquil-amino, estos dos sustituyentes pueden ser iguales o diferentes.

Halógeno significa fluoro, cloro, bromo o yodo. Halógeno-alquilo, -alquenilo y -alquinilo significan respectivamente alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido con halógeno, preferiblemente con fluoro, cloro y/o bromo, particularmente con fluoro o cloro, p.ej. CF_3 , CHF_2 , CH_2F , CF_3CF_2 , CH_2FCHCl , CCl_3 , CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; halógeno-alcoxi es p.ej. OCF_3 , OCHF_2 , OCH_2F , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$, OCH_2CF_3 y $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; lo correspondiente es válido para halógeno-alquenilo y otros radicales sustituidos con halógeno.

Por el concepto de heterociclilo han de entenderse los radicales de heterociclos saturados, parcial o totalmente insaturados, de tres a nueve miembros, que contienen de uno a tres heteroátomos seleccionados entre el grupo formado por oxígeno, nitrógeno y azufre. La unión, siempre y cuando que sea químicamente posible, puede efectuarse a una posición cualquiera del heterociclo. Preferiblemente, heterociclilo representa aziridinilo, oxiranilo, tetrahidro-furanilo, tetrahidro-piranilo,

tetrahidro-tienilo, pirrolidinilo, isoxazolidinilo, isoxazolinilo, tiazolinilo, tiazolidinilo, pirazolidinilo, morfolinilo, piperidinilo, dioxolanilo, dioxanilo, piperazinilo, oxepanilo o azepanilo.

Heteroarilo representa el radical de un compuesto heteroaromático, que junto
5 con miembros de anillo de carbonos, contiene de uno a cinco heteroátomos tomados entre el grupo formado por nitrógeno, oxígeno y azufre. Preferiblemente, heteroarilo representa furanilo, tienilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, oxazolilo, tiazolilo, isoxazolilo, isotiazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,2,3-oxadiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,2,5-oxadiazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,2,3-tiadiazolilo, 1,2,4-
10 tiadiazolilo, 1,2,5-tiadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, tetrazolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, 1,2,4-triazinilo y 1,3,5-triazinilo.

Por un anillo de tres a seis miembros se ha de entender un anillo saturado, parcial o totalmente insaturado o aromático, constituido por varios átomos de carbono, que puede contener de uno a tres heteroátomos tomados entre el grupo
15 formado por nitrógeno, oxígeno y azufre. Ejemplos de ello son anillos cicloalifáticos tales como los de ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano; sistemas anulares insaturados tales como los de ciclohexeno, así como hidrocarburos aromáticos, heterociclos y compuestos heteroaromáticos. Son preferidos benceno, ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano,
20 ciclohepteno, cicloocteno, ciclooctadieno, furano, tiofeno, pirrol, pirrolidina, imidazol, oxazol, tiazol, piridina y pirimidina.

Arilo representa un radical de hidrocarburo aromático, mono- o poli-cíclico, p.ej. fenilo, naftilo, bifenilo y fenantrilo.

La indicación "parcial o totalmente halogenado" debe expresar que en los
25 grupos caracterizados por ella los átomos de hidrógeno pueden estar reemplazados en parte o totalmente por átomos de halógeno iguales o diferentes, tal como se han mencionado precedentemente.

Si un grupo o un radical está sustituido múltiples veces, ha de entenderse por esto que en el caso de la combinación de los diferentes sustituyentes han de tenerse
30 en cuenta los fundamentos generales de la constitución de compuestos químicos, es decir que no se forman compuestos, de los cuales un experto en la materia sabe que son químicamente inestables o no son posibles. Esto es válido oportunamente también las uniones entre radicales individuales.

Si un grupo o un radical está sustituido múltiples veces con otros radicales,

éstos otros radicales pueden ser iguales o diferentes.

Si un grupo o un radical está sustituido una vez o múltiples veces sin indicación más detallada del número y del tipo de los sustituyentes, ha de entenderse por tal concepto que este grupo o este radical está sustituido con uno o varios radicales iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por halógeno, hidroxilo, ciano, nitro, formilo, carboxilo, amino, tio, alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , halógeno-alquilo C_1-C_6 , halógeno-alcoxi C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , alquenil C_2-C_6 -oxi, alquinil C_2-C_6 -oxi, cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalcoxi C_3-C_6 , alquil C_1-C_6 -tio, halógeno-alquil C_1-C_6 -tio.

Los compuestos de la fórmula general I pueden presentarse en forma de estereoisómeros, dependiendo del tipo y de la unión de los sustituyentes. Si están presentes por ejemplo uno o varios grupos alquenilo, pueden aparecer diastereoisómeros. Si están presentes por ejemplo uno o varios átomos de carbono asimétricos, pueden aparecer enantiómeros y diastereoisómeros. Los estereoisómeros se pueden obtener a partir de las mezclas que resultan durante la preparación de acuerdo con métodos usuales de separación, por ejemplo mediante procedimientos de separación por cromatografía. Asimismo, se pueden preparar selectivamente estereoisómeros mediante empleo de reacciones estereoselectivas mediante utilización de sustancias de partida y/o auxiliares ópticamente activas. El invento concierne también a todos los estereoisómeros y sus mezclas, que se abarcan por la fórmula general I, pero no se han definido de manera específica.

Para la elección de los significados de "Y" y "Z" debe valer que "Y" y "Z" no han de representar simultáneamente en cada caso una unidad divalente heteroatómica.

Tienen interés más particular compuestos de la fórmula general (II), en la que A significa una cadena de hidrocarburo saturado o insaturado una vez o múltiples veces, que contiene de uno a seis átomos de carbono como miembros de la cadena, que eventualmente está sustituido con uno o varios radicales tomados entre el grupo formado por alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 e hidroxilo, y que eventualmente está interrumpida por una unidad divalente tomada entre el grupo formado por oxígeno, azufre y carbonilo;

R^1 significa OR^{11} , SR^{11} , SOR^{11} , SO_2R^{11} , CO_2R^8 , $CONR^8R^9$, $N(R^8)COR^9$, $N(R^8)SO_2R^9$, $N(R^8)-CO-X$, $P(O)R^8R^9$, ciano, nitro, cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquenilo C_3-C_6 , fenilo, fenoxi, fenil-tio, heteroarilo, heteroaril-oxi, heterociclilo o heterocicli-

oxi, estando los nueve radicales mencionados en último término sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces, o

A y R¹ forman en común un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo y heterociclilo, estando estos dos radicales mencionados sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces;

R^a, R^b, R^c independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₆ sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, OR¹¹, SR¹¹, SO₂R¹¹, CONH₂, CONR⁸R⁹, ciano, nitro, halógeno o el grupo A-R¹, o

R^a y R^c forman en común un enlace, o

10 **R^b** forma en común con A-R¹ y los átomos de carbono que los unen, un anillo saturado, parcialmente saturado o totalmente insaturado de tres a ocho miembros, que eventualmente contiene de uno a tres heteroátomos tomados entre el grupo formado por oxígeno, azufre y nitrógeno y que eventualmente está sustituido una vez o múltiples veces.

15 **R², R³, R⁴ y R⁵** independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquil-alquilo, arilo, aril-alquilo, heteroarilo, heteroaril-alquilo, heterociclilo, heterocicilil-alquilo, hidroxilo, alcoxi, cicloalcoxi, aril-oxi, heteroaril-oxi, heterocicilil-oxi, alquil-tio, aril-tio, heteroaril-tio, heterocicilil-tio, heterocicilil-alquil-tio, amino, mono- o di-alquil-amino, mono- o di-aril-amino, N-alquil-N-aril-amino, cicloalquil-amino, alquil-sulfonilo, aril-sulfonilo, alquil-sulfonilo, amino-sulfonilo, mono- o di-alquil-amino-sulfonilo, mono- o di-aril-amino-sulfonilo, N-alquil-N-aril-amino-sulfonilo, alquil-sulfonil-amino, cicloalquil-sulfonil-amino, alquil-carbonilo, cicloalquil-carbonilo, aril-carbonilo, carboxilo, alcoxi-carbonilo, aril-oxi-carbonilo, aril-alcoxi-carbonilo, alquil-carbonil-oxi, aril-carbonil-oxi, aril-alquil-carbonil-oxi, amino-carbonilo, mono- o di-alquil-amino-carbonilo, N-alquil-N-aril-amino-carbonilo, alcoxi-carbonil-oxi, cicloalcoxi-carbonil-oxi, aril-oxi-carbonil-oxi, aril-alcoxi-carbonil-oxi, alcoxi-carbonil-amino, formilo, halógeno, halógeno-alquilo, halógeno-alquenilo, halógeno-alquinilo, halógeno-alcoxi, halógeno-alquenil-oxi, halógeno-alquinil-oxi, halógeno-alquil-tio, halógeno-alquenil-tio, halógeno-alquinil-tio, halógeno-alquil-amino, halógeno-alquenil-amino, halógeno-alquinil-amino, halógeno-alquil-sulfonilo, halógeno-alquenil-sulfonilo, halógeno-alquinil-sulfonilo, halógeno-alquil-sulfonilo, halógeno-alquenil-sulfonilo, halógeno-alquinil-sulfonilo, halógeno-alquil-carbonilo, halógeno-alcoxi-carbonilo, halógeno-alquenil-oxi-carbonilo, halógeno-alquinil-oxi-carbonilo, halógeno-alquil-amino-carbonilo, ciano, nitro, aril-alcoxi-alcoxi o alcoxi-

alcoxi-alcoxi.

Tienen interés especial los compuestos de la fórmula general (I), en la que R^6 significa OR^{10} , alquil-tio, alquil-sulfonilo, fenil-tio sustituido eventualmente, ciano, cianato, tiocianato o halógeno;

- 5 R^7 significa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alcoxi, alcoxi-alquilo, alquil-carbonilo, alcoxi-carbonilo, alquil-tio o fenilo, o

dos radicales R^7 unidos a un átomo de carbono común forman una cadena tomada entre el grupo formado por OCH_2CH_2O y $OCH_2CH_2CH_2O$, estando éstos sustituidos eventualmente con uno a cuatro grupos metilo, o

- 10 dos radicales R^7 unidos a átomos de carbono directamente contiguos forman un enlace o forman con los átomos de carbono que los llevan un anillo de 3 a 6 miembros, sustituido eventualmente con uno o varios radicales, iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por halógeno, alquilo, alquil-tio y alcoxi;

R^8 y R^9 independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C_1-C_6 ,

- 15 alquil C_1-C_6 -alcoxi C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , alqueno C_2-C_6 , alquino C_2-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , ciano-alquilo C_1-C_6 , halógeno-alquilo C_1-C_6 , arilo sustituido eventualmente o aril-alquilo C_1-C_6 sustituido eventualmente, o

R^8 y R^9 en común con el átomo que los une, forman un anillo saturado, parcial o totalmente insaturado de 5 ó 6 miembros, que eventualmente contiene uno o dos

- 20 heteroátomos adicionales tomados entre el grupo formado por oxígeno y nitrógeno y que eventualmente está sustituido con uno a tres radicales tomados entre el grupo formado por halógeno, alquilo C_1-C_6 y oxo;

R^{10} significa hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , halógeno-alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 -alquilo C_1-C_6 , formilo, alquil-carbonilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 -carbonilo, alquil C_1-C_6 -amino-

- 25 carbonilo, di-alquil C_1-C_6 -amino-carbonilo, alquil C_1-C_6 -sulfonilo, halógeno-alquil C_1-C_6 -sulfonilo, benzoflo o fenil-sulfonilo, estando los dos grupos mencionados en último término sustituidos eventualmente con uno o varios radicales, iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por alquilo C_1-C_6 , halógeno-alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , halógeno-alcoxi C_1-C_6 , halógeno, ciano y nitro, y

- 30 R^{11} significa R^{10} , alqueno C_2-C_6 , alquino C_2-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalqueno C_3-C_6 o cicloalquil C_3-C_6 -alquilo C_1-C_6 .

Son preferidos los compuestos de la fórmula general (I), en la que

A significa una cadena de hidrocarburo saturado o insaturado una vez o múltiples veces, que contiene de uno a seis átomos de carbono como miembros de la cadena,

que eventualmente está sustituido con uno o dos radicales tomados entre el grupo formado por alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 e hidroxilo, y que eventualmente está interrumpida por una unidad divalente tomada entre el grupo formado por oxígeno y carbonilo;

- 5 R^a, R^b, R^c independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C_1-C_6 sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, OR^{11} , SR^{11} , SO_2R^{11} , $CONH_2$, $CONR^8R^9$, ciano, nitro, halógeno o el grupo $A-R^1$, o

R^a y R^c forman en común un enlace;

Y significa una unidad divalente tomada entre el grupo formado por O, N-H,

- 10 N-alquilo, CHR^7 y $C(R^7)_2$;

Z significa una unidad divalente tomada entre el grupo formado por O, S, SO_2 , N-alquilo, CHR^7 y $C(R^7)_2$ y

w significa 0, 1, 2 ó 3.

Son asimismo preferidos los compuestos de la fórmula general (I), en la que

- 15 R^1 significa OR^{11} , SR^{11} , SO_2R^{11} , $CONR^8R^9$, $N(R^8)COR^9$, $N(R^8)CO-X$, $N(R^8)SO_2R^9$, ciano, nitro, cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquenilo C_3-C_6 , fenilo, fenoxi, fenil-tio, heteroarilo, heteroaril-oxi, heterociclilo o heterocicli-oxi, estando los nueve radicales mencionados en último término sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces, o

- 20 A y R^1 forman en común un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo y heterociclilo, estando estos dos radicales mencionados sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces, y

R^2, R^3, R^4 y R^5 independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , halógeno-alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , halógeno-alcoxi C_1-C_6 , alquil C_1-C_6 -tio,

- 25 halógeno-alquil C_1-C_6 -tio, alquil C_1-C_6 -sulfinilo, halógeno-alquil C_1-C_6 -sulfinilo, alquil C_1-C_6 -sulfonilo, halógeno-alquil C_1-C_6 -sulfonilo, halógeno, nitro y ciano.

Son especialmente preferidos los compuestos de la fórmula general (I), en la que

R^a, R^b, R^c independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C_1-C_6

- 30 sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, OR^{11} , SR^{11} , SO_2R^{11} , $CONH_2$, $CONR^8R^9$, ciano, nitro, halógeno o el grupo $A-R^1$;

R^2 y R^3 independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , halógeno-alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , halógeno-alcoxi C_1-C_6 , alquil C_1-C_6 -tio, halógeno-alquil C_1-C_6 -tio, alquil C_1-C_6 -sulfinilo, halógeno-alquil C_1-C_6 -sulfinilo, alquil C_1-C_6 -

sulfonilo, halógeno-alquil C₁-C₆-sulfonilo, halógeno, nitro y ciano,

R⁴ y R⁵ significan hidrógeno,

R⁶ significa OR¹⁰, fenil-tio o alquil C₁-C₆-tio sustituido eventualmente;

R⁷ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio o fenilo;

R¹⁰ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, halógeno-alquilo C₁-C₆, alquil C₁-C₆-carbonilo, alcoxi C₁-C₆-carbonilo, alquil C₁-C₆-sulfonilo, benzoílo o fenil-sulfonilo, estando los dos radicales mencionados en último término sustituidos eventualmente con uno o varios radicales, iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por alquilo C₁-C₆, halógeno-alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halógeno-alcoxi C₁-C₆, halógeno, ciano y nitro;

Y significa una unidad divalente, tomada entre el grupo formado por N-alquilo, CHR⁷ y C(R⁷)₂ y

Z significa una unidad divalente, tomada entre el grupo formado por CHR⁷ y C(R⁷)₂.

Son muy especialmente preferidos los compuestos de la fórmula general (I), en la que

A significa un grupo metileno o etileno, que está sustituido eventualmente con uno o dos radicales tomados entre el grupo formado por alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ e hidroxil;

R¹ significa OR¹¹, SR¹¹, SO₂R¹¹, CONR⁸R⁹, N(R⁸)COR⁹, N(R⁸)CO-X, N(R⁸)SO₂R⁹, ciano, nitro, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalqueno C₃-C₆, fenilo, fenoxi, fenil-tio, heteroarilo, heteroaril-oxi, heterociclilo o heterociclil-oxi, estando los nueve radicales mencionados en último término sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces,

o

A y R¹ forman en común un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo y heterociclilo, estando estos dos radicales mencionados sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces;

R^a, R^b, R^c independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₄ sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, OR¹¹ o halógeno;

R² y R³ independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₄, halógeno-alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halógeno-alcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄-tio, halógeno-alquil C₁-C₄-tio, alquil C₁-C₄-sulfonilo, halógeno-alquil C₁-C₄-sulfonilo, alquil C₁-C₄-sulfonilo, halógeno-alquil C₁-C₄-sulfonilo, halógeno, nitro y ciano;

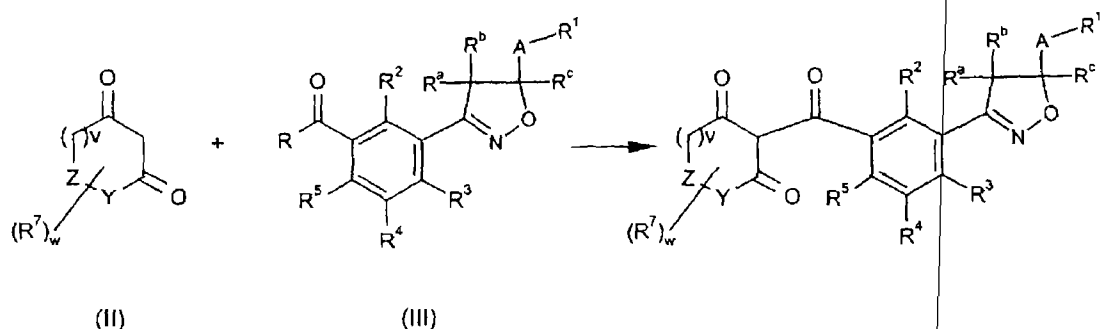
- R^6 significa OR^{10} o fenil-tio sustituido eventualmente;
- R^7 significa hidrógeno o alquilo C_1-C_6 ;
- R^{10} significa hidrógeno, alquil C_1-C_6 -sulfonilo, benzoílo, fenil-sulfonilo, estando los dos grupos mencionados en último término sustituidos eventualmente con uno o
- 5 varios radicales, iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por alquilo C_1-C_6 , halógeno-alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , halógeno-alcoxi C_1-C_6 , halógeno, ciano o nitro;
- Y significa CHR^7 o $C(R^7)_2$;
- v significa 1 y
- 10 w significa 0, 1 ó 2.

En todas las fórmulas seguidamente mencionadas, los sustituyentes y símbolos, siempre y cuando que no se definan de otra manera distinta, describen el mismo significado que el que se presenta en la fórmula (I).

- 15 Los compuestos conformes al invento se pueden preparar, dependiendo de los significados de los sustituyentes, según uno o varios de los procedimientos indicados en los siguientes esquemas.

- Mediante la reacción indicada en el Esquema 1 de un compuesto de la fórmula (II) con un compuesto de la fórmula (III), en la que R representa hidroxí, cloro, bromo
- 20 o ciano, se obtienen compuestos conformes al invento de la fórmula (I). Para ello, el compuesto de la fórmula (II) se hace reaccionar directamente con el compuesto (III), en el caso de que R sea = hidroxí en presencia de agentes sustractores de agua, tales como DCC, o en el caso de que R sea = cloro o bromo de modo catalizado por bases y en presencia de una fuente de cianuro, o en el caso de que R sea = ciano
- 25 de un modo catalizado por bases. Estos métodos están descritos por ejemplo en los documentos de patente europea EP-A-0.369.803 y EP-B 0.283.261.

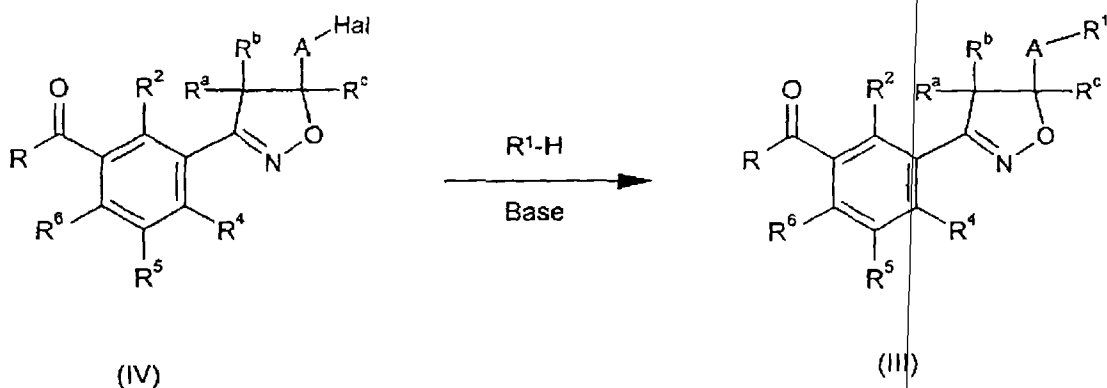
Esquema 1:



Los compuestos dicarbonílicos de la fórmula (II) o bien son obtenibles comercialmente o se pueden preparar conforme a métodos conocidos. Tales métodos son conocidos por ejemplo por el documento EP-A 0.283.261, o por *Tetrahedron Lett.* **32**, 3.063 (1991), *J. Org. Chem.* **42**, 2.718 (1977), *Helv. Chim. Acta.* **75**, 2.265 (1992), *Tetrahedron Lett.* **28**, 551 (1987), *Tetrahedron Lett.* **32**, 6.011 (1991), *Chem. Lett.* 551, 1981 y *Heterocycles* **26**, 2.611 (1987).

Los compuestos de la fórmula (III) antes mencionada se pueden preparar conforme a métodos conocidos a partir de compuestos de la fórmula (III), en la que R representa hidroxí o alcoxi. Los compuestos de la fórmula (III), en la que R¹ representa alcoxi, se pueden preparar por ejemplo según el Esquema 2 a partir de compuestos de la fórmula (IV), en la que Hal representa halógeno.

Esquema 2:



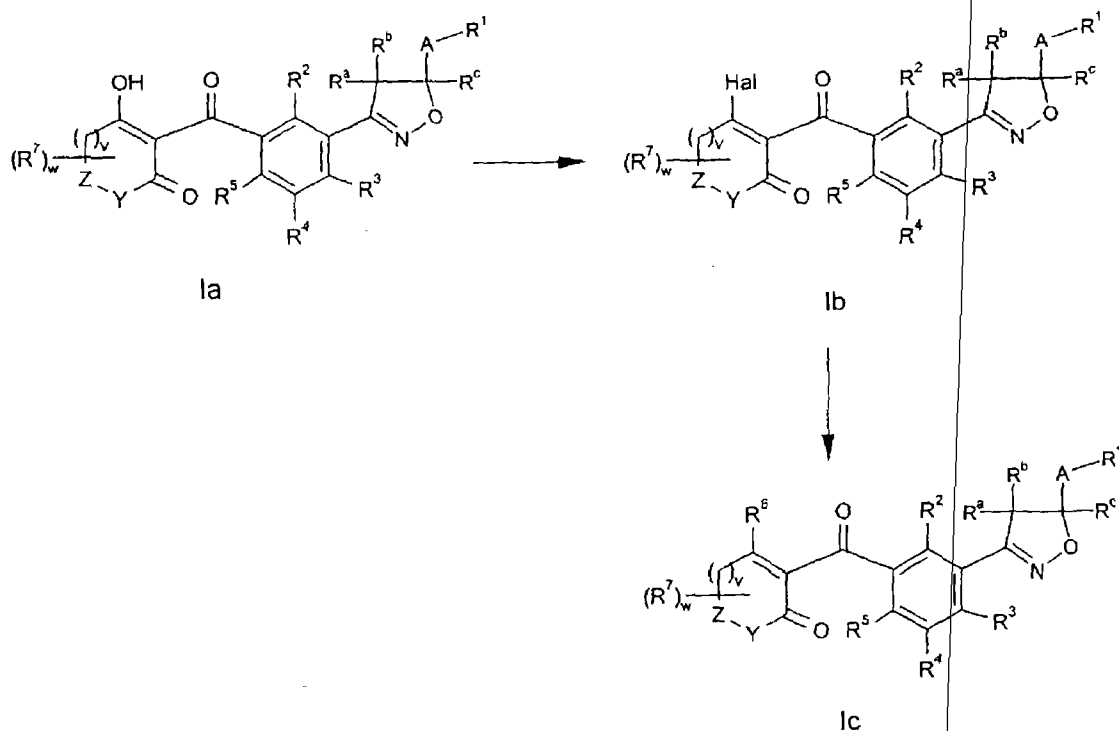
2.1. Los compuestos de la fórmula (III) son obtenibles mediante reacción catalizada por una base de compuestos (IV) con compuestos R¹-H, tales como alcoholes, tioalcoholes, amidas, aminas, compuestos heteroaromáticos o heterociclos. Tales reacciones son conocidas por ejemplo por *J. C. Chem. Res., Synop.* **1994**, 174,

Tetrahedron Lett. **27**, 279 (1986), *J. Org. Chem.* **55**, 6.037 (1990) y *J. Org. Chem.* **54**, 3.757 (1989).

2.2 Los compuestos de la fórmula (III) son obtenibles asimismo por reacción con compuestos orgánicos de litio que tienen la fórmula R^1-Li . Tales reacciones son conocidas por ejemplo por *Synth. Commun.* **18**, 1.035 (1988), *J. Org. Chem.* **46**, 3.132, (1981).

La reacción que se indica en el Esquema 3 de un compuesto de la fórmula (Ia) con un reactivo de halogenación, tal como cloruro de oxalilo o bromuro de oxalilo, conduce a compuestos conformes al invento de la fórmula (Ib), que se pueden convertir químicamente por reacción, eventualmente mediando catálisis por una base, con compuestos nucleófilos, tales como cianuros de metales alcalinos, cianatos de metales alcalinos, tiocianatos de metales alcalinos, alquil-tio-alcoholes y tio-fenoles para dar otros compuestos conformes al invento de la fórmula (Ic), en la que R^6 representa alquil-tio, halógeno-alquil-tio, alquenil-tio, halógeno-alquenil-tio, alquinil-tio, halógeno-alquinil-tio, fenil-tio sustituido eventualmente, ciano, cianato, tiocianato o OR^{10} . Tales reacciones se describen por ejemplo en *Synthesis* **12**, 1.287 (1992). Por reacción con un reactivo de oxidación tal como ácido peroxi-acético, peróxido de hidrógeno, ácido m-cloro-peroxi-benzoico y peroxi-monosulfato de potasio, se obtienen compuestos conformes al invento de la fórmula (Ic), en la que R^6 representa alquil-sulfinilo, halógeno-alquil-sulfinilo, alquenil-sulfinilo, halógeno-alquenil-sulfinilo, alquinil-sulfinilo, halógeno-alquinil-sulfinilo, alquil-sulfonilo, halógeno-alquil-sulfonilo, alquenil-sulfonilo, halógeno-alquenil-sulfonilo, alquinil-sulfonilo, fenil-tio sustituido eventualmente o halógeno-alquinil-sulfonilo. Tales reacciones se describen por ejemplo en *J. Org. Chem.* **53**, 532 (1988) y *Tetrahedron Lett.* **21**, 1287 (1981).

Esquema 3:



Los compuestos conformes al invento de la fórmula (I) presentan una excelente actividad herbicida contra un amplio espectro de importantes plantas dañinas monocotiledóneas y dicotiledóneas. También son perfectamente abarcadas por las sustancias activas las malezas perennes difícilmente combatibles, que brotan a partir de rizomas, cepellones de raíces u otros órganos permanentes. En tal caso, por regla general carece de importancia que las sustancias sean esparcidas según los procedimientos de antes de la siembra, antes del brote o después del brote. En particular, se mencionarán a modo de ejemplo algunos representantes de la flora de malezas mono- y di-cotiledóneas, que pueden ser reprimidas por los compuestos conformes al invento, sin que por lo mencion tenga efectuarse una limitación a determinados tipos. Por el lado de las especies de malezas monocotiledóneas, se abarcan perfectamente p.ej. Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, Digitaria, Setaria, así como especies de Cyperus del grupo de las anuales y por el lado de las especies perennes, Agropyron, Cynodon, Imperata así como Sorghum y también especies persistentes de Cyperus. En el caso de especies de malezas dicotiledóneas, el espectro de efectos se extiende a especies tales como p.ej.

Galium, Viola, Veronica, Lamium, Stellaria, Amaranthus, Sinapis, Ipomoea, Sida, Matricaria y Abutilon por el lado de las anuales así como Convolvulus, Cirsium, Rumex y Artemisia en el caso de las malezas perennes. Las plantas dañinas que se presentan en el arroz en las condiciones específicas de cultivo, tales como p.ej.

- 5 Echinochloa, Sagittaria, Alisma, Eleocharis, Scirpus y Cyperus son también sobresalientemente combatidas por las sustancias activas conformes al invento. Si los compuestos conformes al invento son aplicados antes de la germinación sobre la superficie del terreno, o bien se impide totalmente el brote de las plántulas de malezas o las malezas crecen hasta llegar al estadio de los cotiledones, pero
10 entonces cesan en su crecimiento y mueren finalmente de modo total tras haber transcurrido de tres a cuatro semanas. En el caso de la aplicación de las sustancias sobre las partes verdes de las plantas según el procedimiento de después del brote, se establece asimismo con mucha rapidez después del tratamiento una detención drástica del crecimiento y las plantas de malezas permanecen en el estadio de
15 crecimiento que se presentaba en el momento de la aplicación o mueren totalmente después de un cierto período de tiempo, por lo que de esta manera se puede suprimir muy temprana y persistentemente una competencia por malezas que es perjudicial para las plantas cultivadas.

- Aun cuando los compuestos conformes al invento presentan una excelente
20 actividad herbicida frente a malezas mono- y di-cotiledóneas, las plantas cultivadas de cultivos económicamente importantes, tales como p.ej. las de trigo, cebada, centeno, arroz, maíz, remolacha azucarera, algodón y soja, son dañadas sólo insignificantlymente o nada en absoluto. Los compuestos presentes se adecuan por estas razones muy bien para la represión selectiva del crecimiento indeseado de
25 plantas en plantaciones útiles agrícolas o en plantaciones ornamentales.

- A causa de sus propiedades herbicidas y reguladoras del crecimiento de las plantas, las sustancias activas se pueden emplear también para combatir plantas dañinas en cultivos de plantas modificadas por tecnología genética, conocidas o que todavía se hayan de desarrollar. Las plantas transgénicas se distinguen por regla
30 general por unas propiedades especialmente ventajosas, por ejemplo por resistencias frente a determinados plaguicidas, sobre todo determinados herbicidas, por resistencias frente a enfermedades de plantas o agentes patógenos de enfermedades de plantas tales como determinados insectos o microorganismos tales como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales conciernen p.ej. al material cosechado

5 en lo referente a la cantidad, la calidad, la capacidad de almacenamiento, la composición y las sustancias constitutivas especiales. Así, se conocen plantas transgénicas con un contenido aumentado de almidón o con una calidad modificada del almidón o las que tienen una composición distinta de ácidos grasos del material cosechado.

10 Es preferida la aplicación de los compuestos de la fórmula (I) o sus sales, conformes al invento, en cultivos transgénicos económicamente importantes de plantas útiles y ornamentales, p.ej. de cereales, tales como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz, mandioca y maíz o también en cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patata, tomate, guisantes y otras especies de legumbres. Preferiblemente, los compuestos de la fórmula (I) se pueden emplear como herbicidas en cultivos de plantas útiles, que son resistentes o han sido hechos resistentes por tecnología genética frente a los efectos fitotóxicos de los herbicidas.

15 Las vías habituales para la producción de nuevas plantas, que presentan propiedades modificadas en comparación con las plantas hasta ahora existentes, consisten por ejemplo en procedimientos clásicos de cultivación y en la generación de mutantes. Alternativamente, con ayuda de procedimientos de tecnología genética se pueden generar nuevas plantas que presentan propiedades modificadas (véanse, p.ej. los documentos EP-A-0.221044, EP-A-0.131.624). Se describieron por ejemplo
20 en varios casos

- alteraciones producidas por tecnología genética de plantas cultivadas con el fin de efectuar una modificación del almidón sintetizado en las plantas (p.ej. los documentos de patente PCT WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
- 25 - plantas cultivadas transgénicas, que son resistentes frente a determinados herbicidas del tipo de glufosinato (compárense p.ej. los documentos EP-A 0.242.236, EP-A-242.246) o glifosato (documento WO 92/00377) o de las sulfonil-ureas (documento EP-A-0.257.993, documento de patente de los EE.UU US-A 5.013.659)
- 30 - plantas cultivadas transgénicas, por ejemplo algodón, con la capacidad de producir toxinas de *Bacillus thuringiensis* (toxinas de Bt), que hacen a las plantas resistentes contra determinadas plagas (documentos EP-A-0.142.924, EP-A-0.193.259),
- plantas cultivadas transgénicas con una composición modificada de ácidos

grasos (documentos WO 91/13972).

Numerosas técnicas de biología molecular, con las que se pueden producir nuevas plantas transgénicas que tienen propiedades modificadas, son conocidas en principio, véanse p.ej. Sambrook y colaboradores, 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual (clonación molecular, un manual de laboratorio), 2ª edición, Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY: o Winnacker "Gene und Klone" (genes y clones), VCH Weinheim 2ª edición 1996 o Christou, "Trends in Plant Science" (tendencias en la ciencia de las plantas) 1 (1996) 423-431).

Para tales manipulaciones de tecnología genética se pueden incorporar en plásmidos moléculas de ácidos nucleicos, que permiten una mutagénesis o una modificación de las secuencias por recombinación de secuencias de ADN. Con ayuda de los procedimientos clásicos antes mencionados, se pueden llevar a cabo p.ej. intercambios de bases, se pueden eliminar secuencias parciales o se pueden añadir secuencias naturales o sintéticas. Para la unión de los fragmentos de ADN entre ellos, se pueden adosar a los fragmentos adaptadores o enlazadores.

La producción de células de plantas con una actividad disminuida de un producto génico se puede conseguir por ejemplo mediante la expresión de un correspondiente ARN antisentido, de un ARN del mismo sentido para conseguir un efecto de supresión conjunta o la expresión de por lo menos una ribozima construida correspondientemente, que corta específicamente a transcritos del producto génico antes mencionado.

Para ello, se pueden utilizar por una parte moléculas de ADN, que abarcan toda la secuencia codificadora de un producto génico inclusive secuencias flanqueadoras eventualmente presentes, así como también moléculas de ADN, que abarcan solamente parte de la secuencia codificadora, debiendo estas partes ser suficientemente largas para producir en las células un efecto antisentido. Es posible también la utilización de secuencias de ADN, que presentan un alto grado de homología con las secuencias codificadoras de un producto génico, pero no son totalmente idénticas.

En el caso de la expresión de moléculas de ácidos nucleicos en plantas, la proteína sintetizada puede estar localizada en cualquier compartimiento arbitrario de la célula vegetal. No obstante, con el fin de conseguir la localización dentro de un determinado compartimiento, se puede unir p.ej. la región codificadora con secuencias de ADN, que aseguran la localización en un determinado compartimiento.

Tales secuencias son conocidas por un experto en la materia (véanse por ejemplo Braun y colaboradores, EMBO J. 11 (1992), 3.219-3.227; Wolter y colaboradores, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald y colaboradores, Plant J. 1 (1991), 95-106).

5 Las células de plantas transgénicas se pueden regenerar de acuerdo con técnicas conocidas para dar plantas enteras. En el caso de las plantas transgénicas se puede tratar en principio de plantas de cualquier especie arbitraria de plantas, es decir plantas tanto monocotiledóneas como también dicotiledóneas.

Así, son obtenibles plantas transgénicas que presentan propiedades
10 modificadas, mediante sobreexpresión, supresión o inhibición de genes homólogos (= naturales) o secuencias de tales genes, o expresión de genes heterólogos (= ajenos) o secuencias de tales genes.

Preferiblemente, los compuestos conformes al invento se pueden emplear en cultivos transgénicos que son resistentes frente a herbicidas tomados entre el grupo
15 de las sulfonil-ureas, glufosinato-amonio o glifosato-isopropil-amonio y sustancias activas análogas.

En el caso de la aplicación de las sustancias activas conformes al invento a cultivos transgénicos, junto con los efectos frente a plantas dañinas que se pueden observar en otros cultivos aparecen con frecuencia efectos, que son específicos para
20 la aplicación en el respectivo cultivo transgénico, por ejemplo un espectro modificado o especialmente ampliado de malezas, que se puede combatir, cantidades consumidas modificadas, que se pueden emplear para la aplicación, preferiblemente una buena combinabilidad con los herbicidas, frente a los que es resistente el cultivo transgénico, así como influencia sobre el crecimiento y el rendimiento de las plantas
25 cultivadas transgénicas. Por lo tanto, es objeto del invento también la utilización de los compuestos conformes al invento como herbicidas para combatir plantas dañinas en plantas cultivadas transgénicas.

Además de ello, las sustancias conformes al invento presentan sobresalientes propiedades reguladoras del crecimiento en el caso de plantas cultivadas. Éstas
30 Intervienen regulando en el metabolismo propio de las plantas y por consiguiente se pueden emplear para la influencia deliberada sobre sustancias constitutivas de plantas y para facilitar las cosechas tal como p.ej. por provocación de una desecación y por sofocamiento del crecimiento. Además, se adecuan también para el control y la inhibición generales del crecimiento vegetativo indeseado, sin aniquilar

al mismo tiempo a las plantas. Una inhibición del crecimiento vegetativo desempeña un gran papel en muchos cultivos mono- y di-cotiledóneos, puesto que con ello se puede disminuir o impedir totalmente el tumbamiento.

Los compuestos conformes al invento se pueden aplicar en forma de polvos
5 para proyectar, concentrados emulsionables, soluciones atomizables, agentes para espolvorear o granulados en los preparados usuales. Por lo tanto, son objeto del invento también agentes herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas, que contienen compuestos de la fórmula (I).

Los compuestos de la fórmula (I) se pueden formular de diversos modos,
10 dependiendo de qué parámetros biológicos y/o químico-físicos estén preestablecidos. Como posibilidades de formulación entran en cuestión por ejemplo: polvos para proyectar (WP), polvos solubles en agua (SP), concentrados solubles en agua, concentrados emulsionables (EC), emulsiones (EW), tales como emulsiones del tipo de aceite en agua y de agua en aceite, soluciones atomizables, concentrados para
15 suspensión (SC), dispersiones a base de aceite o agua, soluciones miscibles con aceites, suspensiones para encapsular (CS), agentes para espolvorear (DP), agentes desinfectantes, granulados para la aplicación por esparcimiento y sobre el suelo, granulados (GR) en forma de microgranulados o granulados aplicados por proyección, extensión o adsorción, granulados dispersables en agua (WG), granulados solubles
20 en agua (SG), formulaciones ULV (de volumen ultra-bajo), microcápsulas y ceras. Estos tipos individuales de fórmulas son conocidos en principio y se describen, por ejemplo, en las obras de: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (tecnología química), tomo 7, editorial C. Hauser München, 4ª edición, 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations" (formulaciones plaguicidas), Marcel Dekker,
25 N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, (manual del secado por atomización, 3ª edición de 1979, G. Goodwin Ltd, London.

Los necesarios agentes coadyuvantes de formulación, tales como materiales inertes, agentes tensioactivos, disolventes y otros materiales aditivos, son asimismo conocidos y se describen por ejemplo en las obras de: Watkins, "Handbook of
30 Insecticide Dust Diluents and Carriers" (manual de los diluyentes y vehículos para polvos insecticidas), 2ª edición, Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry" (introducción a la química de los coloides de arcillas) 2ª edición, J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide" (guía de disolventes) 2ª edición, Interscience, N.Y. 1963; "Detergents and Emulsifiers Annual"

- (anual de los detergentes y emulsionantes) de McCutcheon, MC Publ. Corp. Ridgewood N.J.; Sisley y Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte" (aductos con óxido de etileno interfacialmente activos), Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (tecnología química), tomo 7, editorial C. Hanser München, 4ª edición, 1986.

Los polvos para proyectar constituyen preparados uniformemente dispersables en agua, los cuales junto con la sustancia activa, aparte de un material diluyente o inerte, contienen también agentes tensioactivos de tipos iónicos y/o no iónicos (agentes humectantes, agentes dispersantes), p.ej. alquil-fenoles poli(oxietilados), alcoholes grasos poli(oxietilados), aminas grasas poli(oxietiladas), sulfatos de (alcohol graso)-poliglicol-éteres, alcano-sulfonatos, alquil-benceno-sulfonatos, una sal de sodio de ácido 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfónico, una sal de sodio de ácido lignina-sulfónico, una sal de sodio de ácido dibutil-naftaleno-sulfónico o también una sal de sodio de ácido oleoil-metil-táurico. Para la preparación de los polvos para proyectar, las sustancias activas herbicidas se muelen finamente en equipos usuales tales como molinos de martillos, molinos de soplantes y molinos de chorros de aire, y simultáneamente o continuación se mezclan con los agentes coadyuvantes para formulación.

Los concentrados emulsionables se preparan por disolución de la sustancia activa en un disolvente orgánico, p.ej. butanol, ciclohexanona, dimetil-formamida, xileno o también compuestos aromáticos o hidrocarburos de elevado punto de ebullición, o mezclas de los disolventes orgánicos mediando adición de uno o varios agentes tensioactivos de tipos iónicos y/o no iónicos (emulsionantes). Como emulsionantes se pueden utilizar por ejemplo: sales de calcio de ácidos alquil-aril-sulfónicos tales como dodecil-benceno-sulfonato de calcio o emulsionantes no iónicos tales como ésteres poliglicólicos de ácidos grasos, alquil-aril-poliglicol-éteres, (alcohol graso)-poliglicol-éteres, productos de condensación de óxido de propileno y óxido de etileno, alquil-poli-éteres, ésteres de sorbitán tales como p.ej. ésteres de ácidos grasos de sorbitán o ésteres de polioxietilen-sorbitán tales como p.ej. ésteres de ácidos grasos de polioxietilen-sorbitán.

Se obtienen los agentes para espolvorear mediante molienda de la sustancia activa con sustancias sólidas finamente divididas, p.ej. talco, arcillas naturales, tales como caolín, bentonita y pirofilita, o tierra de diatomeas.

Los concentrados para suspensión pueden estar constituidos a base de agua

o de aceites. Por ejemplo, se pueden preparar por molienda en húmedo mediante molinos de perlas usuales en el comercio y eventualmente por adición de agentes tensioactivos, tal como ya se han expuesto p.ej. antes en el caso de los otros tipos de formulaciones.

5 Las emulsiones, p.ej. las emulsiones del tipo de aceite en agua (EW), se pueden preparar por ejemplo mediante agitadores, molinos de coloides y/o mezcladores estáticos, mediando utilización de disolventes orgánicos acuosos y eventualmente agentes tensioactivos, tal como ya se han señalado, p.ej. anteriormente en los casos de los otros tipos de formulaciones.

10 Los granulados se pueden preparar o bien por inyección de la sustancia activa sobre un material inerte granulado capaz de adsorción, o por aplicación de concentrados de sustancias activas mediante pegamentos, p.ej. poli(alcohol vinílico), poli(acrilato de sodio) o también aceites minerales, sobre la superficie de materiales de soporte tales como arena, caolinitas, o de un material inerte granulado. También
15 se pueden granular sustancias activas apropiadas del modo usual para la producción de granallas de fertilizantes - en caso deseado en mezcla con agentes fertilizantes -.

Los granulados dispersables en agua se producen por regla general de acuerdo con los procedimientos usuales tales como secado por atomización, granulación en lecho fluidizado, granulación en bandejas, mezclamiento con mezcladores de alta
20 velocidad y extrusión sin ningún material inerte sólido.

Para la producción de granulados en bandejas, en lecho fluidizado, en extrusores o por atomización, véanse p.ej. los procedimientos señalados en "Spray-Drying Handbook" (manual del secado por atomización) 3ª edición 1979, G. Goodwin Ltd, London; J. E. Browning, "Agglomeration" (aglomeración), Chemical and
25 Engineering 1967, páginas 147 y siguientes; "Perry's Chemical Engineer's Handbook" (manual del ingeniero químico de Perry), 5ª edición McGraw-Hill, Nueva York 1973, páginas 8-57.

Para detalles adicionales acerca de la formulación de agentes fitoprotectores, véanse p.ej. las obras de G.C. Klingman, "Weed Control as a Science" (la represión
30 de malezas como una ciencia), John Wiley and Sons, Inc, Nueva York, 1961, páginas 81-96 y J.D. Freyer, S.A., "Weed Control Handbook" (manual de la represión de malezas), 5ª edición, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103.

Los preparados agroquímicos contienen por regla general de 0,1 a 99 % en

67

peso, especialmente de 0,1 a 95 % en peso, de una sustancia activa de la fórmula (I). En polvos para proyectar, la concentración de sustancia activa asciende p.ej. a aproximadamente 10 a 90 % en peso, el resto hasta 100 % en peso consta de los constituyentes usuales de formulaciones. En el caso de concentrados emulsionables, la concentración de sustancia activa puede ascender aproximadamente a 1 hasta 90, preferiblemente a 5 hasta 80 % en peso. Las formulaciones en forma de polvos finos contienen de 1 a 30 % en peso de sustancia activa, preferiblemente la mayor parte de las veces de 5 a 20 % en peso de sustancia activa, las soluciones atomizables contienen aproximadamente de 0,05 a 80, preferiblemente de 2 a 50 % en peso de sustancia activa. En el caso de granulados dispersables en agua, el contenido de sustancia activa depende en parte de si el compuesto activo se presenta en estado líquido o sólido y de qué agentes coadyuvantes de granulación, materiales de carga, etc., se utilicen. En el caso de los granulados dispersables en agua el contenido de sustancia activa está situado por ejemplo entre 1 y 95 % en peso, preferiblemente entre 10 y 80 % en peso.

Junto a ello, las mencionadas formulaciones de sustancias activas contienen eventualmente los agentes adhesivos, humectantes, dispersantes, emulsionantes, penetrantes, conservantes, protectores frente a las heladas y disolventes, materiales de carga, de soporte y colorantes, antiespumantes, inhibidores de la evaporación y agentes influyen sobre el valor del pH y la viscosidad.

A base de estas formulaciones se pueden preparar también combinaciones con otras sustancias activas como plaguicidas, tales como p.ej. insecticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas, así como con antidotos, agentes fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, p.ej. en forma de una formulación acabada o como una mezcla de depósito.

Como partícipes en las combinaciones para las sustancias activas conformes al invento en formulaciones de mezclas o en una mezcla de depósito (*Tank-Mix*), se pueden emplear por ejemplo sustancias activas conocidas, tal como han sido descritas p.ej. en Weed Reserach 26, 441-445 (1986) o "The Pesticide Manual", 11ª edición, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 1997, y la bibliografía allí citada. Como herbicidas conocidos, que se pueden combinar con los compuestos de la fórmula (I), se han de mencionar p.ej. las siguientes sustancias activas (observación: los compuestos son designados o bien con el "nombre común" de acuerdo con la International Organization for Standardization (ISO) (Organización

Internacional para Normalización o con el nombre químico, eventualmente junto con un número de código usual):

- acetocloro, acifluorfen, aclonifen; AKH 7088, es decir ácido [[[1-[5-[2-cloro-4-(trifluorometil)fenoxil]-2-nitro-fenil]-2-metoxi-etiliden]-amino]-oxil]-acético y su éster metílico; alacloro, alloxidim; ametrin; amidosulfurón; amitrol; AMS, es decir sulfamato de amonio; anilofos; asulam, atrazina, azimsulfurona (DPX-8947); aziprotrin; barban; BAS 516H, es decir 5-fluoro-2-fenil-4H-3,1-benzoxazin-4-ona; benazolina, benfluralina; benfuresato; bensulfurón-metilo, bensulida; bentazona, benzofenap; benzofluoro; benzoilprop-etilo; benztiazurón; bialafos; bifenox; bromacilo; bromobutida; bromofenoxim; bromoxinilo; bromurón; buminafos; busoxinona; butacloro; butamifos; butenacloro; butidazol; butralin; butilato; cafenstrole (CH-900); carbetamida, cafentrazona (ICI-A0051); CDAA, es decir 2-cloro-N,N-di-2-propenil-acetamida; CDEC, es decir éster 2-cloro-alílico de ácido dietil-ditiocarbámico; clometoxifen; cloramben; clorazifop-butilo; clormesulón (ICI-A0051); clorbromurón; clorbufam; clorfenaco; clorflurecol-metilo, cloridazona, clorimurón-etilo; clornitrofen; clorotolurón; cloroxurón; clorprofam; clorsulfurón; clortal-dimetilo; clortiamida; cinmetilin; cinosulfurón; cletodim; clodinafop y sus derivados ésteres (p.ej. clodinafop-propargilo); clomazona; clomeprop; cloproxidim; clopiralid; cumilurón (JC 940); cianazina; cicloato; ciclosulfamurón (AC 104); cicloxidim; ciclurón; cihalofop y sus derivados ésteres (p.ej. el éster butílico, DEH-112); ciperquat; ciprazina; ciprazol; daimurón; 2,4-DB; dalapón; desmedifam; desmetrin; di-allato; dicamba; diclobenil; diclorprop; diclofop y sus ésteres tales como diclofop-metilo; dietatíl; difenoxurón; difenzoquat; diflufenican, dimefurón; dimetacloro; dimetametrin; dimetenamida (SAN-582H); dimetazona; clomazón; dimetipin; dimetrasulfurón, dinitramina; dinoseb; dinoterb; difenamida; dipropetrin; diquat; ditiopir; diurón; DNOC; eglinazina-etilo; EL 77, es decir 5-ciano-1-(1,1-dimetil-etil)-N-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; endotal; EPTC; esprocarb; etalfluralin; etametsulfurón-metilo; etidimurón; etiozin; etofumesato; F5231, es decir N-[2-cloro-4-fluoro-5-[4-(3-fluoro-propil)-4,5-dihidro-5-oxo-1H-tetrazol-1-il]-fenil]-etanosulfonamida; etoxifen y sus ésteres (p.ej. el éster etílico HN-252); etobenzanid (HW 52); fenoprop; fenoxan, fenoxaprop y fenoxaprop-P así como sus ésteres, p.ej. fenoxaprop-P-etilo y fenoxaprop-etilo; fenoxidim; fenurón; flamprop-metilo; flazasulfurón; fluazifop y fluazifop-P y sus ésteres, p.ej. fluazifop-butilo y fluazifop-P-butilo; flucloralin; flumetsulam; flumeturón; flumicloraco y sus ésteres (p.ej. el éster pentílico, S-23031); flumioxazin (S-482); flumipropin; flupoxam (KNW-

739); fluorodifen; fluorodiglicofen-etilo; fluopropacil (UBIC-4243); fluridona; flurocloridona; fluroxipir; flurtamona; fomesafen; fosamina; furiloxifen; glufosinato; glifosato; halosafen; halosulfurón y sus ésteres (p.ej. el éster metílico, NC-319); haloxifop y sus ésteres; haloxifop-P (=R-haloxifop) y sus ésteres; hexazinona;

5 imazapir; imazametabenz-metilo; imazaquin y sus sales tales como la sal de amonio; ioxinilo; imazetametapir; imazetapir; imazosulfurón; isocarbamid; isopropalin; isoproturón; isourón; isoxaben; isoxapirifop; karbutilate; lactofen; lenacil; linurón; MCPA; MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidid; metamitrón; metazacloro; metam;

10 metabenzatiazurón; metazol; metoxifenona; metildimron; metabenzurón; metobenzurón; metobromurón; metolacloro; metosulam (XRD511); metoxurón; metribuzin; metsulfurón-metilo; MH; molinato; monalida; monolinurón; monurón; dihidrógeno-sulfato de monocarbamida; MT128, es decir 6-cloro-N-(3-cloro-2-propenil)-5-metil-N-fenil-3-piridazinamina; MT5950, es decir N-[3-cloro-4-(1-metil-etil)fenil]-2-metil-pentanamida; naproanilida; napropamida; naptalam; NC 310, es decir 4-(2,4-dicloro-

15 benzoil)-1-metil-5-benciloxi-pirazol; neburón; nicosulfurón, nipiraclufen; nitralin, nitrofen; nitrofluorfen; norflurazon; orbencarb; orizalin, oxadiargil (RP-020630); oxadiazón; oxifluorfen; paraquat; pebulato; pendimetalina; perfluidona; fenisofam; fenmedifam; picloram; piperofos; piributicarb; pirifenop-butilo; pretilacloro; primisulfurón-metilo; prociazina; prodiamina; profluralin; proglinazina-etilo; prometón;

20 prometrin; propacloro; propanil; propaquizafop y sus ésteres; propazina; profam; propisocloro; propizamida; prosulfalin; prosulfocarb; prosulfurón (CGA-152005); prinacloro; pirazolinato; pirazón; pirazosulfurón-etilo; pirazoxifen; piridato; piritiobaco (KIH-2031); piroxofop y sus ésteres (p.ej. el éster propargílico); quincoloraco; quinmeraco; quinofof y sus derivados ésteres; quizalofop y quizalofop-P y sus

25 derivados ésteres p.ej. quizalofop-etilo; quizalofop-P-tefurilo y -etilo; renridurón; rimsulfurón (DPX-E-9636); S 275, es decir 2-[4-cloro-2-fluoro-5-(2-propinilo)-fenil]-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol; secbumetón; setoxidim; sidurón; simazina; simetrin, SN 106279, es decir ácido 2-[[7-[2-cloro-4-(trifluoro-metil)-fenoxi]-2-naftalenil]-oxi]-propanoico y su éster metílico; sulfentrazón (FMC-97285, F-6285); sulfazurón;

30 sulfometurón-metilo; sulfosato (ICI-A-0224); TCA; tebutam (GCP-5544); tebutiurón; terbacil; terbucarb; terbucloro; terbumetón; terbutilazina; terbutrin; TFH 450, es decir N,N-dietil-3-[(2-etil-6-metil-fenil)-sulfonil]-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamida; tenilcloro (NSK-850); tiazaflurón; tiazopir (Mon-13200); tidiazimin (SN-24085); tiobencarb; tifensulfurón-metilo; tiocarbazil; tralkoxidim; tri-allato; triasulfurón; triazofenamida,

tribenurón-metilo; triclopir; tridifano; trietazina; trifluralin; triflusulfurón y sus ésteres (p.ej. el éster metílico, DPX-66037); trimeturón; tsitodef; vernolato; WL 110547, es decir 5-fenoxi-1-[3-(trifluorometil)-fenil]-1H-tetrazol; UBH-509; D-489; LS 82-556; KPP-300; NC-324; NC-330; KH-218; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-5 8910; V-53482; PP-600; MBH-001; KIH-9201; ET-751; KIH-6127 y KIH-2023.

Para la aplicación, las formulaciones que están presentes en una forma usual en el comercio, se diluyen eventualmente de un modo usual mediante agua, p.ej. en el caso de polvos para proyectar, concentrados emulsionables, dispersiones y granulados dispersables en agua. Los preparados en forma de polvos finos, los 10 granulados para el suelo o para esparcir así como las soluciones atomizables ya no se diluyen antes de la aplicación usualmente con otros materiales inertes.

Con las condiciones externas, tales como la temperatura, la humedad, el tipo del herbicida utilizado, etc., varía la necesaria cantidad consumida de los compuestos de la fórmula (I). Ésta puede fluctuar dentro de amplios límites, p.ej. entre 0,001 y 15 10,0 kg/ha o más de la sustancia activa, pero preferiblemente está situada entre 0,005 y 5 kg/ha.

Los siguientes Ejemplos explican el invento.

A. Ejemplos químicos

20 1.1 Preparación de (2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil)-ciclohexano-1,3-diona

Etapas 1: 2-cloro-6-metiltio-tolueno

200 g (1,24 mol) de 2,6-dicloro-tolueno se disolvieron en 600 ml de hexametil-triamida de ácido fosfórico y se mezclaron con 130,41 g (1,86 mol) de tiometilato de sodio. A continuación se calentó a 100°C durante 3 h. Se dejó enfriar, se añadieron a ello 88,2 g (0,5 mol) de yodometano y se dejó seguir agitando durante 0,5 h a la temperatura ambiente. A continuación, la tanda se vertió sobre 3,5 l de agua y se extrajo con acetato de etilo. Las fases orgánicas reunidas se lavaron con agua, se secaron sobre MgSO₄ y se concentraron totalmente en un evaporador 30 rotatorio.

Rendimiento: 208,85 g (97 % del rendimiento teórico) como un aceite amarillo

¹H NMR (CDCl₃): δ 2,4 (s, 3H), 2,42 (s, 3H), 7,0-7,18 (m, 3H)

Etapa 2: 2-cloro-3-metil-4-metiltio-acetofenona

47,36 g (0,60 mol) de cloruro de acetilo en 200 ml de 1,2-dicloro-etano se añadieron gota a gota a 15-20°C a una suspensión de 90,79 g (0,68 mol) de cloruro de aluminio en 200 ml de 1,2-dicloro-etano. A continuación, se añadió gota a gota una solución de 103,14 g (0,60 mol) de 2-cloro-6-metiltio-tolueno en 400 ml de 1,2-dicloro-etano. Se dejó agitar durante una noche a la temperatura ambiente y se vertió la mezcla de reacción sobre una mezcla de 1 l de hielo y 300 ml de ácido clorhídrico concentrado. Se extrajo con cloruro de metileno. Las fases orgánicas reunidas se lavaron con agua, se secaron sobre MgSO_4 y se concentraron totalmente en un evaporador rotatorio. El residuo se destiló en vacío.

Rendimiento: 111,24 g (87 % del teórico)

de cristales incoloros con un punto de fusión de 45-46°C

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 2,42 (s, 3H), 2,5 (s, 3H), 2,6 (s, 3H), 7,05 (d, 1H), 7,35 (d, 1H)

Etapa 3: 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-acetofenona

223,48 g (1,04 mol) de 2-cloro-3-metil-4-metiltio-acetofenona se disolvieron en 1,8 l de ácido acético glacial y se mezclaron con 27,47 g (0,08 mol) de wolframato de sodio. A continuación se dejaron fluir gota a gota mediando enfriamiento 203,83 g de una solución al 30 % de peróxido de hidrógeno y se agitó ulteriormente durante 1,5 d a la temperatura ambiente. Se diluyó con 1,5 l de agua, el material sólido precipitado se filtró con succión y se lavó con agua y luego se secó.

Rendimiento: 123,35 g (48 % del teórico)

de cristales incoloros con un punto de fusión de 110-111°C

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 2,62 (s, 3H), 2,8 (s, 3H), 3,12 (s, 3H), 7,38 (d, 1H), 8,08 (d, 1H)

Etapa 4: ácido 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-benzoico

60 g (0,24 mol) de 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-acetofenona se disolvieron en 510 ml de dioxano y se mezclaron con 870 g de una solución al 13 % de hipoclorito de sodio. A continuación, se calentó todavía durante 1 h a 80°C. Después del enfriamiento, la fase inferior se separó, se diluyó con agua y se acidificó con ácido clorhídrico. El material sólido precipitado se filtró con succión, se lavó con agua y se secó.

Rendimiento: 53,02 g (88 % del teórico)

de cristales incoloros con un punto de fusión de 230-231 °C

^1H NMR ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$): δ 2,75 (s, 3H), 3,3 (s, 3H), 7,75 (d, 1H),
7,98 (d, 1H)

5

Etapas 5: 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo

53,02 g (0,21 mol) de ácido 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-benzoico se disolvieron en 400 ml de metanol y se gasearon con HCl durante 3 h a la temperatura de reflujo. A continuación, se dejó enfriar y se concentró totalmente en un evaporador rotatorio.

10

Rendimiento: 54,93 g (98 % del teórico)

de cristales incoloros con un punto de fusión de 107-108 °C

^1H NMR (CDCl_3): δ 2,82 (s, 3H), 3,15 (s, 3H), 3,98 (s, 3H), 7,65 (d, 1H),
8,04 (d, 1H)

15

Etapas 6: 3-bromometil-2-cloro-4-metilsulfonil-benzoato de metilo

44,14 g (0,17 mol) de 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo se disolvieron en 600 ml de tetracloruro de carbono y se mezclaron con 29,91 g (0,17 mol) de N-bromo-succinimida y 0,41 g de peróxido de dibenzofl. A continuación, se dejó hervir a reflujo y se iluminó con una lámpara de 300 W. La mezcla de reacción se filtró, el material filtrado se concentró y el residuo se recogió en dietil-éter. La solución se mezcló con n-heptano, el material sólido precipitado se filtró con succión y se secó.

20

Rendimiento: 38,82 g (67 % del teórico)

25

de cristales incoloros con un punto de fusión de 74-75 °C

^1H NMR (CDCl_3): δ 3,35 (s, 3H), 4,00 (s, 3H), 5,3 (s, ancho, 2H),
7,8 (d, 1H), 8,15 (d, 1H)

Etapas 7: 2-cloro-3-formil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo

30

89,2 g (0,26 mol) de 2-cloro-3-bromometil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo se disuelven en 500 ml de acetonitrilo y se mezclan a la temperatura ambiente con 52,0 g (0,444 mol) de N-metil-morfolina-N-óxido. La tanga se agita posteriormente a la temperatura ambiente durante 18 horas, se concentra por evaporación rotatoria, se recoge en diclorometano y se lava múltiples veces con agua. Después de la

concentración por evaporación rotatoria, se obtienen 57,3 g (80 % del rendimiento teórico) de 2-cloro-3-formil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo con un punto de fusión de 104-105°C.

5 Etapa 8: 2-cloro-3-hidroxiiminometil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo

55,23 g (0,199 mol) de 2-cloro-3-formil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo se suspenden en una mezcla de 400 ml de metanol y 100 ml de agua y se reúnen con 15,27 g (0,219 mol) de cloruro de hidroxil-amonio. A continuación, se añaden gota a gota lentamente a la temperatura ambiente 11,56 g (0,11 mol) de carbonato de sodio - disueltos en 100 ml de agua -. Después de 4 horas a la temperatura ambiente, el metanol se separa por evaporación rotatoria, el residuo se diluye con agua y se extrae tres veces con diclorometano. Se obtienen 56,05 g (96 % del rendimiento teórico) de 2-cloro-3-hidroxiiminometil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo con un punto de fusión de 126-130°C.

15

Etapa 9: 2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de metilo

1,10 g (3,8 mmol) de 2-cloro-3-hidroxiiminometil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo se disuelven en 50 ml de dimetil-formamida y se mezclan a la temperatura ambiente con 0,50 g (3,8 mmol) de N-cloro-succinimida. Después de agitar durante 4 horas, se enfría a 0°C, se mezcla con 0,53 g (7,5 mmol) de metil-propargil-éter y a continuación se reúne con 0,38 g (3,8 mmol) de trietil-amina. Después de agitar durante 16 horas a la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se concentra, se recoge en diclorometano y se lava con una solución de hidrógeno-carbonato de sodio y con agua. Después de la concentración por evaporación rotatoria se obtienen 1,24 g (90,7 % del rendimiento teórico) de 2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de metilo como un aceite incoloro.

25

Etapa 10: ácido 2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico

1,23 g (3,4 mmol) de 2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de metilo se disuelven en una mezcla de 30 ml de tetrahidrofurano y 20 ml de agua y se reúnen con 0,15 g (3,8 mmol) de hidróxido de sodio. Después de haber agitado durante 18 horas a la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se concentra, se ajusta a pH 2 con ácido clorhídrico 2 N y se extrae con diclorometano.

30

Se obtienen 1,05 g (94,8 % del rendimiento teórico) de ácido 2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico como un aceite amarillento.

Etapa 11: 2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato
de (3-oxo-1-ciclohexenilo)

1,04 g (3,0 mmol) de ácido 2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico se disponen previamente en común con 0,37 g (3,3 mmol) de ciclohexanodiona en 50 ml de diclorometano y se reúnen con 0,68 g (3,3 mmol) de dicitlohexil-carbodiimida. Después de haber agitado durante 16 horas a la temperatura ambiente, el precipitado se filtra con succión y el material filtrado se lava con agua. Después de haber eliminado el disolvente, se obtienen 1,22 g (92 % del rendimiento teórico) de 2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de (3-oxo-1-ciclohexenilo) como un aceite amarillento, parcialmente cristalino.

Etapa 12: (2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil)-ciclohexano-1,3-diona

1,2 g (2,7 mmol) de 2-cloro-3-(5-metoxi-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de (3-oxo-1-ciclohexenilo) se disuelven en 50 ml de acetonitrilo juntamente con 0,5 g (4,9 mmol) de trietil-amina y se mezclan con 4 gotas de cianhidrina de acetona. Después de 16 horas, se filtra, el material filtrado se concentra por evaporación, se recoge en agua y se ajusta con ácido clorhídrico 2 N un valor del pH de 2. Después de haber filtrado con succión, se obtienen 1,2 g (100 % del rendimiento teórico) de (2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil)-ciclohexano-1,3-diona con un punto de fusión de 39-40°C.

25

1.2 Preparación de 2-(2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil)-ciclohexano-1,3-diona

Etapa 1: 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de metilo

0,80 g (2,7 mmol) de 2-cloro-3-hidroxiiminometil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo se disuelven junto con 0,38 g (2,9 mmol) de N-cloro-succinimida en 20 ml de dimetil-formamida. Después de haber agitado durante 4 horas a la temperatura ambiente, se añaden gota a gota a 0°C 0,49 g (2,9 mmol) de alil-benceno y a continuación 0,29 g (2,9 mmol) de trietil-amina. Después de haber agitado durante

16 horas a la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se concentra por evaporación rotatoria, el residuo se disuelve en diclorometano y se lava con una solución de hidrógeno-carbonato de sodio y con agua. Después de haber secado sobre sulfato de magnesio y de haber evaporado el disolvente, se obtienen 1,1 g (100 % del rendimiento teórico) de 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de metilo como un aceite incoloro.

Etapa 2: 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico

1,02 g (2,5 mmol) de 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de metilo se disuelven en 20 ml de metanol y se reúnen a la temperatura ambiente junto con 0,15 g (3,7 mmol) de hidróxido de sodio - disueltos en 10 ml de agua -. Después de 16 horas, el metanol se elimina por destilación, el residuo se diluye con agua y después de la acidificación a un pH de 2 se extrae con diclorometano. Después de concentración por evaporación rotatoria, se obtienen 0,85 g (87 % del rendimiento teórico) de ácido 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico como una resina amarillenta.

Etapa 3: 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de (3-oxo-1-ciclohexenilo)

0,83 g (2,1 mmol) de ácido 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico se reúnen en 20 ml de diclorometano con 0,26 g (2,3 mmol) de ciclohexanodiona, a continuación se añaden gota a gota a la temperatura ambiente 0,48 g (0,23 mmol) de diciclohexil-carbodiimida - disueltos en 10 ml de diclorometano -. Después de 16 horas, la mezcla de reacción se filtra, el material filtrado se lava con una solución de hidrógeno-carbonato de sodio y con agua, y después de haber secado se concentra por evaporación rotatoria con sulfato de magnesio. Se obtienen 0,94 g (92 % del rendimiento teórico) de 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de (3-oxo-1-ciclohexenilo) con un punto de fusión de 62-64°C.

Etapa 4: 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil-ciclohexano-1,3-diona

0,93 g (1,9 mmol) de 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de (3-oxo-1-ciclohexenilo) se disuelven junto con 0,35 g (3,4 mmol) de trietil-amina y se mezclan con 4 gotas de cianhidrina de acetona. Después de 16

- 33 -

horas, la mezcla de reacción se filtra, el material filtrado se concentra por evaporación rotatoria y después de haber recogido en agua se ajusta con ácido clorhídrico 2 N un pH de 2. Después de haber filtrado con succión y secado, se obtienen 0,93 g (100 % del rendimiento teórico) de 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil-ciclohexano-1,3-diona con un punto de fusión de 72-76°C.

Los Ejemplos que se exponen en las siguientes Tablas se prepararon análogamente a los métodos antes mencionados o son obtenibles análogamente a los métodos antes mencionados.

Las abreviaturas utilizadas significan:

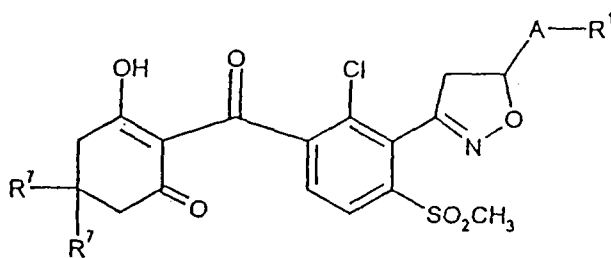
5	Me = metilo	Bu = butilo	Et = etilo
	Ph = fenilo	Pr = propilo	Py = piridilo
	c = ciclo	i = iso	t = terciario
	Fp. = punto de fusión	Nr. = N°	

10

Tabla 1: Compuestos conformes al invento de la fórmula general (I), en la que los sustituyentes y símbolos tienen los siguientes significados:

15	$R^2 = \text{Cl}$	$R^3 = \text{SO}_2\text{Me}$	$R^4 = \text{H}$	$R^5 = \text{H}$
	$R^6 = \text{OH}$	$R^a = \text{H}$	$R^b = \text{H}$	$R^c = \text{H}$
	$Y = \text{CH}_2$	$Z = \text{CH}_2$	$v = 1$	$w = 2$

20



(I)

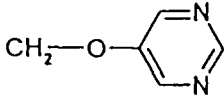
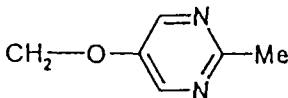
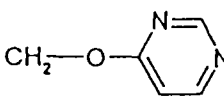
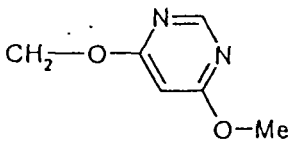
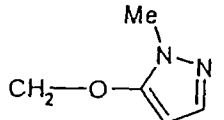
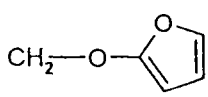
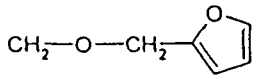
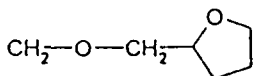
Nr.	A-R ¹	R ⁷	Datos Físicos
1.3	CH ₂ -OMe	H	Fp. 30-34° C
1.4	CH ₂ -OEt	H	Resina

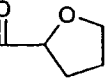
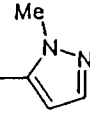
5

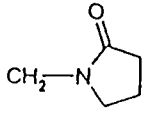
10

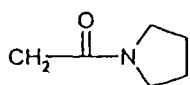
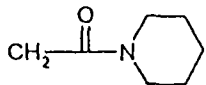
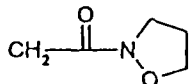
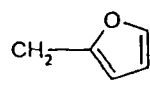
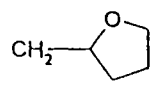
Nr.	A-R ¹	R ⁷	Datos Físicos	
1.5	CH ₂ -OPr	H	Resina	
1.6	CH ₂ -OBu	H	Resina	
1.7	CH ₂ -O(CH ₂) ₅ CH ₃	H	Aceite	
1.8	CH ₂ -O-c-Pr	H		
1.9	CH ₂ -OCH ₂ -c-Pr	H	Fp. 42-43° C	
1.10	CH ₂ -O-c-Bu	H		
1.11	CH ₂ -O-c-Pentilo	H	Resina	
1.12	CH ₂ -O-c-Hexilo	H	Aceite	
1.13	CH ₂ -O- 	H		
1.14	CH ₂ -O- 	H		
1.15	CH ₂ -OCH=CH ₂	H		
1.16	CH ₂ -OCH ₂ CH=CH ₂	H	Fp. 60-62° C	
1.17	CH ₂ -OCH ₂ CH=CHCH ₃	H		
1.18	CH ₂ -OCH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	H		
1.19	CH ₂ -OCH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	Me		
1.20	CH ₂ -OCH ₂ CH-i-Pr	H		
1.21	CH ₂ -OCH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	H		
1.22	CH ₂ -OCH ₂ -c-Pentilo	H	Aceite	
1.23	CH ₂ -OCH ₂ -c-Hexilo	H		
1.24	CH ₂ -OCH ₂ C≡CH	H		
1.25	CH ₂ -OCH ₂ C≡CCH ₃	H		
1.26	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OMe	H		
1.27	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OEt	H		

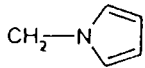
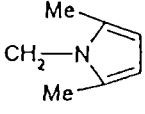
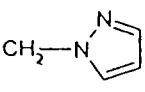
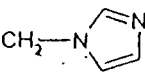
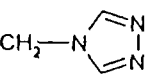
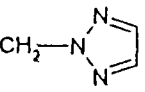
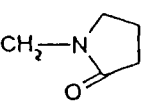
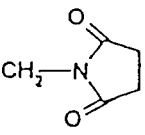
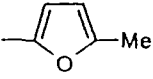
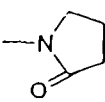
Nr.	A-R ¹	R ⁷	Datos Físicos	
1.28	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OPr	H		
1.29	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ O-i-Pr	H		
1.30	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	H		
1.31	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ SMe	H		
1.32	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	H	Resina	
1.33	CH ₂ -OCH ₂ CHF ₂	H		
1.34	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ F	H		
1.35	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ Cl	H		
1.36	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ Br	H		
1.37	CH ₂ -OCH ₂ CCl ₃	H		
1.38	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ CH ₂ F	H		
1.39	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	H		
1.40	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ CH ₂ Br	Me		
1.41	CH ₂ -O(CH ₂) ₃ CF ₃	H		
1.42	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ CF ₃	H		
1.43	CH ₂ -OPh	Me	Fp. 68-69° C	
1.44	CH ₂ -O-(4-Me-Ph)	H		
1.45	CH ₂ -O-(3-CF ₃ -Ph)	H		
1.46	CH ₂ -O-(2-F-Ph)	H		
1.47	CH ₂ -O-(3-F-Ph)	Me		
1.48	CH ₂ -O-(4-F-Ph)	H		
1.49	CH ₂ -O-(4-NO ₂ -Ph)	H		
1.50	CH ₂ -O-(2-Pyridyl)	H		
1.51	CH ₂ -O-(3-Pyridyl)	H		
1.52	CH ₂ -O-(4-Pyridyl)	H		

Nr.	A-R ¹	R ⁷	Datos Físicos	
1.53		H		
1.54		Me		
1.55		H		
1.56		H		
1.57		H		
1.58		Me		
1.59		H		
1.60		H	Fp. 52-56° C	
1.61	CH ₂ -O-(2-Py)	H		
1.62	CH ₂ -O-(3-Py)	H		
1.63	CH ₂ -O-(4-Py)	H		
1.64	CH ₂ -OEt	Me		
1.65	CH ₂ -OMe	Me		
1.66	CH ₂ -OPr	Me		
1.67	CH ₂ -OPh	Me		
1.68	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	Me		

Nr.	A-R ¹	R ⁷	Datos Físicos
1.69	CH ₂ -SMe	H	Fp. 48-49° C
1.70	CH ₂ -SEt	H	
1.71	CH ₂ -SPr	H	
1.72	CH ₂ -SCH ₂ CH=CH ₂	H	
1.73	CH ₂ -SPh	H	
1.74	CH ₂ -SO ₂ Me	H	
1.75	CH ₂ -SOMe	H	
1.76	CH ₂ -SO ₂ Et	H	
1.77	CH ₂ -S-c-Pentilo	H	
1.78	CH ₂ -SCH ₂ CF ₃	H	
1.79	CH ₂ -NH-CHO	H	Fp. 88-89° C
1.80	CH ₂ -NH-CO-Me	H	
1.81	CH ₂ -NH-CO-i-Pr	H	
1.82	CH ₂ -NH-CO- 	H	Resina
1.83	CH ₂ -NH-CO- 	H	
1.84	CH ₂ -NH-CO-(2-Py)	H	
1.85	CH ₂ -NH-CO-(3-Py)	H	
1.86	CH ₂ -NH-CO- 	H	
1.87	CH ₂ -NH-CO-CF ₃	H	
1.88	CH ₂ -NH-CO-CH ₂ Cl	H	
1.89	CH ₂ -NH-CO-CH ₂ OMe	H	
1.90	CH ₂ -N(Me)-CHO	H	

Nr.	A-R ¹	R ⁷	Datos Físicos	
1.91	CH ₂ -N(Me)-CO-Me	H		
1.92		H		
1.93	CH ₂ -N(Et)-CHO	H		
1.94	CH ₂ -NH-SO ₂ Me	H	Fp. 122-124° C	
1.95	CH ₂ -NH-SO ₂ Et	H		
1.96	CH ₂ -NH-SO ₂ Pr	H		
1.97	CH ₂ -NH-SO ₂ CH ₂ Cl	H		
1.98	CH ₂ -NH-SO ₂ CH ₂ CN	H		
1.99	CH ₂ -NH-SO ₂ -c-Pr	H		
1.100	CH ₂ -NH-SO ₂ -c-Pentilo	H		
1.101	CH ₂ -NH-SO ₂ Ph	H		
1.102	CH ₂ -NH-SO ₂ -(4-Me-Ph)	H		
1.103	CH ₂ -NH-SO ₂ CF ₃	H		
1.104	CH ₂ -NH-SO ₂ CHCl ₂	H		
1.105	CH ₂ -NH-CO-c-Pr	H		
1.106	CH ₂ -NH-CO-c-Bu	H		
1.107	CH ₂ -NH-CO-c-Pentilo	H		
1.108	CH ₂ -NH-CO-Ph	H		
1.109	CH ₂ -NH-CO-(2-Cl-Ph)	H		
1.110	CH ₂ -N(Me)-CO-Ph	H		
1.111	CH ₂ -CO ₂ H	H		
1.112	CH ₂ -CO ₂ Me	H		
1.113	CH ₂ -CO ₂ Et	H		
1.114	CH ₂ -CO ₂ -i-Pr	H		

Nr.	A-R ¹	R ⁷	Datos Físicos
1.115	CH ₂ -CO ₂ -t-Bu	H	
1.116	CH ₂ -CONH ₂	H	Fp. 122-124° C
1.117	CH ₂ -CO ₂ NHMe	H	
1.118	CH ₂ -CO ₂ N(Me) ₂	H	
1.119	CH ₂ -CO ₂ N(Et) ₂	H	
1.120		H	
1.121		H	
1.122	CH ₂ -CO-NH-OMe	H	
1.123	CH ₂ -CO-NH-OEt	H	
1.124	CH ₂ -CO-N(Me)-OMe	H	
1.125		H	
1.126	CH ₂ -CO-NH-OCH ₂ CH=CH ₂	H	
1.127	CH ₂ -CN	H	Resina
1.128	(CH ₂) ₂ -CN	H	
1.129	(CH ₂) ₃ -CN	H	
1.130	CH ₂ -(2-Py)	H	
1.131	CH ₂ -(3-Py)	H	
1.132	CH ₂ -(4-Py)	H	
1.133		H	
1.134		H	

Nr.	A-R ¹	R ⁷	Datos Físicos	
1.135		H		
1.136		H		
1.137		H		
1.138		H		
1.139		H		
1.140		H		
1.141		H		
1.142		H		
1.143	2-Piridilo	H	Resina	
1.144	3-Piridilo	H		
1.145	4-Piridilo	H		
1.146	2-Furilo	H		
1.147	2-Tetrahidrofuranilo	H		
1.148		H		
1.149		H		

5

10

15

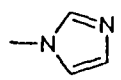
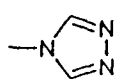
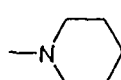
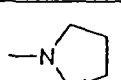
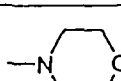
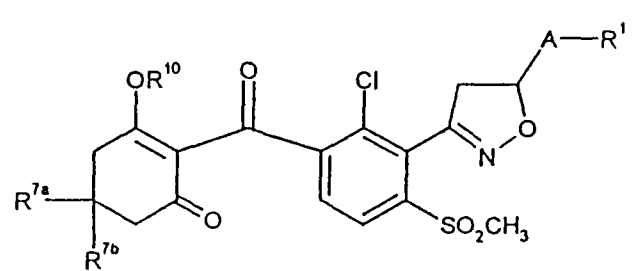
Nr.	A-R ¹	R ⁷	Datos Físicos	
1.150		H		
1.151		H		
1.152		H		
1.153		H		
1.154		H		

Tabla 2: Compuestos conformes al invento de la fórmula general (I), en la que los sustituyentes y símbolos tienen los siguientes significados:

$R^2 = Cl$ $R^3 = SO_2Me$ $R^4 = H$ $R^5 = H$
 $R^6 = OR^{10}$ $R^7 = R^{7a}, R^{7b}$ $R^a = H$ $R^b = H$
 $R^c = H$ $Y = CH_2$ $Z = CH_2$ $v = 1$
 $w = 2$



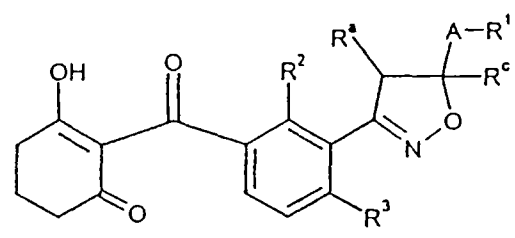
(I)

Nr.	A-R ¹	R ¹⁰	R ^{7a}	R ^{7b}	Datos Físicos
2.1	CH ₂ -OMe	CO-Ph	H	H	Fp. 30-34° C

Nr.	A-R ¹	R ¹⁰	R ^{7a}	R ^{7b}	Datos Físicos	
2.2	CH ₂ -OEt	CO-Ph	H	H		
2.3	CH ₂ -OMe	CO-Ph	H	Me	Resina	
2.4	CH ₂ -OPr	CO-Ph	Me	Me		
2.5	CH ₂ -O- 	SO ₂ Me	H	H		
2.6	CH ₂ -O- 	SO ₂ Et	H	H		
2.7	CH ₂ -OMe	SO ₂ Ph	H	H		
2.8	CH ₂ -OCH ₂ CH=CH ₂	SO ₂ Ph	H	H		
2.9	CH ₂ -OCH ₂ C≡CCH ₃	SO ₂ Ph	H	H		
2.10	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	SO ₂ Ph	H	H	Resina	
2.11	CH ₂ -OEt	SO ₂ (4-Me-Ph)	H	H		
2.12	CH ₂ -O-c-Pr	SO ₂ (4-Me-Ph)	H	H		
2.13	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OMe	SO ₂ (4-Me-Ph)	H	H		
2.14	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	SO ₂ (CH ₂) ₂ Me	H	H		
2.15	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	SO ₂ (CH ₂) ₃ Me	H	H		
2.16	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ Cl	SO ₂ Ph	H	H		
2.17	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ Br	SO ₂ Ph	H	H		
2.18	CH ₂ -OPh	SO ₂ Ph	H	H		
2.19	CH ₂ -OPh	SO ₂ Ph	Me	Me		
2.20	CH ₂ -OPh	SO ₂ Ph	Me	H		
2.21	CH ₂ -O-(4-F-Ph)	SO ₂ Ph	Me	H		
2.22	CH ₂ -S-Ph	SO ₂ Ph	H	H		

Tabla 3: Compuestos conformes al invento de la fórmula general (I), en la que los sustituyentes y símbolos tienen los siguientes significados:

$R^4 = H$ $R^5 = H$ $R^6 = OH$ $R^7 = H$
 $R^b = H$ $Y = CH_2$ $Z = CH_2$ $v = 1$
 $w = 2$

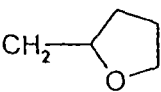
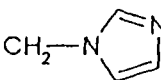
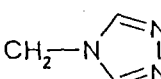
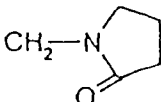


(I)

5

Nr.	A-R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Datos Físicos
3.1	CH ₂ -OMe	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Fp. 122-124° C
3.2	CH ₂ -OMe	Br	SO ₂ Me	H	H	
3.3	CH ₂ -OMe	Cl	Cl	H	H	
3.4	CH ₂ -OMe	Br	Br	H	Me	
3.5	CH ₂ -OMe	I	SO ₂ Me	H	H	Resina
3.6	CH ₂ -OMe	NO ₂	SO ₂ Me	H	H	Fp. 148° C
3.7	CH ₂ -OMe	Me	SO ₂ Me	H	H	
3.8	CH ₂ -OMe	Me	Br	H	H	
3.9	CH ₂ -OMe	Cl	SO ₂ Me	Me	H	
3.10	CH ₂ -OMe	Cl	SO ₂ Me	Me	Me	
3.11	CH ₂ -OEt	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Fp. 80-83° C
3.12	CH ₂ -OEt	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 124° C
3.13	CH ₂ -OEt	NO ₂	SO ₂ Et	H	H	

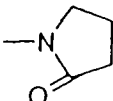
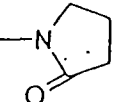
Nr.	A-R ¹	R ²	R ³	R ^a	R ^c	Datos Físicos
3.14	CH ₂ -OEt	Cl	SO ₂ Et	H	Me	Fp. 88-92° C
3.15	CH ₂ -OEt	Br	Br	H	H	
3.16	CH ₂ -OEt	NO ₂	SO ₂ Et	H	Me	
3.17	CH ₂ -OPr	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 60-63° C
3.18	CH ₂ -OPr	Cl	SO ₂ Et	H	Me	
3.19	CH ₂ -OPr	Cl	SO ₂ Me	H	H	Fp. 87-89° C
3.20	CH ₂ -OBu	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.21	CH ₂ -OBu	NO ₂	SO ₂ Me	H	Me	
3.22	CH ₂ -OBu	NO ₂	SO ₂ Me	H	H	
3.23	CH ₂ -O-i-Pr	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.24	CH ₂ -O-c- Pentilo	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.25	CH ₂ -OCH ₂ CH=CH ₂	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 46° C
3.26	CH ₂ -OCH ₂ C≡CH	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.27	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OMe	Cl	SO ₂ Me	Me	Me	
3.28	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Resina
3.29	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ F	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.30	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OMe	Cl	SO ₂ Et	H	H	
3.31	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OMe	Cl	SO ₂ Pr	H	H	
3.32	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	Cl	SO ₂ Et	H	H	
3.33	CH ₂ -SMe	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 80-82° C
3.34	CH ₂ -SPr	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.35	CH ₂ -NH-CHO	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.36	CH ₂ -NH-CHO	Cl	SO ₂ Me	Me	H	
3.37	CH ₂ -NH-CO-CF ₃	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.38	CH ₂ -NH-SO ₂ Me	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 125-126° C

Nr.	A-R ¹	R ²	R ³	R ^a	R ^c	Datos Físicos	
3.39	CH ₂ -N(Me)-SO ₂ Me	Cl	SO ₂ Me	H	Me		
3.40	CH ₂ -NH-CO-c-Pr	Cl	SO ₂ Et	H	H		
3.41	CH ₂ -CO ₂ Me	Cl	SO ₂ Me	H	Me		
3.42	CH ₂ -CO ₂ Et	Cl	SO ₂ Me	H	Me		
3.43	CH ₂ -CONH ₂	Cl	SO ₂ Me	H	Me		
3.44	CH ₂ -CONH ₂	Cl	SO ₂ Et	H	H		
3.45	CH ₂ -CONH ₂	Cl	SO ₂ Me	H	Me		
3.46	CH ₂ -CN	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Fp. 138-142° C	
3.47	CH ₂ -CN	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 114° C	
3.48	CH ₂ -CN	Cl	SO ₂ Et	H	Me	Fp. 102-104° C	
3.49	CH ₂ -CN	Cl	SO ₂ Pr	H	H		
3.50	CH ₂ -CN	NO ₂	SO ₂ Me	H	H		
3.51	CH ₂ -CN	NO ₂	SO ₂ Et	H	H		
3.52	CH ₂ -CN	NO ₂	SO ₂ Pr	H	H		
3.53	CH ₂ -CN	NO ₂	SO ₂ Bu	H	H		
3.54	CH ₂ -CN	NO ₂	SO ₂ Me	Me	Me		
3.55		NO ₂	SO ₂ Me	H	H		
3.56		NO ₂	SO ₂ Me	H	H	Resina	
3.57		NO ₂	SO ₂ Me	H	H		
3.58		Br	Br	H	H		

5

10

15

Nr.	A-R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R	Datos Físicos
3.59	2-Piridilo	Br	Br	H	H	
3.60	2-Piridilo	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 124-126° C
3.61	3-Piridilo	Cl	SO ₂ Et	H	H	
3.62		Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 164-166° C
3.63		Cl	SO ₂ Et	H	Me	
3.64	2-Tetrahidropiranilo	Cl	SO ₂ Et	H	H	
3.65	2-Tetrahidropiranilo	Cl	SO ₂ Et	H	Me	

20

B. Ejemplos de formulación

1. Agente para espolvorear

Se obtiene un agente para espolvorear mezclando 10 partes en peso de un compuesto de la fórmula general (I) y 90 partes en peso de talco como material inerte, y desmenuzándolas en un molino de impactos.

2. Polvo dispersable

Se obtiene un polvo humectable, fácilmente dispersable en agua, mezclando 25 partes en peso de un compuesto de la fórmula general (I), 64 partes en peso de cuarzo que contiene caolín como material inerte, 10 partes en peso de lignina-sulfonato de potasio y 1 parte en peso de oleoil-metil-taurato de sodio como agentes humectantes y dispersantes, y moliéndolas en un molino de púas.

3. Concentrado para dispersión

Se obtiene un concentrado para dispersión, fácilmente dispersable en agua, mezclando 20 partes en peso de un compuesto de la fórmula general (I), 6 partes en peso de un alquil-fenol-poliglicol-éter (®Triton X 207), 3 partes en peso de un isotridecanol-poliglicol-éter (8 OE = óxido de etileno) y 71 partes en peso de un aceite mineral parafínico (margen de ebullición p.ej. desde aproximadamente 255 hasta más de 277°C) y moliéndolas en un molino de bolas con fricción hasta una finura situada por debajo de 5 micrómetros.

10 4. Concentrado emulsionable

Se obtiene un concentrado emulsionable a partir de 15 partes en peso de un compuesto de la fórmula general (I), 75 partes en peso de ciclohexanona como disolvente y 10 partes en peso de nonil-fenol oxietilado como emulsionante.

15 5. Granulado dispersable en agua

Se obtiene un granulado dispersable en agua mezclando

75 partes en peso de un compuesto de la fórmula general (I)

10 " " " de lignina-sulfonato de calcio

5 " " " de lauril-sulfato de sodio,

20 3 " " " de un poli(alcohol vinílico) y

7 " " " de caolín,

moliéndolas en un molino de púas, y granulando el polvo en un lecho fluidizado mediante aplicación por rociado de agua como líquido de granulación.

25 Se obtiene también un granulado dispersable en agua homogeneizando y desmenuzando previamente en un molino de coloides

25 partes en peso de un compuesto de la fórmula general (I),

5 " " " de 2,2'-dinaftil-metano-6,6'-disulfonato de sodio,

2 " " " de oleil-metil-aurato de sodio,

30 1 " " " de un poli(alcohol vinílico),

17 " " " de carbonato de calcio y

50 " " " de agua,

a continuación moliéndolas en un molino de perlas, y atomizando la suspensión así obtenida en una torre de atomización mediante una boquilla para un solo material y

luego secándola.

C. Ejemplos biológicos

1. Efecto herbicida según el procedimiento de antes del brote

5 Semillas de plantas dañinas mono- y di-cotiledóneas se colocan dentro de macetas de cartón en tierra de légamo arenoso y se cubren con tierra. Los compuestos conformes al invento, formulados en forma de polvos humectables o concentrados para emulsión, se aplican luego en forma de una suspensión o emulsión acuosa con una cantidad consumida de agua que, convertida por cálculo, es de 600
10 a 800 l/ha en una dosificación que, convertida por cálculo, es de 1 kg de sustancia activa o menos por hectárea, sobre la superficie de la tierra cubriente. Después del tratamiento, las macetas se colocan en un invernadero y se mantienen en buenas condiciones de crecimiento para las plantas dañinas. La valoración visual de los daños para las plantas o para el brote se efectúa después de haber brotado las plantas
15 experimentales tras de un tiempo del experimento de 3 a 4 semanas en comparación con los testigos sin tratar. En tal caso, por ejemplo los compuestos de los Ejemplos n^{os} 1.3, 1.4, 1.22, 1.43, 1.77, 1.92 y 1.125 muestran un efecto por lo menos de 80 % contra *Stellaria media*, *Lolium multiflorum* y *Amaranthus retroflexus*. Los compuestos de los Ejemplos n^{os} 1.4, 1.9, 1.12 y 1.32 muestran un efecto por lo
20 menos de 90 % contra *Amaranthus retroflexus*, *Stellaria media* y *Setaria viridis*. Los compuestos de los Ejemplos n^{os} 3.1, 3.11, 3.17, 3.38, 3.46 y 3.47 muestran un efecto de 100 % contra *Amaranthus retroflexus* y *Sinapis arvensis*.

2. Efecto herbicida según el procedimiento de después del brote

25 Semillas de plantas dañinas mono- y di-cotiledóneas se colocan dentro de macetas de cartón en tierra de légamo arenoso, se cubren con tierra y se cultivan en un invernadero en buenas condiciones de crecimiento. A las dos a tres semanas después de la siembra, las plantas experimentales se tratan en el estadio de tres hojas. Los compuestos conformes al invento, formulados como polvos para proyectar
30 o como concentrados para emulsionar, se rocían en una dosificación que, convertida por cálculo, es de 1 kg de sustancia activa o menos por hectárea con una cantidad consumida de agua que, convertida por cálculo, es de 600 a 800 l/ha sobre las partes verdes de las plantas. Después de un tiempo de permanencia de 3 a 4 semanas de las plantas experimentales en el invernadero mediando condiciones óptimas de

crecimiento, se valora el efecto de los compuestos en comparación con el de testigos sin tratar. Los compuestos conformes al invento presentan también después del brote una muy buena actividad herbicida contra un amplio espectro de importantes plantas dañinas mono- y di-cotiledóneas. Por ejemplo, los compuestos de los Ejemplos n^{os} 1.4, 1.12, 1.32 y 1.43 muestran un efecto de por lo menos 80 % contra *Sinapis arvensis* y *Amaranthus retroflexus*. Los compuestos de los Ejemplos n^{os} 2.3 y 2.10 muestran un efecto por lo menos de 80% contra *Stellaria media* y *Amaranthus retroflexus*. Los compuestos de los Ejemplos n^{os} 3.1, 3.4, 3.11, 3.46 y 3.48 muestran un efecto por lo menos de 90 % contra *Sinapis arvensis* y *Stellaria media*.

10

3. Efecto sobre plantas dañinas en arroz

Plantas dañinas típicas en cultivos de arroz se cultivan en un invernadero mediando condiciones de arroz con cáscara (altura de estancamiento del agua: 2 - 3 cm). Después del tratamiento con los compuestos conformes al invento formulados en una dosificación que, convertida por cálculo, es de 1 kg de sustancia activa o menos por hectárea, las plantas experimentales se colocan en el invernadero en condiciones óptimas de crecimiento y se mantienen así durante el período de tiempo del experimento. Aproximadamente a las tres semanas después de la aplicación se efectúa la valoración mediante evaluación visual de los daños de las plantas en comparación con los testigos sin tratar. Los compuestos conformes al invento presentan un efecto herbicida muy bueno contra plantas dañinas. En tal caso, por ejemplo los compuestos de los Ejemplos n^{os} 3.4, 3.6, 3.17, 3.18, 3.47 y 3.48 muestran un efecto de por lo menos 80 % contra *Cyperus iria* y *Echinochloa crus-galli*.

25

4. Compatibilidad con plantas cultivadas.

En otros experimentos realizados en un invernadero se colocan semillas de un gran número de plantas cultivadas y plantas dañinas mono- y di-cotiledóneas en tierra de légamo arenoso y se cubren con tierra. Una parte de las macetas se trata inmediatamente tal como se describe en el punto 1, y las demás se colocan en un invernadero, hasta que las plantas hayan desarrollado de dos a tres hojas verdaderas y luego se rocían en diferentes dosificaciones con los compuestos conformes al invento de la fórmula (I) como se describe en el punto 2. A las cuatro hasta cinco semanas después de la aplicación y de tiempo de permanencia en el invernadero se

30

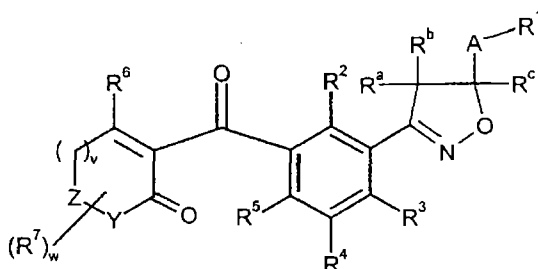
- comprueba mediante valoración visual que los compuestos conformes al invento dejan sin dañar cultivos dicotiledóneos tales como p.ej. soja y remolachas azucareras según los procedimientos de antes y después del brote, por regla general incluso con alta dosificaciones de sustancias activas, o los dejan casi sin dañar. Algunas
- 5 sustancias respetan además de ello también a cultivos de gramíneas tales como p.ej. cebada, trigo y arroz. Los compuestos de la fórmula (I) muestran en parte una alta selectividad y se adecuan por lo tanto para reprimir el crecimiento indeseado de plantas en cultivos agrícolas.

REIVINDICACIONES

1.- Benzoil-ciclohexanodionas sustituidas con isoxazolilo e isoxazolinilo de la fórmula general (I),

5

10



(I)

15

en la que

A significa una cadena de hidrocarburo saturado o insaturado una vez o múltiples veces, que contiene de uno a ocho átomos de carbono como miembros de la cadena, que eventualmente está sustituido con uno o varios radicales tomados entre el grupo formado por halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ e hidroxilo, y que eventualmente está interrumpida con una o dos unidades divalentes tomadas entre el grupo formado por oxígeno, azufre y carbonilo;

R¹ significa OR¹¹, SR¹¹, SOR¹¹, SO₂R¹¹, CO₂R⁸, CONR⁸R⁹, N(R⁸)COR⁹, N(R⁸)SO₂R⁹, N(R⁸)-CO-X, P(O)R⁸R⁹, ciano, nitro, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquenilo C₃-C₆, fenilo, fenoxi, fenil-tio, heteroarilo, heteroaril-oxi, heterociclilo o heterociclil-oxi, estando los nueve radicales mencionados en último término sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces, o

A y R¹ forman en común un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo y heterociclilo, estando estos dos radicales mencionados sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces;

R^a, R^b, R^c independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₉ sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, OR¹¹, SR¹¹, SOR¹¹, SO₂R¹¹, CONH₂, CONR⁸R⁹, ciano, nitro, halógeno o el grupo A-R¹, o

R^a y R^c forman en común un enlace;

R^b forma en común con A-R¹ y los átomos de carbono que los unen, un anillo saturado, parcialmente saturado o totalmente insaturado de tres a nueve miembros, que eventualmente contiene de uno a tres heteroátomos tomados entre el grupo formado por oxígeno, azufre y nitrógeno y que eventualmente está sustituido una vez o múltiples veces.

R², R³, R⁴ y R⁵ independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquil-alquilo, arilo, aril-alquilo, heteroarilo, heteroaril-alquilo, heterociclilo, heterociclil-alquilo, hidroxilo, alcoxi, cicloalcoxi, aril-oxi, heteroaril-oxi, heterociclil-oxi, alquil-tio, aril-tio, heteroaril-tio, heterociclil-tio, heterociclil-alquil-tio, amino, mono- o di-alquil-amino, mono- o di-aril-amino, N-alquil-N-aril-amino, cicloalquil-amino, alquil-sulfonilo, aril-sulfonilo, alquil-sulfonilo, amino-sulfonilo, mono- o di-alquil-amino-sulfonilo, mono- o di-aril-amino-sulfonilo, N-alquil-N-aril-amino-sulfonilo, N-alquil-N-heteroaril-amino-sulfonilo, alquil-sulfonil-amino, cicloalquil-sulfonil-amino, aril-sulfonil-amino, heteroaril-sulfonil-amino, (cicloalquil-sulfonil)-N-alquil-amino, (aril-sulfonil)-N-alquil-amino, (heteroaril-sulfonil)-N-alquil-amino, (heterociclil-sulfonil)-N-alquil-amino, alquil-carbonilo, cicloalquil-carbonilo, aril-carbonilo, aril-alquil-carbonilo, heteroaril-carbonilo, heterociclil-carbonilo, carboxilo, alcoxi-carbonilo, aril-oxi-carbonilo, aril-alcoxi-carbonilo, alquil-carbonil-oxi, aril-carbonil-oxi, aril-alquil-carbonil-oxi, amino-carbonilo, mono- o di-alquil-amino-carbonilo, N-alquil-N-aril-amino-carbonilo, N-alquil-N-heteroaril-amino-carbonilo, N-alquil-N-aril-amino-carbonil-oxi, amino-carbonil-amino, mono- o di-alquil-amino-carbonil-amino, mono- o di-aril-amino-carbonil-amino, mono- o di-heteroaril-amino-carbonil-amino, N-alquil-N-aril-amino-carbonil-amino, mono- o di-alquil-carbonil-amino, mono- o di-aril-carbonil-amino, (alquil-carbonil)-N-aril-amino, (aril-carbonil)-N-alquil-amino, alcoxi-carbonil-oxi, cicloalcoxi-carbonil-oxi, aril-oxi-carbonil-oxi, aril-alcoxi-carbonil-oxi, alcoxi-carbonil-amino, cicloalcoxi-carbonil-amino, aril-oxi-carbonil-amino, (alcoxi-carbonil)-N-alquil-amino, formilo, halógeno, halógeno-alquilo, halógeno-alquenilo, halógeno-alquinilo, halógeno-alcoxi, halógeno-alquenil-oxi, halógeno-alquinil-oxi, halógeno-alquil-tio, halógeno-alquenil-tio, halógeno-alquinil-tio, halógeno-alquil-amino, halógeno-alquenil-amino, halógeno-alquinil-amino, halógeno-alquil-sulfonilo, halógeno-alquenil-sulfonilo, halógeno-alquinil-sulfonilo, halógeno-alquil-sulfonilo, halógeno-alquenil-sulfonilo, halógeno-alquinil-sulfonilo, halógeno-alquil-carbonilo, halógeno-alquenil-carbonilo, halógeno-alquinil-carbonilo, halógeno-alcoxi-carbonilo, halógeno-alquenil-oxi-carbonilo, halógeno-alquinil-oxi-carbonilo, halógeno-alquil-amino-carbonilo,

halógeno-alquenil-amino-carbonilo, halógeno-alquinil-amino-carbonilo, halógeno-alcoxi-carbonil-amino, halógeno-alquil-amino-carbonil-amino, ciano, nitro, aril-alcoxi-alcoxi o alcoxi-alcoxi-alcoxi;

- R⁶** significa OR¹⁰, alquil-tio, halógeno-alquil-tio, alquenil-tio, halógeno-alquenil-tio, alquinil-tio, halógeno-alquinil-tio, alquil-sulfinilo, halógeno-alquil-sulfinilo, alquenil-sulfinilo, halógeno-alquenil-sulfinilo, alquinil-sulfinilo, halógeno-alquinil-sulfinilo, alquil-sulfonilo, halógeno-alquil-sulfonilo, alquenil-sulfonilo, halógeno-alquenil-sulfonilo, alquinil-sulfonilo, halógeno-alquinil-sulfonilo, fenil-tio sustituido eventualmente, ciano, cianato, tiocianato o halógeno;
- 10 **R⁷** significa hidrógeno, tetrahidro-piranilo-3, tetrahidro-piranilo-4, tetrahidro-tiopiranilo-3, alquilo, cicloalquilo, alcoxi, alcoxi-alquilo, alquil-carbonilo, alcoxi-carbonilo, alquil-tio, fenilo, estando los ocho grupos mencionados en último término sustituidos eventualmente con uno o varios radicales iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por halógeno, alquil-tio y alquil-oxi, o
- 15 dos radicales **R⁷** unidos a un átomo de carbono común forman una cadena tomada entre el grupo formado por OCH₂CH₂O, OCH₂CH₂CH₂O, SCH₂CH₂S y SCH₂CH₂CH₂S, estando éstas sustituidas eventualmente con uno a cuatro grupos metilo, o dos radicales **R⁷** unidos a átomos de carbono directamente contiguos forman un enlace o forman con los átomos de carbono los llevan un anillo de 3 a 6 miembros,
- 20 sustituido eventualmente con uno o varios radicales iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por halógeno, alquilo, alquil-tio y alcoxi;
- R⁸ y R⁹** independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo, alquil-oxi, alcoxi, alquenilo, alquenil-oxi, alquinilo, halógeno-alquilo, cicloalquilo, ciano-alquilo, halógeno-alquenilo, halógeno-alquinilo, arilo sustituido eventualmente o aril-
- 25 alquilo sustituido eventualmente, o
- R⁸ y R⁹** forman, en común con el átomo que los une, un anillo saturado, parcial o totalmente insaturado de 5 ó 6 miembros, que eventualmente contiene uno o dos heteroátomos adicionales tomados entre el grupo formado por oxígeno y nitrógeno, y que eventualmente está sustituido con uno a tres radicales tomados entre el grupo
- 30 formado por halógeno, alquilo y oxo;
- R¹⁰** significa hidrógeno, alquilo, halógeno-alquilo, alcoxi-alquilo, formilo, alquil-carbonilo, alcoxi-carbonilo, alquil-amino-carbonilo, dialquil-amino-carbonilo, alquil-sulfonilo, halógeno-alquil-sulfonilo, benzoílo o fenil-sulfonilo, estando los dos grupos mencionados en último término sustituidos eventualmente con uno o varios radicales

iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por alquilo, halógeno-alquilo, alcoxi, halógeno-alcoxi, halógeno, ciano y nitro;

R¹¹ significa **R¹⁰**, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo o cicloalquil-alquilo;

X significa un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo o heterociclilo;

Y significa una unidad divalente tomada entre el grupo formado por O, S, N-H, N-alquilo, **CHR⁷** y **C(R⁷)₂**;

Z significa una unidad divalente tomada entre el grupo formado por O, S, SO, SO₂, N-H, N-alquilo, **CHR⁷** y **C(R⁷)₂**;

v significa 0 ó 1;

w significa 0, 1, 2, 3 ó 4,

con la condición de que por lo menos dos radicales tomados entre **R²**, **R³**, **R⁴** y **R⁵** han de significar hidrógeno.

2.- Benzoil-ciclohexanodionas según la reivindicación 1, en las que

A significa una cadena de hidrocarburo saturado o insaturado una vez o múltiples veces, que contiene de uno a seis átomos de carbono como miembros de la cadena, que eventualmente está sustituido con uno o varios radicales tomados entre el grupo formado por alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ e hidroxilo, y que eventualmente está interrumpida por una unidad divalente tomada entre el grupo formado por oxígeno, azufre y carbonilo;

R¹ significa **OR¹¹**, **SR¹¹**, **SOR¹¹**, **SO₂R¹¹**, **CO₂R⁸**, **CONR⁸R⁹**, **N(R⁸)COR⁹**, **N(R⁸)SO₂R⁹**, **N(R⁸)-CO-X**, **P(O)R⁸R⁹**, ciano, nitro, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquenilo C₃-C₆, fenilo, fenoxi, fenil-tio, heteroarilo, heteroaril-oxi, heterociclilo o heterociclil-oxi, estando los nueve radicales mencionados en último término sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces, o

A y **R¹** forman en común un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo y heterociclilo, estando estos dos radicales mencionados sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces;

R^a, **R^b**, **R^c** independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₆ sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, **OR¹¹**, **SR¹¹**, **SO₂R¹¹**, **CONH₂**, **CONR⁸R⁹**, ciano, nitro, halógeno o el grupo **A-R¹**, o

R^a y **R^c** forman en común un enlace;

R^b forma en común con **A-R¹** y los átomos de carbono que los unen, un anillo saturado, parcialmente saturado o totalmente insaturado de tres a ocho miembros,

que eventualmente contiene de uno a tres heteroátomos tomados entre el grupo formado por oxígeno, azufre y nitrógeno y que eventualmente está sustituido una vez o múltiples veces.

- R², R³, R⁴ y R⁵** independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquil-alquilo, arilo, aril-alquilo, heteroarilo, heteroaril-alquilo, heterociclilo, heterociclil-alquilo, hidroxilo, alcoxi, cicloalcoxi, aril-oxi, heteroaril-oxi, heterociclil-oxi, alquil-tio, aril-tio, heteroaril-tio, heterociclil-tio, heterociclil-alquil-tio, amino, mono- o di-alquil-amino, mono- o di-aril-amino, N-alquil-N-aril-amino, cicloalquil-amino, alquil-sulfonilo, aril-sulfonilo, alquil-sulfonilo, amino-sulfonilo, mono- o di-alquil-amino-sulfonilo, mono- o di-aril-amino-sulfonilo, N-alquil-N-aril-amino-sulfonilo, alquil-sulfonil-amino, cicloalquil-sulfonil-amino, alquil-carbonilo, cicloalquil-carbonilo, aril-carbonilo, carboxilo, alcoxi-carbonilo, aril-oxi-carbonilo, aril-alcoxi-carbonilo, alquil-carbonil-oxi, aril-carbonil-oxi, aril-alquil-carbonil-oxi, amino-carbonilo, mono- o di-alquil-amino-carbonilo, N-alquil-N-aril-amino-carbonilo, alcoxi-carbonil-oxi, cicloalcoxi-carbonil-oxi, aril-oxi-carbonil-oxi, aril-alcoxi-carbonil-oxi, alcoxi-carbonil-amino, formilo, halógeno, halógeno-alquilo, halógeno-alquenilo, halógeno-alquinilo, halógeno-alcoxi, halógeno-alquenil-oxi, halógeno-alquinil-oxi, halógeno-alquil-tio, halógeno-alquenil-tio, halógeno-alquinil-tio, halógeno-alquil-amino, halógeno-alquenil-amino, halógeno-alquinil-amino, halógeno-alquil-sulfonilo, halógeno-alquenil-sulfonilo, halógeno-alquinil-sulfonilo, halógeno-alquil-sulfonilo, halógeno-alquenil-sulfonilo, halógeno-alquinil-sulfonilo, halógeno-alquil-carbonilo, halógeno-alcoxi-carbonilo, halógeno-alquenil-oxi-carbonilo, halógeno-alquinil-oxi-carbonilo, halógeno-alquil-amino-carbonilo, ciano, nitro, aril-alcoxi-alcoxi o alcoxi-alcoxi-alcoxi.
- 3.- Benzoil-ciclohexanodionas según la reivindicación 1 ó 2, en las que **R⁶** significa OR¹⁰, alquil-tio, alquil-sulfonilo, fenil-tio sustituido eventualmente, ciano, cianato, tiocianato o halógeno;
- R⁷** significa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alcoxi, alcoxi-alquilo, alquil-carbonilo, alcoxi-carbonilo, alquil-tio o fenilo, o
- dos radicales **R⁷** unidos a un átomo de carbono común forman una cadena tomada entre el grupo formado por OCH₂CH₂O y OCH₂CH₂CH₂O, estando éstos sustituidos eventualmente con uno a cuatro grupos metilo, o
- dos radicales **R⁷** unidos a átomos de carbono directamente contiguos forman un enlace o forman con los átomos de carbono que los llevan un anillo de 3 a 6

miembros, sustituido eventualmente con uno o varios radicales, iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por halógeno, alquilo, alquil-tio y alcoxi;

R⁸ y R⁹ independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alquil C₁-C₆-alcoxi C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, ciano-alquilo C₁-C₆, halógeno-alquilo C₁-C₆, arilo sustituido eventualmente o aril-alquilo C₁-C₆ sustituido eventualmente, o

R⁸ y R⁹ en común con el átomo que los une, forman un anillo saturado, parcial o totalmente insaturado de 5 ó 6 miembros, que eventualmente contiene uno o dos heteroátomos adicionales tomados entre el grupo formado por oxígeno y nitrógeno y que eventualmente está sustituido con uno a tres radicales tomados entre el grupo formado por halógeno, alquilo C₁-C₆ y oxo;

R¹⁰ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, halógeno-alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₆, formilo, alquil-carbonilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-carbonilo, alquil C₁-C₆-amino-carbonilo, di-alquil C₁-C₆-amino-carbonilo, alquil C₁-C₆-sulfonilo, halógeno-alquil C₁-C₆-sulfonilo, benzoílo o fenil-sulfonilo, estando los dos grupos mencionados en último término sustituidos eventualmente con uno o varios radicales, iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por alquilo C₁-C₆, halógeno-alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halógeno-alcoxi C₁-C₆, halógeno, ciano y nitro, y

R¹¹ significa R¹⁰, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquenilo C₃-C₆ o cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₆.

4.- Benzoil-ciclohexanodionas según una de las reivindicaciones 1 a 3, en las que

A significa una cadena de hidrocarburo saturado o insaturado una vez o múltiples veces, que contiene de uno a seis átomos de carbono como miembros de la cadena, que eventualmente está sustituido con uno o dos radicales tomados entre el grupo formado por alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ e hidroxil, y que eventualmente está interrumpida por una unidad divalente tomada entre el grupo formado por oxígeno y carbonilo;

R^a, R^b, R^c independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₆ sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, OR¹¹, SR¹¹, SO₂R¹¹, CONH₂, CONR⁸R⁹, ciano, nitro, halógeno o el grupo A-R¹, o

R^a y R^c forman en común un enlace;

Y significa una unidad divalente tomada entre el grupo formado por O, N-H, N- alquilo, CHR⁷ y C(R⁷)₂;

Z significa una unidad divalente tomada entre el grupo formado por O, S, SO₂, N-alquilo, CHR⁷ y C(R⁷)₂ y

w significa 0, 1, 2 ó 3.

5 5.- Benzoil-ciclohexanodionas según una de las reivindicaciones 1 a 4, en las que

R¹ significa OR¹¹, SR¹¹, SO₂R¹¹, CONR⁸R⁹, N(R⁸)COR⁹, N(R⁸)CO-X, N(R⁸)SO₂R⁹, ciano, nitro, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquenilo C₃-C₆, fenilo, fenoxi, fenil-tio, heteroarilo, heteroaril-oxi, heterociclilo o heterociclil-oxi, estando los nueve radicales mencionados en último término sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces,

10 o

A y R¹ forman en común un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo y heterociclilo, estando estos dos radicales mencionados sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces, y

15 **R², R³, R⁴ y R⁵** independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₆, halógeno-alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halógeno-alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio, halógeno-alquil C₁-C₆-tio, alquil C₁-C₆-sulfinilo, halógeno-alquil C₁-C₆-sulfinilo, alquil C₁-C₆-sulfonilo, halógeno-alquil C₁-C₆-sulfonilo, halógeno, nitro y ciano.

6.- Benzoil-ciclohexanodionas según una de las reivindicaciones 1 a 5, en las que

20 **R^a, R^b, R^c** independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₆ sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, OR¹¹, SR¹¹, SO₂R¹¹, CONH₂, CONR⁸R⁹, ciano, nitro, halógeno o el grupo A-R¹;

25 **R² y R³** independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₆, halógeno-alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halógeno-alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio, halógeno-alquil C₁-C₆-tio, alquil C₁-C₆-sulfinilo, halógeno-alquil C₁-C₆-sulfinilo, alquil C₁-C₆-sulfonilo, halógeno-alquil C₁-C₆-sulfonilo, halógeno, nitro y ciano,

R⁴ y R⁵ significan hidrógeno,

R⁶ significa OR¹⁰, fenil-tio o alquil C₁-C₆-tio sustituido eventualmente;

30 **R⁷** significa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio o fenilo;

R¹⁰ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, halógeno-alquilo C₁-C₆, alquil C₁-C₆-carbonilo, alcoxi C₁-C₆-carbonilo, alquil C₁-C₆-sulfonilo, benzoilo o fenil-sulfonilo, estando los dos radicales mencionados en último término sustituidos eventualmente con uno o varios radicales, iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por alquilo C₁-C₆,

halógeno-alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , halógeno-alcoxi C_1-C_6 , halógeno, ciano y nitro;

Y significa una unidad divalente, tomada entre el grupo formado por N-alquilo, CHR^7 y $C(R^7)_2$ y

Z significa unidad divalente, tomada entre el grupo formado por CHR^7 y $C(R^7)_2$.

5 7.- Benzoil-ciclohexanodionas según una de las reivindicaciones 1 a 6, en las que

A significa un grupo metileno o etileno, que está sustituido eventualmente con uno o dos radicales tomados entre el grupo formado por alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 e hidroxil;

10 **R¹** significa OR^{11} , SR^{11} , SO_2R^{11} , $CONR^8R^9$, $N(R^8)COR^9$, $N(R^8)CO-X$, $N(R^9)SO_2R^9$, ciano, nitro, cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquenilo C_3-C_6 , fenilo, fenoxi, fenil-tio, heteroarilo, heteroaril-oxi, heterociclilo o heterociclil-oxi, estando los nueve radicales mencionados en último término sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces, o

15 **A y R¹** forman en común un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo y heterociclilo, estando estos dos radicales mencionados sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces;

R^a, R^b, R^c independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C_1-C_4 sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, OR^{11} o halógeno;

20 **R² y R³** independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , halógeno-alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , halógeno-alcoxi C_1-C_4 , alquil C_1-C_4 -tio, halógeno-alquil C_1-C_4 -tio, alquil C_1-C_4 -sulfinilo, halógeno-alquil C_1-C_4 -sulfinilo, alquil C_1-C_4 -sulfonilo, halógeno-alquil C_1-C_4 -sulfonilo, halógeno, nitro y ciano;

R⁶ significa OR^{10} o fenil-tio sustituido eventualmente;

25 **R⁷** significa hidrógeno o alquilo C_1-C_6 ;

R¹⁰ significa hidrógeno, alquil C_1-C_6 -sulfonilo, benzoilo, fenil-sulfonilo, estando los dos grupos mencionados en último término sustituidos eventualmente con uno o varios radicales, iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por alquilo C_1-C_6 , halógeno-alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , halógeno-alcoxi C_1-C_6 , halógeno, ciano o nitro;

30 **Y** significa unidad divalente, tomada entre el grupo formado por CHR^7 y $C(R^7)_2$;

v significa 1 y

w significa 0, 1 ó 2.

8.- Agentes herbicidas caracterizados por un contenido activo como

herbicida de por lo menos un compuesto de la fórmula general (I) según una de las reivindicaciones 1 a 7.

9.- Agentes herbicidas según la reivindicación 8 en mezcla con agentes coadyuvantes de formulación.

- 5 10.- Procedimiento para combatir plantas indeseadas, caracterizado porque se aplica una cantidad eficaz de por lo menos un compuesto de la fórmula general (I) según una de las reivindicaciones 1 a 7 o de un agente herbicida según la reivindicación 7 ó 9 sobre las plantas o sobre el sitio de crecimiento indeseado de las plantas.

- 10 11.- Utilización de compuestos de la fórmula general (I) según una de las reivindicaciones 1 a 7, o de agentes herbicidas según la reivindicación 8 ó 9, para combatir plantas indeseadas.

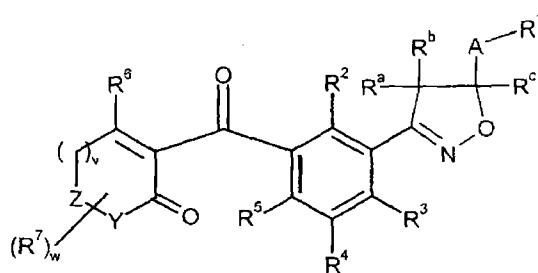
12.- Utilización según la reivindicación 11, caracterizado porque los compuestos de la fórmula general (I) se emplean para combatir plantas indeseadas en cultivos de planta útiles.

- 15 13.- Utilización según la reivindicación 12, caracterizado porque las plantas útiles son plantas útiles transgénicas.

RESUMEN

Benzoil-ciclohexanodionas sustituidas con isoxazolilo e isoxazolinilo, procedimientos para su preparación y su utilización como agentes herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas

Se describen benzoil-ciclohexanodionas de la fórmula general (I), procedimientos para su preparación y su utilización como herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas.



(I)

En esta fórmula general (I) R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^6 , R^7 , R^a , R^b y R^c representan diferentes radicales e Y y Z representan un elemento de puente monoatómico.

**Benzoil-ciclohexanodionas sustituidas con isoxazolilo e isoxazolinilo,
procedimientos para su preparación y su utilización como
agentes herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas**

5 El invento se refiere al sector técnico de los herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas, especialmente al de los herbicidas para la represión selectiva de malezas y malas hierbas en cultivos de plantas útiles.

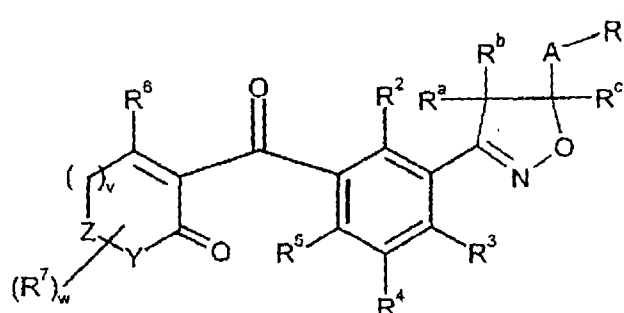
Por diferentes documentos ya es sabido que determinadas benzoil-ciclohexanodionas, también las que están sustituidas en la posición 3 del anillo de fenilo, por ejemplo con un radical heterocíclico, poseen propiedades herbicidas. Así, en el documento WO 98/42648 se describen benzoil-ciclohexanodionas, que en la posición mencionada llevan un heterociclo unido a través de un átomo de nitrógeno. Como heterociclo preferido se menciona en ese documento la morfolina. En el documento WO 96/26200 se divulgan benzoil-ciclohexanodionas, que en la posición mencionada
10 llevan diferentes heterociclos de 5 ó 6 miembros. El documento 97/46530 menciona piridil-carbonil-ciclohexanodionas y benzoil-ciclohexanodionas, que junto con otros radicales llevan un radical heterocíclico. En tal caso, para las benzoil-ciclohexanodionas allí descritas se establece la limitación de que el anillo de fenilo ha de llevar todavía otros tres sustituyentes, en el caso de que el radical heterocíclico se
15 encuentre en la posición 3.

La aplicación de las benzoil-ciclohexanodionas conocidas por estos documentos está sin embargo frecuentemente vinculada en la práctica con desventajas. Así, no siempre es suficiente la actividad herbicida o reguladora del crecimiento de las plantas que presentan los compuestos conocidos, o en el caso de existir suficiente
20 actividad herbicida se observan daños indeseados para las plantas útiles.

Es misión del presente invento la puesta a disposición de compuestos activos como herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas, que superan las desventajas conocidas por el estado de la técnica.

La solución del problema planteado por esta misión la constituyen benzoil-
30 ciclohexanodionas, que en la posición 3 del anillo de fenilo llevan un radical de isoxazolina, con la fórmula general (I),

5



(I)

en la que

- 10 **A** significa una cadena de hidrocarburo saturado o insaturado una vez o múltiples veces, que contiene de uno a ocho átomos de carbono como miembros de la cadena, que eventualmente está sustituido con uno o varios radicales tomados entre el grupo formado por halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ e hidroxilo, y que eventualmente está interrumpida con una o dos unidades divalentes tomadas entre el grupo formado por
- 15 oxígeno, azufre y carbonilo;

R¹ significa OR¹¹, SR¹¹, SOR¹¹, SO₂R¹¹, CO₂R⁸, CONR⁸R⁹, N(R⁸)COR⁹, N(R⁸)SO₂R⁹, N(R⁸)-CO-X, P(O)R⁸R⁹, ciano, nitro, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquenilo C₃-C₆, fenilo, fenoxi, fenil-tio, heteroarilo, heteroaril-oxi, heterociclilo o heterociclil-oxi, estando los nueve radicales mencionados en último término sustituidos eventualmente

20 te una vez o múltiples veces, o

A y R¹ forman en común un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo y heterociclilo, estando estos dos radicales mencionados sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces;

- Rᵃ, Rᵇ, Rᶜ** independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₉ sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, OR¹¹, SR¹¹, SOR¹¹, SO₂R¹¹, CONH₂, CONR⁸R⁹, ciano, nitro, halógeno o el grupo A-R¹, o
- 25

Rᵃ y Rᶜ forman en común un enlace;

- R², R³, R⁴ y R⁵** independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquil-alquilo, arilo, aril-alquilo, heteroarilo, heteroaril-alquilo, heterociclilo, heterociclil-alquilo, hidroxilo, alcoxi, cicloalcoxi, aril-oxi, heteroaril-oxi, heterociclil-oxi, alquil-tio, aril-tio, heteroaril-tio, heterociclil-tio, heterociclil-alquil-tio, amino, mono- o di-alquil-amino, mono- o di-aril-amino, N-alquil-N-aril-amino, cicloalquil-amino, alquil-sulfonilo, aril-sulfonilo, alquil-sulfonilo, amino-sulfonilo, mono- o di-alquil-amino-sulfonilo, mono- o di-aril-amino-
- 30

sulfonilo, N-alquil-N-aril-amino-sulfonilo, N-alquil-N-heteroaril-amino-sulfonilo, alquil-sulfonil-amino, cicloalquil-sulfonil-amino, aril-sulfonil-amino, heteroaril-sulfonil-amino, (cicloalquil-sulfonil)-N-alquil-amino, (aril-sulfonil)-N-alquil-amino, (heteroaril-sulfonil)-N-alquil-amino, (heterociclicil-sulfonil)-N-alquil-amino, alquil-carbonilo, cicloalquil-carbonilo, aril-carbonilo, aril-alquil-carbonilo, heteroaril-carbonilo, heterociclicil-carbonilo, carboxilo, alcoxi-carbonilo, aril-oxi-carbonilo, aril-alcoxi-carbonilo, alquil-carbonil-oxi, aril-carbonil-oxi, aril-alquil-carbonil-oxi, amino-carbonilo, mono- o di-alquil-amino-carbonilo, N-alquil-N-aril-amino-carbonilo, N-alquil-N-heteroaril-amino-carbonilo, N-alquil-N-aril-amino-carbonil-oxi, amino-carbonil-amino, mono- o di-alquil-amino-carbonil-amino, mono- o di-aril-amino-carbonil-amino, mono- o di-heteroaril-amino-carbonil-amino, N-alquil-N-aril-amino-carbonil-amino, mono- o di-alquil-carbonil-amino, mono- o di-aril-carbonil-amino, (alquil-carbonil)-N-aril-amino, (aril-carbonil)-N-alquil-amino, alcoxi-carbonil-oxi, cicloalcoxi-carbonil-oxi, aril-oxi-carbonil-oxi, aril-alcoxi-carbonil-oxi, alcoxi-carbonil-amino, cicloalcoxi-carbonil-amino, aril-oxi-carbonil-amino, (alcoxi-carbonil)-N-alquil-amino, formilo, halógeno, halógeno-alquilo, halógeno-alquenilo, halógeno-alquinilo, halógeno-alcoxi, halógeno-alquenil-oxi, halógeno-alquinil-oxi, halógeno-alquil-tio, halógeno-alquenil-tio, halógeno-alquinil-tio, halógeno-alquil-amino, halógeno-alquenil-amino, halógeno-alquinil-amino, halógeno-alquil-sulfonilo, halógeno-alquenil-sulfonilo, halógeno-alquinil-sulfonilo, halógeno-alquil-sulfinilo, halógeno-alquenil-sulfinilo, halógeno-alquinil-sulfinilo, halógeno-alquil-carbonilo, halógeno-alquenil-carbonilo, halógeno-alquinil-carbonilo, halógeno-alcoxi-carbonilo, halógeno-alquenil-oxi-carbonilo, halógeno-alquinil-oxi-carbonilo, halógeno-alquil-amino-carbonilo, halógeno-alquenil-amino-carbonilo, halógeno-alquinil-amino-carbonilo, halógeno-alcoxi-carbonil-amino, halógeno-alquil-amino-carbonil-amino, ciano, nitro, aril-alcoxi-alcoxi o alcoxi-alcoxi-alcoxi;

R⁶ significa OR¹⁰, alquil-tio, halógeno-alquil-tio, alquenil-tio, halógeno-alquenil-tio, alquinil-tio, halógeno-alquinil-tio, alquil-sulfinilo, halógeno-alquil-sulfinilo, alquenil-sulfinilo, halógeno-alquenil-sulfinilo, alquinil-sulfinilo, halógeno-alquinil-sulfinilo, alquil-sulfonilo, halógeno-alquil-sulfonilo, alquenil-sulfonilo, halógeno-alquenil-sulfonilo, alquinil-sulfonilo, halógeno-alquinil-sulfonilo, fenil-tio sustituido eventualmente, ciano, cianato, tiocianato o halógeno;

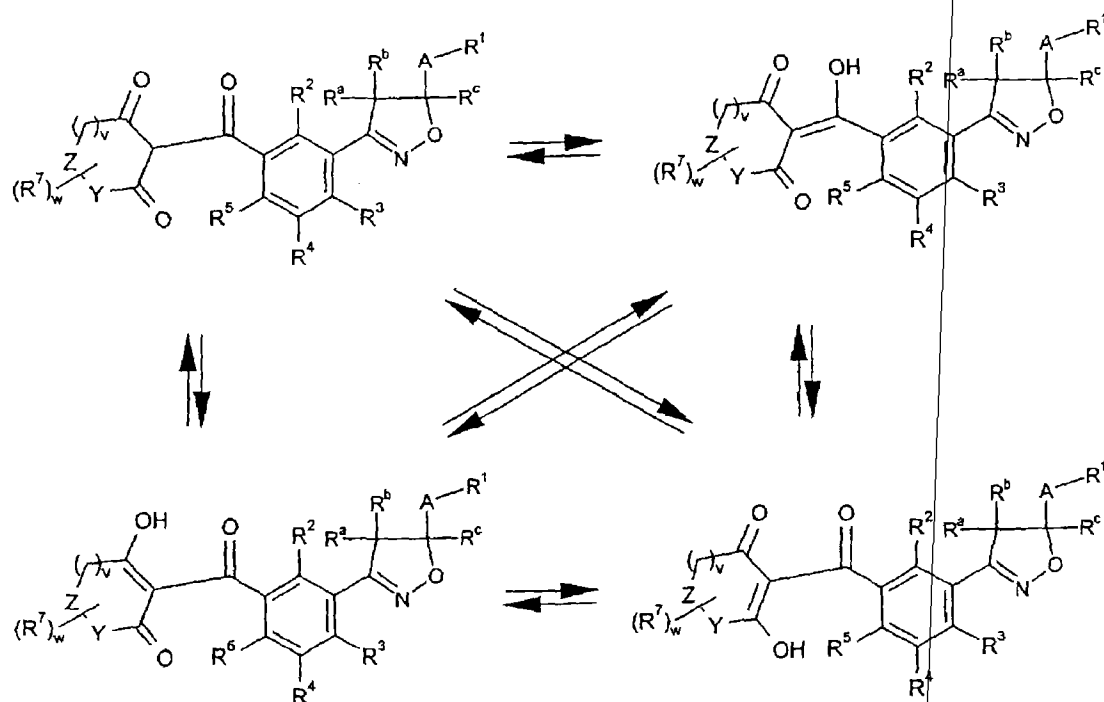
R⁷ significa hidrógeno, tetrahydro-piranilo-3, tetrahydro-piranilo-4, tetrahydro-tiopiranilo-3, alquilo, cicloalquilo, alcoxi, alcoxi-alquilo, alquil-carbonilo, alcoxi-carbonilo, alquil-tio, fenilo, estando los ocho grupos mencionados en último término

- sustituídos eventualmente con uno o varios radicales iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por halógeno, alquil-tio y alquil-oxi, o dos radicales R^7 unidos a un átomo de carbono común forman una cadena tomada entre el grupo formado por OCH_2CH_2O , $OCH_2CH_2CH_2O$, SCH_2CH_2S y $SCH_2CH_2CH_2S$,
 5 estando éstas sustituidas eventualmente con uno a cuatro grupos metilo, o dos radicales R^7 unidos a átomos de carbono directamente contiguos forman un enlace o forman con los átomos de carbono los llevan un anillo de 3 a 6 miembros, sustituido eventualmente con uno o varios radicales iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por halógeno, alquilo, alquil-tio y alcoxi;
- 10 R^8 y R^9 independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo, alquil-oxi, alcoxi, alquenilo, alquenil-oxi, alquinilo, halógeno-alquilo, cicloalquilo, ciano-alquilo, halógeno-alquenilo, halógeno-alquinilo, arilo sustituido eventualmente o aril-alquilo sustituido eventualmente, o
 R^8 y R^9 forman, en común con el átomo que los une, un anillo saturado, parcial
 15 o totalmente insaturado de 5 ó 6 miembros, que eventualmente contiene uno o dos heteroátomos adicionales tomados entre el grupo formado por oxígeno y nitrógeno, y que eventualmente está sustituido con uno a tres radicales tomados entre el grupo formado por halógeno, alquilo y oxo;
- R^{10} significa hidrógeno, alquilo, halógeno-alquilo, alcoxi-alquilo, formilo, alquil-carbonilo, alcoxi-carbonilo, alquil-amino-carbonilo, dialquil-amino-carbonilo, alquil-sulfonilo, halógeno-alquil-sulfonilo, benzoílo o fenil-sulfonilo, estando los dos grupos mencionados en último término sustituidos eventualmente con uno o varios radicales iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por alquilo, halógeno-alquilo, alcoxi, halógeno-alcoxi, halógeno, ciano y nitro;
- 20 R^{11} significa R^{10} , alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo o cicloalquil-alquilo;
- X significa un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo o heterociclilo;
- Y significa una unidad divalente tomada entre el grupo formado por O, S, N-H,
 30 N-alquilo y $C(R^7)_2$;
- Z significa una unidad divalente tomada entre el grupo formado por O, S, SO, SO_2 , N-H, N-alquilo y $C(R^7)_2$;
- v significa 0 ó 1;
- w significa 0, 1, 2, 3 ó 4,

con la condición de que por lo menos dos radicales tomados entre R^2 , R^3 , R^4 y R^5 han de significar hidrógeno.

5 Numerosos compuestos conformes al invento de la fórmula (I) pueden presentarse en diferentes estructuras tautómeras dependiendo de condiciones externas, tales como el disolvente y el valor del pH.

En el caso de que R^6 represente hidroxí son posibles varias estructuras tautómeras:



Dependiendo del tipo de los sustituyentes, los compuestos de la fórmula general (I) contienen un protón ácido, que se puede eliminar por reacción con una base. Como bases se adecuan por ejemplo los hidruros, hidróxidos y carbonatos de litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, así como amoníaco y aminas orgánicas tales como trietil-amina y piridina. Dichas sales son asimismo objeto del invento.

15 En la fórmula (I) y en todas las fórmulas subsiguientes, los radicales que contienen carbono en forma de cadenas, tales como alquilo, halógeno-alquilo, halógeno-alcoxi, alquil-amino y alquil-tio, así como los correspondientes radicales insaturados y/o sustituidos en el entramado de carbonos, tales como alquenilo y alquinilo, pueden ser en cada caso lineales o ramificados. Cuando no se indique de modo especial, en estos radicales son preferidos los entramados de carbono inferiores, p.ej. con 1 a 6 átomos de C, o en el caso de grupos insaturados los de 2

a 4 átomos de C. Los radicales alquilo, también en los significados compuestos tales como alcoxi, halógeno-alquilo, etc., significan p.ej. metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, t- o 2-butilo, pentilos, hexilos, tales como n-hexilo, i-hexilo y 1,3-dimetil-butilo, heptilos tales como n-heptilo, 1-metil-hexilo y 1,4-dimetil-pentilo, los radicales alquenilo y alquinilo tienen los significados de los radicales insaturados posibles que corresponden a los radicales alquilo; alquenilo significa p.ej. alilo, 1-metil-prop-2-en-1-ilo, 2-metil-prop-2-en-1-ilo, but-2-en-1-ilo, but-3-en-1-ilo, 1-metil-but-3-en-1-ilo y 1-metil-but-2-en-1-ilo; alquinilo significa p.ej. propargilo, but-2-in-1-ilo, but-3-in-1-ilo y 1-metil-but-3-in-1-ilo. El enlace múltiple puede encontrarse en una posición arbitraria del radical insaturado.

Cicloalquilo significa un sistema anular saturado carbocíclico con tres a nueve átomos de C, p.ej. ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo. Análogamente, cicloalquenilo significa un grupo alquenilo monocíclico con tres a nueve miembros de anillo de carbonos, p.ej. ciclopentilo, ciclobutenilo, ciclopentilo y ciclohexenilo, pudiendo encontrarse el enlace doble en una posición arbitraria.

En el caso de un grupo sustituido dos veces, tal como dialquil-amino o $C(R^7)_2$, estos dos sustituyentes pueden ser iguales o diferentes.

Halógeno significa fluoro, cloro, bromo o yodo. Halógeno-alquilo, -alquenilo y -alquinilo significan respectivamente alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido con halógeno, preferiblemente con fluoro, cloro y/o bromo, particularmente con fluoro o cloro, p.ej. CF_3 , CHF_2 , CH_2F , CF_3CF_2 , CH_2FCHCl , CCl_3 , $CHCl_2$, CH_2CH_2Cl ; halógeno-alcoxi es p.ej. OCF_3 , $OCHF_2$, OCH_2F , CF_3CF_2O , OCH_2CF_3 y OCH_2CH_2Cl ; lo correspondiente es válido para halógeno-alquenilo y otros radicales sustituidos con halógeno.

Por el concepto de heterociclilo han de entenderse los radicales de heterociclos saturados, parcial o totalmente insaturados, de tres a nueve miembros, que contienen de uno a tres heteroátomos seleccionados entre el grupo formado por oxígeno, nitrógeno y azufre. La unión, siempre y cuando que sea químicamente posible, puede efectuarse a una posición cualquiera del heterociclo. Preferiblemente, heterociclilo representa aziridinilo, oxiranilo, tetrahidro-furanilo, tetrahidro-piranilo, tetrahidro-tienilo, pirrolidinilo, isoxazolidinilo, isoxazolinilo, tiazolinilo, tiazolidinilo, pirazolidinilo, morfolinilo, piperidinilo, dioxolanilo, dioxanilo, piperazinilo, oxepanilo o azepanilo.

Heteroarilo representa el radical de un compuesto heteroaromático, que junto con miembros de anillo de carbonos, contiene de uno a cinco heteroátomos tomados

entre el grupo formado por nitrógeno, oxígeno y azufre. Preferiblemente, heteroarilo representa furanilo, tienilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, oxazolilo, tiazolilo, isoxazolilo, isotiazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,2,3-oxadiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,2,5-oxadiazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,2,3-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,2,5-tiadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, tetrazolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, 1,2,4-triazinilo y 1,3,5-triazinilo.

Por un anillo de tres a seis miembros se ha de entender un anillo saturado, parcial o totalmente insaturado o aromático, constituido por varios átomos de carbono, que puede contener de uno a tres heteroátomos tomados entre el grupo formado por nitrógeno, oxígeno y azufre. Ejemplos de ello son anillos cicloalifáticos tales como los de ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano; sistemas anulares insaturados tales como los de ciclohexeno, así como hidrocarburos aromáticos, heterociclos y compuestos heteroaromáticos. Son preferidos benceno, ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclohepteno, cicloocteno, ciclooctadieno, furano, tiofeno, pirrol, pirrolidina, imidazol, oxazol, tiazol, piridina y pirimidina.

Arilo representa un radical de hidrocarburo aromático, mono- o poli-cíclico, p.ej. fenilo, naftilo, bifenilo y fenantrilo.

La indicación "parcial o totalmente halogenado" debe expresar que en los grupos caracterizados por ella los átomos de hidrógeno pueden estar reemplazados en parte o totalmente por átomos de halógeno iguales o diferentes, tal como se han mencionado precedentemente.

Si un grupo o un radical está sustituido múltiples veces, ha de entenderse por esto que en el caso de la combinación de los diferentes sustituyentes han de tenerse en cuenta los fundamentos generales de la constitución de compuestos químicos, es decir que no se forman compuestos, de los cuales un experto en la materia sabe que son químicamente inestables o no son posibles. Esto es válido oportunamente también las uniones entre radicales individuales.

Si un grupo o un radical está sustituido múltiples veces con otros radicales, éstos otros radicales pueden ser iguales o diferentes.

Si un grupo o un radical está sustituido una vez o múltiples veces sin indicación más detallada del número y del tipo de los sustituyentes, ha de entenderse por tal concepto que este grupo o este radical está sustituido con uno o varios radicales iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por halógeno, hidroxilo,

ciano, nitro, formilo, carboxilo, amino, tio, alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , halógeno-alquilo C_1-C_6 , halógeno-alcoxi C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , alquenil C_2-C_6 -oxi, alquinil C_2-C_6 -oxi, cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalcoxi C_3-C_6 , alquil C_1-C_6 -tio, halógeno-alquil C_1-C_6 -tio.

- 5 Los compuestos de la fórmula general I pueden presentarse en forma de estereoisómeros, dependiendo del tipo y de la unión de los sustituyentes. Si están presentes por ejemplo uno o varios grupos alquenilo, pueden aparecer diastereoisómeros. Si están presentes por ejemplo uno o varios átomos de carbono asimétricos, pueden aparecer enantiómeros y diastereoisómeros. Los estereoisómeros se pueden
- 10 obtener a partir de las mezclas que resultan durante la preparación de acuerdo con métodos usuales de separación, por ejemplo mediante procedimientos de separación por cromatografía. Asimismo, se pueden preparar selectivamente estereoisómeros mediante empleo de reacciones estereoselectivas mediante utilización de sustancias de partida y/o auxiliares ópticamente activas. El invento concierne también a todos
- 15 los estereoisómeros y sus mezclas, que se abarcan por la fórmula general I, pero no se han definido de manera específica.

Para la elección de los significados de "Y" y "Z" debe valer que "Y" y "Z" no han de representar simultáneamente en cada caso una unidad divalente heteroatómica.

- 20 Tienen interés más particular compuestos de la fórmula general (II), en la que
- A significa una cadena de hidrocarburo saturado o insaturado una vez o múltiples veces, que contiene de uno a seis átomos de carbono como miembros de la cadena, que eventualmente está sustituido con uno o varios radicales tomados entre el grupo formado por alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 e hidroxil, y que eventualmente está
- 25 interrumpida por una unidad divalente tomada entre el grupo formado por oxígeno, azufre y carbonilo;

- R¹ significa OR¹¹, SR¹¹, SOR¹¹, SO₂R¹¹, CO₂R⁸, CONR⁸R⁹, N(R⁸)COR⁹, N(R⁸)COR⁹, N(R⁸)SO₂R⁹, N(R⁸)-CO-X, P(O)R⁸R⁹, ciano, nitro, cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquenilo C_3-C_6 , fenilo, fenoxil, fenil-tio, heteroarilo, heteroaril-oxil, heterociclilo o heterociclil-
- 30 oxil, estando los nueve radicales mencionados en último término sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces, o

A y R¹ forman en común un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo y heterociclilo, estando estos dos radicales mencionados sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces;

R^a, R^b, R^c independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C_1-C_6 sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, OR^{11} , SR^{11} , SO_2R^{11} , $CONH_2$, $CONR^8R^9$, ciano, nitro, halógeno o el grupo $A-R^1$, o

R^a y R^c forman en común un enlace;

- 5 R^2, R^3, R^4 y R^5 independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquil-alquilo, arilo, aril-alquilo, heteroarilo, heteroaril-alquilo, heterociclilo, heterocicilil-alquilo, hidroxilo, alcoxi, cicloalcoxi, aril-oxi, heteroaril-oxi, heterocicilil-oxi, alquil-tio, aril-tio, heteroaril-tio, heterocicilil-tio, heterocicilil-alquil-tio, amino, mono- o di-alquil-amino, mono- o di-aril-amino,
- 10 amino, N-alquil-N-aril-amino, cicloalquil-amino, alquil-sulfonilo, aril-sulfonilo, alquil-sulfinilo, amino-sulfonilo, mono- o di-alquil-amino-sulfonilo, mono- o di-aril-amino-sulfonilo, N-alquil-N-aril-amino-sulfonilo, alquil-sulfonil-amino, cicloalquil-sulfonil-amino, alquil-carbonilo, cicloalquil-carbonilo, aril-carbonilo, carboxilo, alcoxi-carbonilo, aril-oxi-carbonilo, aril-alcoxi-carbonilo, alquil-carbonil-oxi, aril-carbonil-oxi, aril-alquil-carbonil-oxi, amino-carbonilo, mono- o di-alquil-amino-carbonilo, N-alquil-N-aril-amino-carbonilo, alcoxi-carbonil-oxi, cicloalcoxi-carbonil-oxi, aril-oxi-carbonil-oxi, aril-alcoxi-carbonil-oxi, alcoxi-carbonil-amino, formilo, halógeno, halógeno-alquilo, halógeno-alquenilo, halógeno-alquinilo, halógeno-alcoxi, halógeno-alquenil-oxi, halógeno-alquinil-oxi, halógeno-alquil-tio, halógeno-alquenil-tio, halógeno-alquinil-tio, halógeno-alquil-amino,
- 20 amino, halógeno-alquenil-amino, halógeno-alquinil-amino, halógeno-alquil-sulfonilo, halógeno-alquenil-sulfonilo, halógeno-alquinil-sulfonilo, halógeno-alquil-sulfinilo, halógeno-alquenil-sulfinilo, halógeno-alquinil-sulfinilo, halógeno-alquil-carbonilo, halógeno-alcoxi-carbonilo, halógeno-alquenil-oxi-carbonilo, halógeno-alquinil-oxi-carbonilo, halógeno-alquil-amino-carbonilo, ciano, nitro, aril-alcoxi-alcoxi o alcoxi-alcoxi-alcoxi.
- 25

Tienen interés especial los compuestos de la fórmula general (I), en la que R^6 significa OR^{10} , alquil-tio, alquil-sulfonilo, fenil-tio sustituido eventualmente, ciano, cianato, tiocianato o halógeno;

- R^7 significa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alcoxi, alcoxi-alquilo, alquil-carbonilo, alcoxi-carbonilo, alquil-tio o fenilo, o
- 30

dos radicales R^7 unidos a un átomo de carbono común forman una cadena tomada entre el grupo formado por OCH_2CH_2O y $OCH_2CH_2CH_2O$, estando éstos sustituidos eventualmente con uno a cuatro grupos metilo, o

dos radicales R^7 unidos a átomos de carbono directamente contiguos forman un

enlace o forman con los átomos de carbono que los llevan un anillo de 3 a 6 miembros, sustituido eventualmente con uno o varios radicales, iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por halógeno, alquilo, alquil-tio y alcoxi;

R⁸ y R⁹ independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₆,
5 alquil C₁-C₆-alcoxi C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, ciano-alquilo C₁-C₆, halógeno-alquilo C₁-C₆, arilo sustituido eventualmente o aril-alquilo C₁-C₆ sustituido eventualmente, o

R⁸ y R⁹ en común con el átomo que los une, forman un anillo saturado, parcial o totalmente insaturado de 5 ó 6 miembros, que eventualmente contiene uno o dos
10 heteroátomos adicionales tomados entre el grupo formado por oxígeno y nitrógeno y que eventualmente está sustituido con uno a tres radicales tomados entre el grupo formado por halógeno, alquilo C₁-C₆ y oxo;

R¹⁰ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, halógeno-alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₆, formilo, alquil-carbonilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-carbonilo, alquil C₁-C₆-amino-
15 carbonilo, di-alquil C₁-C₆-amino-carbonilo, alquil C₁-C₆-sulfonilo, halógeno-alquil C₁-C₆-sulfonilo, benzoflo o fenil-sulfonilo, estando los dos grupos mencionados en último término sustituidos eventualmente con uno o varios radicales, iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por alquilo C₁-C₆, halógeno-alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halógeno-alcoxi C₁-C₆, halógeno, ciano y nitro, y

R¹¹ significa R¹⁰, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquenilo C₃-C₆ o cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₆.

Son preferidos los compuestos de la fórmula general (I), en la que

A significa una cadena de hidrocarburo saturado o insaturado una vez o múltiples veces, que contiene de uno a seis átomos de carbono como miembros de la cadena,
25 que eventualmente está sustituido con uno o dos radicales tomados entre el grupo formado por alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ e hidroxil, y que eventualmente está interrumpida por una unidad divalente tomada entre el grupo formado por oxígeno y carbonilo;

R^a, R^b, R^c independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₆
30 sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, OR¹¹, SR¹¹, SO₂R¹¹, CONH₂, CONR⁸R⁹, ciano, nitro, halógeno o el grupo A-R¹, o

R^a y R^c forman en común un enlace;

Y significa una unidad divalente tomada entre el grupo formado por O, N-H, N-alquilo y C(R⁷)₂;

Z significa una unidad divalente tomada entre el grupo formado por O, S, SO₂, N-alquilo y C(R⁷)₂ y

w significa 0, 1, 2 ó 3.

Son asimismo preferidos los compuestos de la fórmula general (I), en la que

- 5 **R¹** significa OR¹¹, SR¹¹, SO₂R¹¹, CONR⁸R⁹, N(R⁸)COR⁹, N(R⁸)CO-X, N(R⁸)SO₂R⁹, ciano, nitro, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquenilo C₃-C₆, fenilo, fenoxi, fenil-tio, heteroarilo, heteroaril-oxi, heterociclilo o heterociclil-oxi, estando los nueve radicales mencionados en último término sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces, o

- 10 **A y R¹** forman en común un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo y heterociclilo, estando estos dos radicales mencionados sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces, y

R², R³, R⁴ y R⁵ independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₆, halógeno-alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halógeno-alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio,

- 15 halógeno-alquil C₁-C₆-tio, alquil C₁-C₆-sulfinilo, halógeno-alquil C₁-C₆-sulfinilo, alquil C₁-C₆-sulfonilo, halógeno-alquil C₁-C₆-sulfonilo, halógeno, nitro y ciano.

Son especialmente preferidos los compuestos de la fórmula general (I), en la que

R^a, R^b, R^c independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₆

- 20 sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, OR¹¹, SR¹¹, SO₂R¹¹, CONH₂, CONR⁸R⁹, ciano, nitro, halógeno o el grupo A-R¹;

R² y R³ independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₆, halógeno-alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halógeno-alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio, halógeno-alquil C₁-C₆-tio, alquil C₁-C₆-sulfinilo, halógeno-alquil C₁-C₆-sulfinilo, alquil C₁-C₆-

- 25 sulfonilo, halógeno-alquil C₁-C₆-sulfonilo, halógeno, nitro y ciano,

R⁴ y R⁵ significan hidrógeno,

R⁶ significa OR¹⁰, fenil-tio o alquil C₁-C₆-tio sustituido eventualmente;

R⁷ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio o fenilo;

- 30 **R¹⁰** significa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, halógeno-alquilo C₁-C₆, alquil C₁-C₆-carbonilo, alcoxi C₁-C₆-carbonilo, alquil C₁-C₆-sulfonilo, benzoílo o fenil-sulfonilo, estando los dos radicales mencionados en último término sustituidos eventualmente con uno o varios radicales, iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por alquilo C₁-C₆, halógeno-alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halógeno-alcoxi C₁-C₆, halógeno,

ciano y nitro;

Y significa una unidad divalente, tomada entre el grupo formado por N-alquilo y $C(R^7)_2$ y

Z significa la unidad divalente $C(R^7)_2$.

5 Son muy especialmente preferidos los compuestos de la fórmula general (I), en la que

A significa un grupo metileno o etileno, que está sustituido eventualmente con uno o dos radicales tomados entre el grupo formado por alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 e hidroxil;

10 **R¹** significa OR^{11} , SR^{11} , SO_2R^{11} , $CONR^8R^9$, $N(R^8)COR^9$, $N(R^8)CO-X$, $N(R^8)SO_2R^9$, ciano, nitro, cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalqueno C_3-C_6 , fenilo, fenoxi, fenil-tio, heteroarilo, heteroaril-oxi, heterociclilo o heterociclil-oxi, estando los nueve radicales mencionados en último término sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces, o

15 **A y R¹** forman en común un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo y heterociclilo, estando estos dos radicales mencionados sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces;

R^a, R^b, R^c independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C_1-C_4 sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, OR^{11} o halógeno;

20 **R² y R³** independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , halógeno-alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , halógeno-alcoxi C_1-C_4 , alquil C_1-C_4 -tio, halógeno-alquil C_1-C_4 -tio, alquil C_1-C_4 -sulfinilo, halógeno-alquil C_1-C_4 -sulfinilo, alquil C_1-C_4 -sulfonilo, halógeno-alquil C_1-C_4 -sulfonilo, halógeno, nitro y ciano;

R⁶ significa OR^{10} o fenil-tio sustituido eventualmente;

25 **R⁷** significa hidrógeno o alquilo C_1-C_6 ;

R¹⁰ significa hidrógeno, alquil C_1-C_6 -sulfonilo, benzoílo, fenil-sulfonilo, estando los dos grupos mencionados en último término sustituidos eventualmente con uno o varios radicales, iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por alquilo C_1-C_6 , halógeno-alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , halógeno-alcoxi C_1-C_6 , halógeno, ciano

30 o nitro;

Y significa $C(R^7)_2$;

v significa 1 y

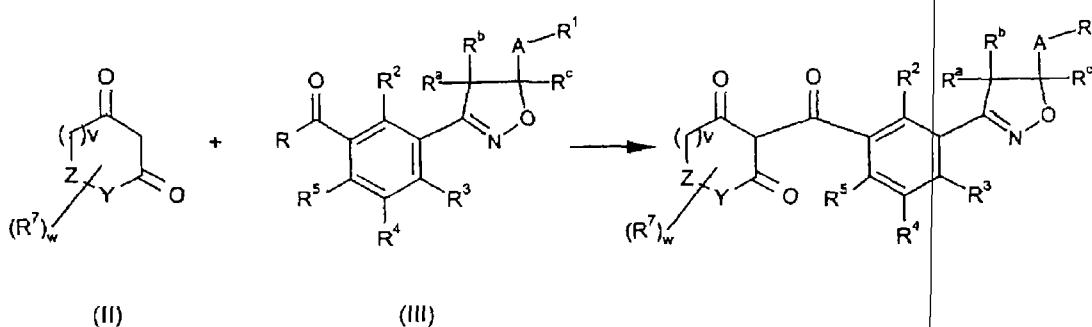
w significa 0, 1 ó 2.

En todas las fórmulas seguidamente mencionadas, los sustituyentes y símbolos, siempre y cuando que no se definan de otra manera distinta, describen el mismo significado que el que se presenta en la fórmula (I).

Los compuestos conformes al invento se pueden preparar, dependiendo de los significados de los sustituyentes, según uno o varios de los procedimientos indicados en los siguientes esquemas.

Mediante la reacción indicada en el Esquema 1 de un compuesto de la fórmula (II) con un compuesto de la fórmula (III), en la que **R** representa hidroxí, cloro, bromo o ciano, se obtienen compuestos conformes al invento de la fórmula (I). Para ello, el compuesto de la fórmula (II) se hace reaccionar directamente con el compuesto (III), en el caso de que **R** sea = hidroxí en presencia de agentes sustractores de agua, tales como DCC, o en el caso de que **R** sea = cloro o bromo de modo catalizado por bases y en presencia de una fuente de cianuro, o en el caso de que **R** sea = ciano de un modo catalizado por bases. Estos métodos están descritos por ejemplo en los documentos de patente europea EP-A-0.369.803 y EP-B 0.283.261.

Esquema 1:

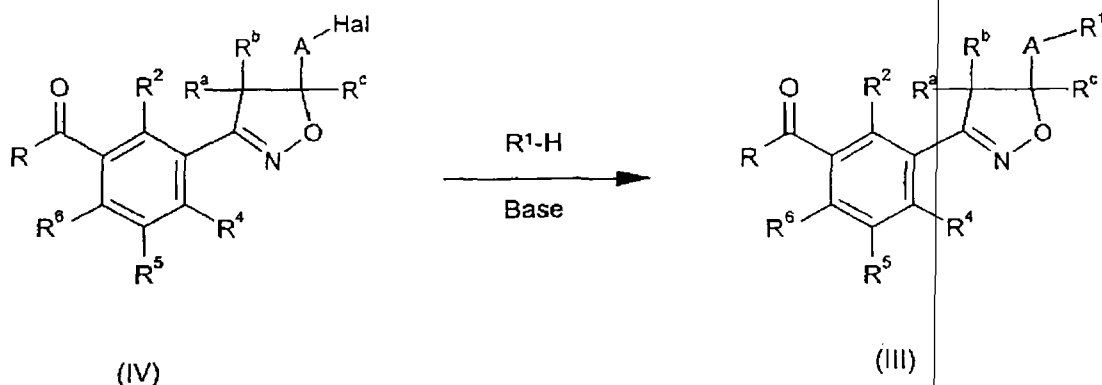


Los compuestos dicarbonílicos de la fórmula (II) o bien son obtenibles comercialmente o se pueden preparar conforme a métodos conocidos. Tales métodos son conocidos por ejemplo por el documento EP-A 0.283.261, o por *Tetrahedron Lett.* **32**, 3.063 (1991), *J. Org. Chem.* **42**, 2.718 (1977), *Helv. Chim. Acta.* **75**, 2.265 (1992), *Tetrahedron Lett.* **28**, 551 (1987), *Tetrahedron Lett.* **32**, 6.011 (1991), *Chem. Lett.* 551, 1981 y *Heterocycles* **26**, 2.611 (1987).

Los compuestos de la fórmula (III) antes mencionada se pueden preparar conforme a métodos conocidos a partir de compuestos de la fórmula (III), en la que **R** representa hidroxí o alcoxi. Los compuestos de la fórmula (III), en la que **R**

representa alcoxi, se pueden preparar por ejemplo según el Esquema 2 a partir de compuestos de la fórmula (IV), en la que Hal representa halógeno.

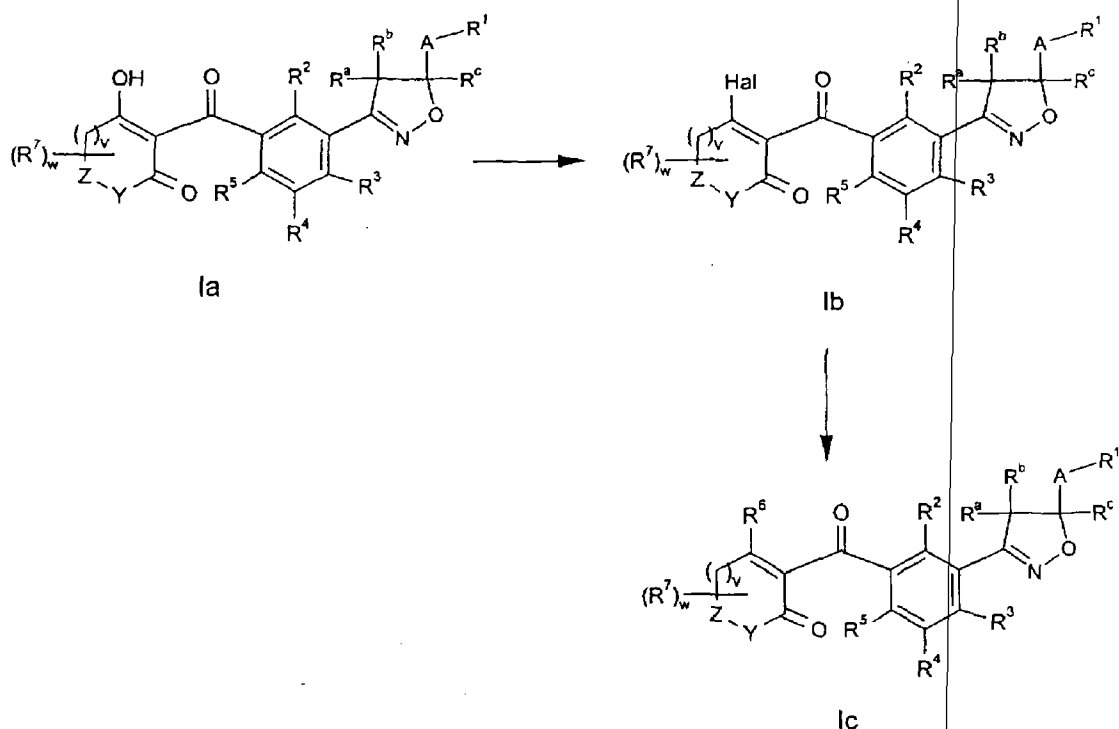
Esquema 2:



- 5 2.1. Los compuestos de la fórmula (III) son obtenibles mediante reacción catalizada por una base de compuestos (IV) con compuestos $\text{R}^1\text{-H}$, tales como alcoholes, tioalcoholes, amidas, aminas, compuestos heteroaromáticos o heterociclos. Tales reacciones son conocidas por ejemplo por *J. C. Chem. Res., Synop.* **1994**, 174, *Tetrahedron Lett.* **27**, 279 (1986), *J. Org. Chem.* **55**, 6.037 (1990) y *J. Org. Chem.*
- 10 **54**, 3.757 (1989).
- 2.2 Los compuestos de la fórmula (III) son obtenibles asimismo por reacción con compuestos orgánicos de litio que tienen la fórmula $\text{R}^1\text{-Li}$. Tales reacciones son conocidas por ejemplo por *Synth. Commun.* **18**, 1.035 (1988), *J. Org. Chem.* **46**, 3.132, (1981).
- 15 La reacción que se indica en el Esquema 3 de un compuesto de la fórmula (Ia) con un reactivo de halogenación, tal como cloruro de oxalilo o bromuro de oxalilo, conduce a compuestos conformes al invento de la fórmula (Ib), que se pueden convertir químicamente por reacción, eventualmente mediando catálisis por una base,
- 20 con compuestos nucleófilos, tales como cianuros de metales alcalinos, cianatos de metales alcalinos, tiocianatos de metales alcalinos, alquil-tio-alcoholes y tio-fenoles para dar otros compuestos conformes al invento de la fórmula (Ic), en la que R^6 representa alquil-tio, halógeno-alquil-tio, alquenil-tio, halógeno-alquenil-tio, alquinil-tio, halógeno-alquinil-tio, fenil-tio sustituido eventualmente, ciano, cianato, tiocianato o OR^{10} . Tales reacciones se describen por ejemplo en *Synthesis* **12**, 1.287 (1992). Por
- 25 reacción con un reactivo de oxidación tal como ácido peroxi-acético, peróxido de

hidrógeno, ácido m-cloro-peroxi-benzoico y peroxi-monosulfato de potasio, se obtienen compuestos conformes al invento de la fórmula (Ic), en la que R^6 representa alquil-sulfinilo, halógeno-alquil-sulfinilo, alquenil-sulfinilo, halógeno-alquenil-sulfinilo, alquinil-sulfinilo, halógeno-alquinil-sulfinilo, alquil-sulfonilo, halógeno-alquil-sulfonilo, alquenil-sulfonilo, halógeno-alquenil-sulfonilo, alquinil-sulfonilo, fenil-tio sustituido eventualmente o halógeno-alquinil-sulfonilo. Tales reacciones se describen por ejemplo en *J. Org. Chem.* **53**, 532 (1988) y *Tetrahedron Lett.* **21**, 1287 (1981).

Esquema 3:



10

Los compuestos conformes al invento de la fórmula (I) presentan una excelente actividad herbicida contra un amplio espectro de importantes plantas dañinas monocotiledóneas y dicotiledóneas. También son perfectamente abarcadas por las sustancias activas las malezas perennes difícilmente combatibles, que brotan a partir de rizomas, cepellones de raíces u otros órganos permanentes. En tal caso, por regla general carece de importancia que las sustancias sean esparcidas según los procedimientos de antes de la siembra, antes del brote o después del brote. En particular, se mencionarán a modo de ejemplo algunos representantes de la flora de

15

malezas mono- y di-cotiledóneas, que pueden ser reprimidas por los compuestos conformes al invento, sin que por lo mencion tenga efectuarse una limitación a determinados tipos. Por el lado de las especies de malezas monocotiledóneas, se abarcan perfectamente p.ej. Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, 5 Digitaria, Setaria, así como especies de Cyperus del grupo de las anuales y por el lado de las especies perennes, Agropyron, Cynodon, Imperata así como Sorghum y también especies persistentes de Cyperus. En el caso de especies de malezas dicotiledóneas, el espectro de efectos se extiende a especies tales como p.ej. Galium, Viola, Veronica, Lamium, Stellaria, Amaranthus, Sinapis, Ipomoea, Sida, 10 Matricaria y Abutilon por el lado de las anuales así como Convolvulus, Cirsium, Rumex y Artemisia en el caso de las malezas perennes. Las plantas dañinas que se presentan en el arroz en las condiciones específicas de cultivo, tales como p.ej. Echinochloa, Sagittaria, Alisma, Eleocharis, Scirpus y Cyperus son también sobresalientemente combatidas por las sustancias activas conformes al invento. Si 15 los compuestos conformes al invento son aplicados antes de la germinación sobre la superficie del terreno, o bien se impide totalmente el brote de las plántulas de malezas o las malezas crecen hasta llegar al estadio de los cotiledones, pero entonces cesan en su crecimiento y mueren finalmente de modo total tras haber transcurrido de tres a cuatro semanas. En el caso de la aplicación de las sustancias 20 sobre las partes verdes de las plantas según el procedimiento de después del brote, se establece asimismo con mucha rapidez después del tratamiento una detención drástica del crecimiento y las plantas de malezas permanecen en el estadio de crecimiento que se presentaba en el momento de la aplicación o mueren totalmente después de un cierto período de tiempo, por lo que de esta manera se puede suprimir 25 muy temprana y persistentemente una competencia por malezas que es perjudicial para las plantas cultivadas.

Aun cuando los compuestos conformes al invento presentan una excelente actividad herbicida frente a malezas mono- y di-cotiledóneas, las plantas cultivadas de cultivos económicamente importantes, tales como p.ej. las de trigo, cebada, 30 centeno, arroz, maíz, remolacha azucarera, algodón y soja, son dañadas sólo insignificantemente o nada en absoluto. Los compuestos presentes se adecuan por estas razones muy bien para la represión selectiva del crecimiento indeseado de plantas en plantaciones útiles agrícolas o en plantaciones ornamentales.

A causa de sus propiedades herbicidas y reguladoras del crecimiento de las

plantas, las sustancias activas se pueden emplear también para combatir plantas dañinas en cultivos de plantas modificadas por tecnología genética, conocidas o que todavía se hayan de desarrollar. Las plantas transgénicas se distinguen por regla general por unas propiedades especialmente ventajosas, por ejemplo por resistencias

5 frente a determinados plaguicidas, sobre todo determinados herbicidas, por resistencias frente a enfermedades de plantas o agentes patógenos de enfermedades de plantas tales como determinados insectos o microorganismos tales como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales conciernen p.ej. al material cosechado en lo referente a la cantidad, la calidad, la capacidad de almacenamiento, la

10 composición y las sustancias constitutivas especiales. Así, se conocen plantas transgénicas con un contenido aumentado de almidón o con una calidad modificada del almidón o las que tienen una composición distinta de ácidos grasos del material cosechado.

Es preferida la aplicación de los compuestos de la fórmula (I) o sus sales,

15 conformes al invento, en cultivos transgénicos económicamente importantes de plantas útiles y ornamentales, p.ej. de cereales, tales como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz, mandioca y maíz o también en cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patata, tomate, guisantes y otras especies de legumbres. Preferiblemente, los compuestos de la fórmula (I) se pueden emplear como herbicidas

20 en cultivos de plantas útiles, que son resistentes o han sido hechos resistentes por tecnología genética frente a los efectos fitotóxicos de los herbicidas.

Las vías habituales para la producción de nuevas plantas, que presentan propiedades modificadas en comparación con las plantas hasta ahora existentes, consisten por ejemplo en procedimientos clásicos de cultivación y en la generación

25 de mutantes. Alternativamente, con ayuda de procedimientos de tecnología genética se pueden generar nuevas plantas que presentan propiedades modificadas (véanse, p.ej. los documentos EP-A-0.221044, EP-A-0.131.624). Se describieron por ejemplo en varios casos

- alteraciones producidas por tecnología genética de plantas cultivadas con el
- 30 fin de efectuar una modificación del almidón sintetizado en las plantas (p.ej. los documentos de patente PCT WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
- plantas cultivadas transgénicas, que son resistentes frente a determinados herbicidas del tipo de glufosinato (compárense p.ej. los documentos EP-A

0.242.236, EP-A-242.246) o glifosato (documento WO 92/00377) o de las sulfonil-ureas (documento EP-A-0.257.993, documento de patente de los EE.UU US-A 5.013.659)

- plantas cultivadas transgénicas, por ejemplo algodón, con la capacidad de producir toxinas de *Bacillus thuringiensis* (toxinas de Bt), que hacen a las plantas resistentes contra determinadas plagas (documentos EP-A-0.142.924, EP-A-0.193.259),
- plantas cultivadas transgénicas con una composición modificada de ácidos grasos (documentos WO 91/13972).

- 10 Numerosas técnicas de biología molecular, con las que se pueden producir nuevas plantas transgénicas que tienen propiedades modificadas, son conocidas en principio, véanse p.ej. Sambrook y colaboradores, 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual (clonación molecular, un manual de laboratorio), 2ª edición, Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY: o Winnacker "Gene und
- 15 Klone" (genes y clones), VCH Weinheim 2ª edición 1996 o Christou, "Trends in Plant Science" (tendencias en la ciencia de las plantas) 1 (1996) 423-431).

Para tales manipulaciones de tecnología genética se pueden incorporar en plásmidos moléculas de ácidos nucleicos, que permiten una mutagénesis o una modificación de las secuencias por recombinación de secuencias de ADN. Con ayuda

20 de los procedimientos clásicos antes mencionados, se pueden llevar a cabo p.ej. intercambios de bases, se pueden eliminar secuencias parciales o se pueden añadir secuencias naturales o sintéticas. Para la unión de los fragmentos de ADN entre ellos, se pueden adosar a los fragmentos adaptadores o enlazadores.

La producción de células de plantas con una actividad disminuida de un

25 producto génico se puede conseguir por ejemplo mediante la expresión de un correspondiente ARN antisentido, de un ARN del mismo sentido para conseguir un efecto de supresión conjunta o la expresión de por lo menos una ribozima construida correspondientemente, que corta específicamente a transcritos del producto génico antes mencionado.

30 Para ello, se pueden utilizar por una parte moléculas de ADN, que abarcan toda la secuencia codificadora de un producto génico inclusive secuencias flanqueadoras eventualmente presentes, así como también moléculas de ADN, que abarcan solamente parte de la secuencia codificadora, debiendo estas partes ser suficientemente largas para producir en las células un efecto antisentido. Es posible

también la utilización de secuencias de ADN, que presentan un alto grado de homología con las secuencias codificadoras de un producto génico, pero no son totalmente idénticas.

En el caso de la expresión de moléculas de ácidos nucleicos en plantas, la proteína sintetizada puede estar localizada en cualquier compartimiento arbitrario de la célula vegetal. No obstante, con el fin de conseguir la localización dentro de un determinado compartimiento, se puede unir p.ej. la región codificadora con secuencias de ADN, que aseguran la localización en un determinado compartimiento. Tales secuencias son conocidas por un experto en la materia (véanse por ejemplo Braun y colaboradores, EMBO J. 11 (1992), 3.219-3.227; Wolter y colaboradores, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald y colaboradores, Plant J. 1 (1991), 95-106).

Las células de plantas transgénicas se pueden regenerar de acuerdo con técnicas conocidas para dar plantas enteras. En el caso de las plantas transgénicas se puede tratar en principio de plantas de cualquier especie arbitraria de plantas, es decir plantas tanto monocotiledóneas como también dicotiledóneas.

Así, son obtenibles plantas transgénicas que presentan propiedades modificadas, mediante sobreexpresión, supresión o inhibición de genes homólogos (= naturales) o secuencias de tales genes, o expresión de genes heterólogos (= ajenos) o secuencias de tales genes.

Preferiblemente, los compuestos conformes al invento se pueden emplear en cultivos transgénicos que son resistentes frente a herbicidas tomados entre el grupo de las sulfonil-ureas, glufosinato-amonio o glifosato-isopropil-amonio y sustancias activas análogas.

En el caso de la aplicación de las sustancias activas conformes al invento a cultivos transgénicos, junto con los efectos frente a plantas dañinas que se pueden observar en otros cultivos aparecen con frecuencia efectos, que son específicos para la aplicación en el respectivo cultivo transgénico, por ejemplo un espectro modificado o especialmente ampliado de malezas, que se puede combatir, cantidades consumidas modificadas, que se pueden emplear para la aplicación, preferiblemente una buena combinabilidad con los herbicidas, frente a los que es resistente el cultivo transgénico, así como influencia sobre el crecimiento y el rendimiento de las plantas cultivadas transgénicas. Por lo tanto, es objeto del invento también la utilización de los compuestos conformes al invento como herbicidas para combatir plantas dañinas

en plantas cultivadas transgénicas.

Además de ello, las sustancias conformes al invento presentan sobresalientes propiedades reguladoras del crecimiento en el caso de plantas cultivadas. Estas intervienen regulando en el metabolismo propio de las plantas y por consiguiente se pueden emplear para la influencia deliberada sobre sustancias constitutivas de plantas y para facilitar las cosechas tal como p.ej. por provocación de una desecación y por sofocamiento del crecimiento. Además, se adecuan también para el control y la inhibición generales del crecimiento vegetativo indeseado, sin aniquilar al mismo tiempo a las plantas. Una inhibición del crecimiento vegetativo desempeña un gran papel en muchos cultivos mono- y di-cotiledóneos, puesto que con ello se puede disminuir o impedir totalmente el tumbamiento.

Los compuestos conformes al invento se pueden aplicar en forma de polvos para proyectar, concentrados emulsionables, soluciones atomizables, agentes para espolvorear o granulados en los preparados usuales. Por lo tanto, son objeto del invento también agentes herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas, que contienen compuestos de la fórmula (I).

Los compuestos de la fórmula (I) se pueden formular de diversos modos, dependiendo de qué parámetros biológicos y/o químico-físicos estén preestablecidos. Como posibilidades de formulación entran en cuestión por ejemplo: polvos para proyectar (WP), polvos solubles en agua (SP), concentrados solubles en agua, concentrados emulsionables (EC), emulsiones (EW), tales como emulsiones del tipo de aceite en agua y de agua en aceite, soluciones atomizables, concentrados para suspensión (SC), dispersiones a base de aceite o agua, soluciones miscibles con aceites, suspensiones para encapsular (CS), agentes para espolvorear (DP), agentes desinfectantes, granulados para la aplicación por esparcimiento y sobre el suelo, granulados (GR) en forma de microgranulados o granulados aplicados por proyección, extensión o adsorción, granulados dispersables en agua (WG), granulados solubles en agua (SG), formulaciones ULV (de volumen ultra-bajo), microcápsulas y ceras. Estos tipos individuales de fórmulas son conocidos en principio y se describen, por ejemplo, en las obras de: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (tecnología química), tomo 7, editorial C. Hanser München, 4ª edición, 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations" (formulaciones plaguicidas), Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, (manual del secado por atomización, 3ª edición de 1979, G. Goodwin Ltd, London.

Los necesarios agentes coadyuvantes de formulación, tales como materiales inertes, agentes tensioactivos, disolventes y otros materiales aditivos, son asimismo conocidos y se describen por ejemplo en las obras de: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers" (manual de los diluyentes y vehículos para polvos insecticidas), 2ª edición, Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry" (introducción a la química de los coloides de arcillas) 2ª edición, J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide" (guía de disolventes) 2ª edición, Interscience, N.Y. 1963; "Detergents and Emulsifiers Annual" (anual de los detergentes y emulsionantes) de McCutcheon, MC Publ. Corp. Ridgewood N.J.; Sisley y Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte" (aductos con óxido de etileno interfacialmente activos), Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (tecnología química), tomo 7, editorial C. Hanser München, 4ª edición, 1986.

Los polvos para proyectar constituyen preparados uniformemente dispersables en agua, los cuales junto con la sustancia activa, aparte de un material diluyente o inerte, contienen también agentes tensioactivos de tipos iónicos y/o no iónicos (agentes humectantes, agentes dispersantes), p.ej. alquil-fenoles poli(oxietilados), alcoholes grasos poli(oxietilados), aminas grasas poli(oxietiladas), sulfatos de (alcohol graso)-poliglicol-éteres, alcano-sulfonatos, alquil-benceno-sulfonatos, una sal de sodio de ácido 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfónico, una sal de sodio de ácido lignina-sulfónico, una sal de sodio de ácido dibutil-naftaleno-sulfónico o también una sal de sodio de ácido oleoil-metil-táurico. Para la preparación de los polvos para proyectar, las sustancias activas herbicidas se muelen finamente en equipos usuales tales como molinos de martillos, molinos de soplantes y molinos de chorros de aire, y simultáneamente o continuación se mezclan con los agentes coadyuvantes para formulación.

Los concentrados emulsionables se preparan por disolución de la sustancia activa en un disolvente orgánico, p.ej. butanol, ciclohexanona, dimetil-formamida, xileno o también compuestos aromáticos o hidrocarburos de elevado punto de ebullición, o mezclas de los disolventes orgánicos mediando adición de uno o varios agentes tensioactivos de tipos iónicos y/o no iónicos (emulsionantes). Como emulsionantes se pueden utilizar por ejemplo: sales de calcio de ácidos alquil-aril-sulfónicos tales como dodecil-benceno-sulfonato de calcio o emulsionantes no iónicos tales como ésteres poliglicólicos de ácidos grasos, alquil-aril-poliglicol-éteres, (alcohol

graso)-poliglicol-éteres, productos de condensación de óxido de propileno y óxido de etileno, alquil-poli-éteres, ésteres de sorbitán tales como p.ej. ésteres de ácidos grasos de sorbitán o ésteres de polioxietilen-sorbitán tales como p.ej. ésteres de ácidos grasos de polioxietilen-sorbitán.

- 5 Se obtienen los agentes para espolvorear mediante molienda de la sustancia activa con sustancias sólidas finamente divididas, p.ej. talco, arcillas naturales, tales como caolín, bentonita y pirofilita, o tierra de diatomeas.

- 10 Los concentrados para suspensión pueden estar constituidos a base de agua o de aceites. Por ejemplo, se pueden preparar por molienda en húmedo mediante molinos de perlas usuales en el comercio y eventualmente por adición de agentes tensioactivos, tal como ya se han expuesto p.ej. antes en el caso de los otros tipos de formulaciones.

- 15 Las emulsiones, p.ej. las emulsiones del tipo de aceite en agua (EW), se pueden preparar por ejemplo mediante agitadores, molinos de coloides y/o mezcladores estáticos, mediando utilización de disolventes orgánicos acuosos y eventualmente agentes tensioactivos, tal como ya se han señalado, p.ej. anteriormente en los casos de los otros tipos de formulaciones.

- 20 Los granulados se pueden preparar o bien por inyección de la sustancia activa sobre un material inerte granulado capaz de adsorción, o por aplicación de concentrados de sustancias activas mediante pegamentos, p.ej. poli(alcohol vinílico), poli(acrilato de sodio) o también aceites minerales, sobre la superficie de materiales de soporte tales como arena, caolinitas, o de un material inerte granulado. También se pueden granular sustancias activas apropiadas del modo usual para la producción de granallas de fertilizantes - en caso deseado en mezcla con agentes fertilizantes -.

- 25 Los granulados dispersables en agua se producen por regla general de acuerdo con los procedimientos usuales tales como secado por atomización, granulación en lecho fluidizado, granulación en bandejas, mezclamiento con mezcladores de alta velocidad y extrusión sin ningún material inerte sólido.

- 30 Para la producción de granulados en bandejas, en lecho fluidizado, en extrusores o por atomización, véanse p.ej. los procedimientos señalados en "Spray-Drying Handbook" (manual del secado por atomización) 3ª edición 1979, G. Goodwin Ltd, London; J. E. Browning, "Agglomeration" (aglomeración), Chemical and Engineering 1967, páginas 147 y siguientes; "Perry's Chemical Engineer's Handbook" (manual del ingeniero químico de Perry, 5ª edición McGraw-Hill, Nueva

York 1973, páginas 8-57.

Para detalles adicionales acerca de la formulación de agentes fitoprotectores, véanse p.ej. las obras de G.C. Klingman, "Weed Control as a Science" (la represión de malezas como una ciencia), John Wiley and Sons, Inc, Nueva York, 1961, páginas 81-96 y J.D. Freyer, S.A., "Weed Control Handbook" (manual de la represión de malezas), 5ª edición, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103.

Los preparados agroquímicos contienen por regla general de 0,1 a 99 % en peso, especialmente de 0,1 a 95 % en peso, de una sustancia activa de la fórmula (I). En polvos para proyectar, la concentración de sustancia activa asciende p.ej. a aproximadamente 10 a 90 % en peso, el resto hasta 100 % en peso consta de los constituyentes usuales de formulaciones. En el caso de concentrados emulsionables, la concentración de sustancia activa puede ascender aproximadamente a 1 hasta 90, preferiblemente a 5 hasta 80 % en peso. Las formulaciones en forma de polvos finos contienen de 1 a 30 % en peso de sustancia activa, preferiblemente la mayor parte de las veces de 5 a 20 % en peso de sustancia activa, las soluciones atomizables contienen aproximadamente de 0,05 a 80, preferiblemente de 2 a 50 % en peso de sustancia activa. En el caso de granulados dispersables en agua, el contenido de sustancia activa depende en parte de si el compuesto activo se presenta en estado líquido o sólido y de qué agentes coadyuvantes de granulación, materiales de carga, etc., se utilicen. En el caso de los granulados dispersables en agua el contenido de sustancia activa está situado por ejemplo entre 1 y 95 % en peso, preferiblemente entre 10 y 80 % en peso.

Junto a ello, las mencionadas formulaciones de sustancias activas contienen eventualmente los agentes adhesivos, humectantes, dispersantes, emulsionantes, penetrantes, conservantes, protectores frente a las heladas y disolventes, materiales de carga, de soporte y colorantes, antiespumantes, inhibidores de la evaporación y agentes influyen sobre el valor del pH y la viscosidad.

A base de estas formulaciones se pueden preparar también combinaciones con otras sustancias activas como plaguicidas, tales como p.ej. insecticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas, así como con antidotos, agentes fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, p.ej. en forma de una formulación acabada o como una mezcla de depósito.

Como partícipes en las combinaciones para las sustancias activas conformes

- al invento en formulaciones de mezclas o en una mezcla de depósito (*Tank-Mix*), se pueden emplear por ejemplo sustancias activas conocidas, tal como han sido descritas p.ej. en Weed Reserach 26, 441-445 (1986) o "The Pesticide Manual", 11ª edición, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 1997, y la bibliografía allí citada. Como herbicidas conocidos, que se pueden combinar con los compuestos de la fórmula (I), se han de mencionar p.ej. las siguientes sustancias activas (observación: los compuestos son designados o bien con el "nombre común" de acuerdo con la International Organization for Standardization (ISO) (Organización Internacional para Nnormalización o con el nombre químico, eventualmente junto con un número de código usual):
- acetocloro, acifluorfen, aclonifen; AKH 7088, es decir ácido [[[1-[5-[2-cloro-4-(trifluorometil)fenoxi]-2-nitro-fenil]-2-metoxi-etiliden]-amino]-oxi]-acético y su éster metílico; alacloro, alloxidim, ametrin, amidosulfurón; amitrol, AMS, es decir sulfamato de amonio; anilofos; asulam, atrazina, azimsulfurona (DPX-8947); aziprotrin; barban; BAS 516H, es decir 5-fluoro-2-fenil-4H-3,1-benzoxazin-4-ona; benazolina, benfluralina; benfuresato; bensulfurón-metilo, bensulida; bentazona, benzofenap; benzofluoro; benzoilprop-etilo; benzotiazurón; bialafos; bifenox; bromacilo; bromobutida; bromofenoxim; bromoxinilo; bromurón; buminafos; busoxinona; butacloro; butamifos; butenacloro; butidazol; butralin; butilato; cafenstrole (CH-900); carbetamida, cafentrazona (ICI-A0051); CDAA, es decir 2-cloro-N,N-di-2-propenil-acetamida; CDEC, es decir éster 2-cloroalílico de ácido dietil-ditiocarbámico; clometoxifen; cloramben; clorazifop-butilo; clormesulón (ICI-A0051); clorbromurón; clorbufam; clorfenaco; clorflurecol-metilo, cloridazona, clorimurón-etilo; clornitrofen; clorotolurón; cloroxurón; clorprofam; clorsulfurón; clortal-dimetilo; clortiamida; cinmetilin; cinosulfurón; cletodim; clodinafop y sus derivados ésteres (p.ej. clodinafop-propargilo); clomazona; clomeprop; cloproxidim; clopiralid; cumilurón (JC 940); cianazina; cicloato; ciclosulfamurón (AC 104); cicloxidim; ciclurón; cihalofof y sus derivados ésteres (p.ej. el éster butílico, DEH-112); ciperquat; ciprazina; ciprazol; daimurón; 2,4-DB; dalapón; desmedifam; desmetrin; di-allato; dicamba; diclobenil; diclorprop; diclofop y sus ésteres tales como diclofop-metilo; dietatil; difenoxurón; difenzoquat; diflufenican, dimefurón; dimetacloro; dimetametrin; dimetenamida (SAN-582H); dimetazona; clomazón; dimetipin; dimetrasulfurón, dinitramina; dinoseb; dinoterb; difenamida; dipropetrin; diquat; ditiopir; diurón; DNOC; eglinazina-etilo; EL 77, es decir 5-ciano-1-(1,1-dimetil-etil)-N-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; endotal;

- EPTC; esprocarb; etalfluralin; etametsulfurón-metilo; etidimurón; etiozin; etofumesato; F5231, es decir N-[2-cloro-4-fluoro-5-[4-(3-fluoro-propil)-4,5-dihidro-5-oxo-1H-tetrazol-1-il]-fenil]-etanosulfonamida; etoxifen y sus ésteres (p.ej. el éster etílico HN-252); etobenzanid (HW 52); fenoprop; fenoxan; fenoxaprop y fenoxaprop-P así como
- 5 sus ésteres, p.ej. fenoxaprop-P-etilo y fenoxaprop-etilo; fenoxidim; fenurón; flamprop-metilo; flzasulfurón; fluazifop y fluazifop-P y sus ésteres, p.ej. fluazifop-butilo y fluazifop-P-butilo; flucloralin; flumetsulam; flumeturón; flumicloraco y sus ésteres (p.ej. el éster pentílico, S-23031); flumioxazin (S-482); flumipropin; flupoxam (KNW-739); fluorodifen; fluorodiglicofen-etilo; fluopropacil (UBIC-4243); fluridona;
- 10 flurocloridona; fluroxipir; flurtamona; fomesafen; fosamina; furiloxifen; glufosinato; glifosato; halosafen; halosulfurón y sus ésteres (p.ej. el éster metílico, NC-319); haloxifop y sus ésteres; haloxifop-P (=R-haloxifop) y sus ésteres; hexazinona; imazapir; imazametabenz-metilo; imazaquin y sus sales tales como la sal de amonio; ioxinilo; imazetametapir; imazetapir; imazosulfurón; isocarbamid; isopropalin;
- 15 isoproturón; isourón; isoxaben; isoxapirifop; karbutilate; lactofen; lenacil; linurón; MCPA; MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidid; metamitrón; metazaclo; metam; metabenzatiazurón; metazol; metoxifenona; metildimron; metabenzurón; metobenzurón; metobromurón; metolacloro; metosulam (XRD511); metoxurón; metribuzin; metsulfurón-metilo; MH; molinato; monalida; monolinurón; monurón; dihidrógeno-
- 20 sulfato de monocarbamida; MT128, es decir 6-cloro-N-(3-cloro-2-propenil)-5-metil-N-fenil-3-piridazinamina; MT5950, es decir N-[3-cloro-4-(1-metil-etil)fenil]-2-metil-pentanamida; naproanilida; napropamida; naptalam; NC 310, es decir 4-(2,4-dicloro-benzoil)-1-metil-5-benciloxi-pirazol; neburón; nicosulfurón, nipiraclofen; nitralin, nitrofen; nitrofluorfen; norflurazon; orbencarb; orizalin, oxadiargil (RP-020630);
- 25 oxadiazón; oxifluorfen; paraquat; pebulato; pendimetalina; perfluidona; fenisofam; fenmedifam; picloram; piperofos; piributicarb; pirifenop-butilo; pretilacloro; primisulfurón-metilo; prociazina; prodiamina; profluralin; proglinazina-etilo; prometón; prometrin; propacloro; propanil, propaquizafop y sus ésteres; propazina; profam; propisocloro; propizamida; prosulfalin; prosulfocarb; prosulfurón (CGA-152005);
- 30 prinacloro; pirazolinato; pirazón; pirazosulfurón-etilo; pirazoxifen; piridato; piritiobaco (KIH-2031); piroxofop y sus ésteres (p.ej. el éster propargílico); quinclocloro; quinmeraco; quinofof y sus derivados ésteres; quizalofop y quizalofop-P y sus derivados ésteres p.ej. quizalofop-etilo; quizalofop-P-tefurilo y -etilo; renridurón; rimsulfurón (DPX-E-9636); S 275, es decir 2-[4-cloro-2-fluoro-5-(2-propinilo)-fenil]-

4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol; sebumetón; setoxidim; sidurón; simazina; simetrin, SN 106279, es decir ácido 2-[[7-[2-cloro-4-(trifluoro-metil)-fenoxi]-2-naftalenil]-oxi]-propanoico y su éster metílico; sulfentrazón (FMC-97285, F-6285); sulfazurón; sulfometurón-metilo; sulfosato (ICI-A-0224); TCA; tebutam (GCP-5544); tebutiurón; 5 terbacil; terbucarb; terbucloro; terbumetón; terbutilazina; terbutrin; TFH 450, es decir N,N-dietil-3-[(2-etil-6-metil-fenil)-sulfonil]-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamida; tenilcloro (NSK-850); tiazaflurón; tiazopir (Mon-13200); tidiazimin (SN-24085); tiobencarb; tifensulfurón-metilo; tiocarbazil; tralkoxidim; tri-allato; triasulfurón; triazofenamida, tribenurón-metilo; triclopir; tridifano; trietazina; trifluralin; triflusulfurón y sus ésteres 10 (p.ej. el éster metílico, DPX-66037); trimeturón; tsitodef; vernolato; WL 110547, es decir 5-fenoxi-1-[3-(trifluorometil)-fenil]-1H-tetrazol; UBH-509, D-489; LS 82-556; KPP-300; NC-324; NC-330; KH-218; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-8910; V-53482; PP-600; MBH-001; KIH-9201; ET-751; KIH-6127 y KIH-2023.

Para la aplicación, las formulaciones que están presentes en una forma usual 15 en el comercio, se diluyen eventualmente de un modo usual mediante agua, p.ej. en el caso de polvos para proyectar, concentrados emulsionables, dispersiones y granulados dispersables en agua. Los preparados en forma de polvos finos, los granulados para el suelo o para esparcir así como las soluciones atomizables ya no se diluyen antes de la aplicación usualmente con otros materiales inertes.

20 Con las condiciones externas, tales como la temperatura, la humedad, el tipo del herbicida utilizado, etc., varía la necesaria cantidad consumida de los compuestos de la fórmula (I). Ésta puede fluctuar dentro de amplios límites, p.ej. entre 0,001 y 10,0 kg/ha o más de la sustancia activa, pero preferiblemente está situada entre 0,005 y 5 kg/ha.

25 Los siguientes Ejemplos explican el invento.

A. Ejemplos químicos

1.1 Preparación de (2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil)-ciclohexano-1,3-diona

30 Etapa 1: 2-cloro-6-metiltio-tolueno

200 g (1,24 mol) de 2,6-dicloro-tolueno se disolvieron en 600 ml de hexametil-triamida de ácido fosfórico y se mezclaron con 130,41 g (1,86 mol) de tiometilato de sodio. A continuación se calentó a 100°C durante 3 h. Se dejó enfriar, se añadieron a ello 88,2 g (0,5 mol) de yodometano y se dejó seguir agitando durante

- 27 -

0,5 h a la temperatura ambiente. A continuación, la tanda se vertió sobre 3,5 l de agua y se extrajo con acetato de etilo. Las fases orgánicas reunidas se lavaron con agua, se secaron sobre MgSO_4 y se concentraron totalmente en un evaporador rotatorio.

- 5 Rendimiento: 208,85 g (97 % del rendimiento teórico) como un aceite amarillo
 $^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{): } \delta$ 2,4 (s,3H), 2,42 (s, 3H), 7,0-7,18 (m, 3H)

Etapa 2: 2-cloro-3-metil-4-metiltio-acetofenona

- 47,36 g (0,60 mol) de cloruro de acetilo en 200 ml de 1,2-dicloro-etano se
 10 añadieron gota a gota a 15-20°C a una suspensión de 90,79 g (0,68 mol) de cloruro de aluminio en 200 ml de 1,2-dicloro-etano. A continuación, se añadió gota a gota una solución de 103,14 g (0,60 mol) de 2-cloro-6-metiltio-tolueno en 400 ml de 1,2-dicloro-etano. Se dejó agitar durante una noche a la temperatura ambiente y se vertió la mezcla de reacción sobre una mezcla de 1 l de hielo y 300 ml de ácido clorhídrico
 15 concentrado. Se extrajo con cloruro de metileno. Las fases orgánicas reunidas se lavaron con agua, se secaron sobre MgSO_4 y se concentraron totalmente en un evaporador rotatorio. El residuo se destiló en vacío.

Rendimiento: 111,24 g (87 % del teórico)

- de cristales incoloros con un punto de fusión de 45-46°C
 20 $^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{): } \delta$ 2,42 (s,3H), 2,5 (s, 3H), 2,6 (s, 3H), 7,05 (d, 1H), 7,35 (d,1H)

Etapa 3: 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-acetofenona

- 223,48 g (1,04 mol) de 2-cloro-3-metil-4-metiltio-acetofenona se disolvieron
 25 en 1,8 l de ácido acético glacial y se mezclaron con 27,47 g (0,08 mol) de wolframato de sodio. A continuación se dejaron afluir gota a gota mediando enfriamiento 203,83 g de una solución al 30 % de peróxido de hidrógeno y se agitó ulteriormente durante 1,5 d a la temperatura ambiente. Se diluyó con 1,5 l de agua, el material sólido precipitado se filtró con succión y se lavó con agua y luego se secó.
 30 Rendimiento: 123,35 g (48 % del teórico)

de cristales incoloros con un punto de fusión de 110-111°C

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{): } \delta$ 2,62 (s3H), 2,8 (s,3H), 3,12 (s,3H), 7,38 (d,1H), 8,08 (d,1H)

- 28 -

Etapa 4: ácido 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-benzoico

60 g (0,24 mol) de 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-acetofenona se disolvieron en 510 ml de dioxano y se mezclaron con 870 g de una solución al 13 % de hipoclorito de sodio. A continuación, se calentó todavía durante 1 h a 80°C. Después
5 del enfriamiento, la fase inferior se separó, se diluyó con agua y se acidificó con ácido clorhídrico. El material sólido precipitado se filtró con succión, se lavó con agua y se secó.

Rendimiento: 53,02 g (88 % del teórico)

de cristales incoloros con un punto de fusión de 230-231°C

10 ^1H NMR ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$): δ 2,75 (s,3H), 3,3 (s,3H), 7,75 (d,1H),
7,98 (d,1H)

Etapa 5: 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo

53,02 g (0,21 mol) de ácido 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-benzoico se
15 disolvieron en 400 ml de metanol y se gasearon con HCl durante 3 h a la temperatura de reflujo. A continuación, se dejó enfriar y se concentró totalmente en un evaporador rotatorio.

Rendimiento: 54,93 g (98 % del teórico)

de cristales incoloros con un punto de fusión de 107-108°C

20 ^1H NMR (CDCl_3): δ 2,82 (s,3H), 3,15 (s,3H), 3,98 (s,3H), 7,65 (d,1H),
8,04 (d,1H)

Etapa 6: 3-bromometil-2-cloro-4-metilsulfonil-benzoato de metilo

44,14 g (0,17 mol) de 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo se
25 disolvieron en 600 ml de tetracloruro de carbono y se mezclaron con 29,91 g (0,17 mol) de N-bromo-succinimida y 0,41 g de peróxido de dibenzofilo. A continuación, se dejó hervir a reflujo y se iluminó con una lámpara de 300 W. La mezcla de reacción se filtró, el material filtrado se concentró y el residuo se recogió en dietil-éter. La solución se mezcló con n-heptano, el material sólido precipitado se filtró con succión
30 y se secó.

Rendimiento: 38,82 g (67 % del teórico)

de cristales incoloros con un punto de fusión de 74-75°C

^1H NMR (CDCl_3): δ 3,35 (s,3H), 4,00 (s,3H), 5,3 (s, ancho, 2H),
7,8 (d,1H), 8,15 (d,1H)

Etapa 7: 2-cloro-3-formil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo

89,2 g (0,26 mol) de 2-cloro-3-bromometil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo se disuelven en 500 ml de acetonitrilo y se mezclan a la temperatura ambiente con 52,0 g (0,444 mol) de N-metil-morfolina-N-óxido. La tanda se agita posteriormente a la temperatura ambiente durante 18 horas, se concentra por evaporación rotatoria, se recoge en diclorometano y se lava múltiples veces con agua. Después de la concentración por evaporación rotatoria, se obtienen 57,3 g (80 % del rendimiento teórico) de 2-cloro-3-formil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo con un punto de fusión de 104-105°C.

10

Etapa 8: 2-cloro-3-hidroxiiminometil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo

55,23 g (0,199 mol) de 2-cloro-3-formil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo se suspenden en una mezcla de 400 ml de metanol y 100 ml de agua y se reúnen con 15,27 g (0,219 mol) de cloruro de hidroxil-amonio. A continuación, se añaden gota a gota lentamente a la temperatura ambiente 11,56 g (0,11 mol) de carbonato de sodio - disueltos en 100 ml de agua -. Después de 4 horas a la temperatura ambiente, el metanol se separa por evaporación rotatoria, el residuo se diluye con agua y se extrae tres veces con diclorometano. Se obtienen 56,05 g (96 % del rendimiento teórico) de 2-cloro-3-hidroxiiminometil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo con un punto de fusión de 126-130°C.

20

Etapa 9: 2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de metilo

1,10 g (3,8 mmol) de 2-cloro-3-hidroxiiminometil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo se disuelven en 50 ml de dimetil-formamida y se mezclan a la temperatura ambiente con 0,50 g (3,8 mmol) de N-cloro-succinimida. Después de agitar durante 4 horas, se enfría a 0°C, se mezcla con 0,53 g (7,5 mmol) de metil-propargil-éter y a continuación se reúne con 0,38 g (3,8 mmol) de trietil-amina. Después de agitar durante 16 horas a la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se concentra, se recoge en diclorometano y se lava con una solución de hidrógeno-carbonato de sodio y con agua. Después de la concentración por evaporación rotatoria se obtienen 1,24 g (90,7 % del rendimiento teórico) de 2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de metilo como un aceite incoloro.

30

Etapa 10: ácido 2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico

1,23 g (3,4 mmol) de 2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de metilo se disuelven en una mezcla de 30 ml de tetrahidrofurano y 20 ml de agua y se reúnen con 0,15 g (3,8 mmol) de hidróxido de sodio. Después de haber agitado durante 18 horas a la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se concentra, se ajusta a pH 2 con ácido clorhídrico 2 N y se extrae con diclorometano. Se obtienen 1,05 g (94,8 % del rendimiento teórico) de ácido 2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico como un aceite amarillento.

10 Etapa 11: 2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de (3-oxo-1-ciclohexenilo)

1,04 g (3,0 mmol) de ácido 2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico se disponen previamente en común con 0,37 g (3,3 mmol) de ciclohexanodiona en 50 ml de diclorometano y se reúnen con 0,68 g (3,3 mmol) de dicitlohexil-carbodiimida. Después de haber agitado durante 16 horas a la temperatura ambiente, el precipitado se filtra con succión y el material filtrado se lava con agua. Después de haber eliminado el disolvente, se obtienen 1,22 g (92 % del rendimiento teórico) de 2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de (3-oxo-1-ciclohexenilo) como un aceite amarillento, parcialmente cristalino.

20

Etapa 12: (2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil)-ciclohexano-1,3-diona

1,2 g (2,7 mmol) de 2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de (3-oxo-1-ciclohexenilo) se disuelven en 50 ml de acetonitrilo juntamente con 0,5 g (4,9 mmol) de trietil-amina y se mezclan con 4 gotas de cianhidrina de acetona. Después de 16 horas, se filtra, el material filtrado se concentra por evaporación, se recoge en agua y se ajusta con ácido clorhídrico 2 N un valor del pH de 2. Después de haber filtrado con succión, se obtienen 1,2 g (100 % del rendimiento teórico) de (2-cloro-3-(5-metoximetil-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil)-ciclohexano-1,3-diona con un punto de fusión de 39-40°C.

30

1.2 Preparación de 2-(2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil)-ciclohexano-1,3-diona

Etapa 1: 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de metilo
0,80 g (2,7 mmol) de 2-cloro-3-hidroxiiminometil-4-metilsulfonil-benzoato de metilo se disuelven junto con 0,38 g (2,9 mmol) de N-cloro-succinimida en 20 ml de dimetil-formamida. Después de haber agitado durante 4 horas a la temperatura ambiente, se añaden gota a gota a 0°C 0,49 g (2,9 mmol) de alil-benceno y a continuación 0,29 g (2,9 mmol) de trietil-amina. Después de haber agitado durante 16 horas a la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se concentra por evaporación rotatoria, el residuo se disuelve en diclorometano y se lava con una solución de hidrógeno-carbonato de sodio y con agua. Después de haber secado sobre sulfato de magnesio y de haber evaporado el disolvente, se obtienen 1,1 g (100 % del rendimiento teórico de 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de metilo como un aceite incoloro.

Etapa 2: 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico
1,02 g (2,5 mmol) de 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de metilo se disuelven en 20 ml de metanol y se reúnen a la temperatura ambiente junto con 0,15 g (3,7 mmol) de hidróxido de sodio - disueltos en 10 ml de agua -. Después de 16 horas, el metanol se elimina por destilación, el residuo se diluye con agua y después de la acidificación a un pH de 2 se extrae con diclorometano. Después de concentración por evaporación rotatoria, se obtienen 0,85 g (87 % del rendimiento teórico) de ácido 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico como una resina amarillenta.

Etapa 3: 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de (3-oxo-1-ciclohexenilo)
0,83 g (2,1 mmol) de ácido 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico se reúnen en 20 ml de diclorometano con 0,26 g (2,3 mmol) de ciclohexanodiona, a continuación se añaden gota a gota a la temperatura ambiente 0,48 g (0,23 mmol) de dicitclohexil-carbodiimida - disueltos en 10 ml de diclorometano -. Después de 16 horas, la mezcla de reacción se filtra, el material filtrado se lava con una solución de hidrógeno-carbonato de sodio y con agua, y después de haber secado se concentra por evaporación rotatoria con sulfato de magnesio. Se obtienen 0,94 g (92 % del rendimiento teórico) de 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de (3-oxo-1-ciclohexenilo) con un punto de fusión de 62-64°C.

- 32 -

Etapa 4: 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil-ciclohexano-1,3-diona

0,93 g (1,9 mmol) de 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoato de (3-oxo-1-ciclohexenilo) se disuelven junto con 0,35 g (3,4 mmol) de trietil-amina y se mezclan con 4 gotas de cianhidrina de acetona. Después de 16 horas, la mezcla de reacción se filtra, el material filtrado se concentra por evaporación rotatoria y después de haber recogido en agua se ajusta con ácido clorhídrico 2 N un pH de 2. Después de haber filtrado con succión y secado, se obtienen 0,93 g (100 % del rendimiento teórico de 2-cloro-3-(5-bencil-isoxazolin-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil-ciclohexano-1,3-diona con un punto de fusión de 72-76°C.

Los Ejemplos que se exponen en las siguientes Tablas se prepararon análogamente a los métodos antes mencionados o son obtenibles análogamente a los métodos antes mencionados.

Las abreviaturas utilizadas significan:

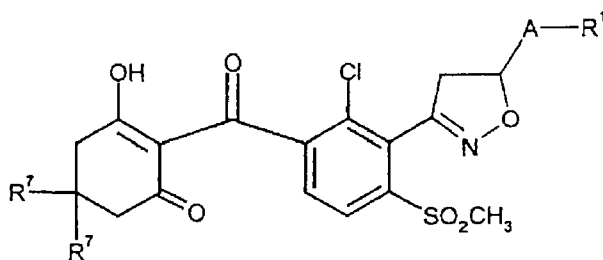
5	Me = metilo	Bu = butilo	Et = etilo
	Ph = fenilo	Pr = propilo	Py = piridilo
	c = ciclo	i = iso	t = terciario
	Fp. = punto de fusión	Nr. = N°	

10

Tabla 1: Compuestos conformes al invento de la fórmula general (I), en la que los sustituyentes y símbolos tienen los siguientes significados:

15

$R^2 = \text{Cl}$	$R^3 = \text{SO}_2\text{Me}$	$R^4 = \text{H}$	$R^5 = \text{H}$
$R^6 = \text{OH}$	$R^a = \text{H}$	$R^b = \text{H}$	$R^c = \text{H}$
$Y = \text{CH}_2$	$Z = \text{CH}_2$	$v = 1$	$w = 2$

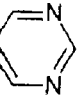
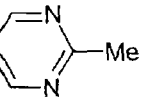
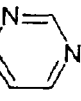
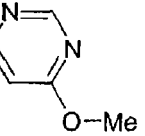
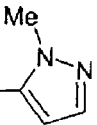


(I)

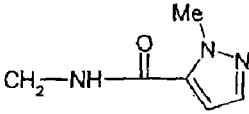
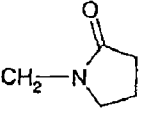
Nr.	A-R ¹	R ⁷	Datos físicos
1.3	CH ₂ -OMe	H	Fp. 160° C

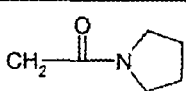
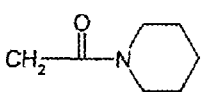
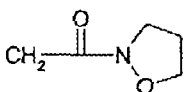
Nr.	A-R ¹	R ⁷	Datos físicos
1.4	CH ₂ -OEt	H	Fp. 155°C
1.5	CH ₂ -OPr	H	Fp. 45°C
1.6	CH ₂ -OBu	H	Fp. 40°C
1.7	CH ₂ -O(CH ₂) ₅ CH ₃	H	Fp. 40°C
1.8	CH ₂ -O-c-Pr	H	
1.9	CH ₂ -OCH ₂ -c-Pr	H	Fp. 42-43° C
1.10	CH ₂ -O-c-Bu	H	Fp. 40°C
1.11	CH ₂ -O-c-Pentilo	H	Fp. 45°C
1.12	CH ₂ -O-c-Hexilo	H	Fp. 46°C
1.13	CH ₂ -O- 	H	Fp. 47°C
1.14	CH ₂ -O- 	H	Fp. 50°C
1.15	CH ₂ -OCH=CH ₂	H	
1.16	CH ₂ -OCH ₂ CH=CH ₂	H	Fp. 60-62° C
1.17	CH ₂ -OCH ₂ CH=CHCH ₃	H	
1.18	CH ₂ -OCH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	H	
1.19	CH ₂ -OCH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	Me	
1.20	CH ₂ -OCH ₂ CH-i-Pr	H	
1.21	CH ₂ -OCH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	H	
1.22	CH ₂ -OCH ₂ -c-Pentilo	H	Fp. 42°C
1.23	CH ₂ -OCH ₂ -c-Hexilo	H	Fp. 40°C
1.24	CH ₂ -OCH ₂ C≡CH	H	Fp. 43°C
1.25	CH ₂ -OCH ₂ C≡CCH ₃	H	Fp. 48°C

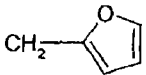
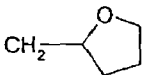
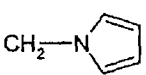
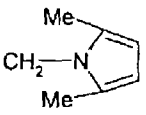
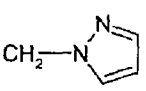
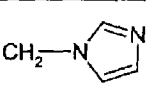
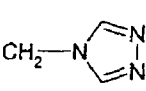
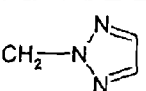
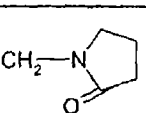
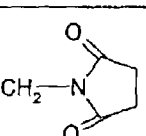
Nr.	A-R ¹	R ⁷	Datos físicos
1.26	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OMe	H	
1.27	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OEt	H	
1.28	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OPr	H	
1.29	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ O-i-Pr	H	
1.30	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	H	
1.31	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ SMe	H	
1.32	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	H	Fp. 52°C
1.33	CH ₂ -OCH ₂ CHF ₂	H	
1.34	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ F	H	
1.35	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ Cl	H	
1.36	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ Br	H	
1.37	CH ₂ -OCH ₂ CCl ₃	H	
1.38	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ CH ₂ F	H	
1.39	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	H	
1.40	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ CH ₂ Br	Me	
1.41	CH ₂ -O(CH ₂) ₃ CF ₃	H	
1.42	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ CF ₃	H	
1.43	CH ₂ -OPh	Me	Fp. 68-69° C
1.44	CH ₂ -O-(4-Me-Ph)	H	
1.45	CH ₂ -O-(3-CF ₃ -Ph)	H	
1.46	CH ₂ -O-(2-F-Ph)	H	
1.47	CH ₂ -O-(3-F-Ph)	Me	
1.48	CH ₂ -O-(4-F-Ph)	H	
1.49	CH ₂ -O-(4-NO ₂ -Ph)	H	

Nr.	A-R ¹	R ⁷	Datos físicos
1.50	CH ₂ -O- (2-Piridilo)	H	
1.51	CH ₂ -O- (3-Piridilo)	H	
1.52	CH ₂ -O- (4-Piridilo)	H	
1.53	CH ₂ -O- 	H	
1.54	CH ₂ -O- 	Me	
1.55	CH ₂ -O- 	H	
1.56	CH ₂ -O- 	H	
1.57	CH ₂ -O- 	H	
1.58	CH ₂ -O- 	Me	
1.59	CH ₂ -O-CH ₂ - 	H	Fp. 63°C
1.60	CH ₂ -O-CH ₂ - 	H	Fp. 52-56° C
1.61	CH ₂ -O-(2-Py)	H	
1.62	CH ₂ -O-(3-Py)	H	
1.63	CH ₂ -O-(4-Py)	H	
1.64	CH ₂ -OEt	Me	Fp. 108°C

Nr.	A-R ¹	R ⁷	Datos físicos
1.65	CH ₂ -OMe	Me	Fp. 112°C
1.66	CH ₂ -OPr	Me	Fp. 88°C
1.67	CH ₂ -OPh	Me	Fp. 56°C
1.68	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	Me	Fp. 48°C
1.69	CH ₂ -SMe	H	Fp. 48-49° C
1.70	CH ₂ -SEt	H	Fp. 45°C
1.71	CH ₂ -SPr	H	Fp. 38°C
1.72	CH ₂ -SCH ₂ CH=CH ₂	H	Fp. 42°C
1.73	CH ₂ -SPh	H	Fp. 48°C
1.74	CH ₂ -SO ₂ Me	H	Fp. 75°C
1.75	CH ₂ -SOMe	H	Fp. 110°C
1.76	CH ₂ -SO ₂ Et	H	Fp. 68°C
1.77	CH ₂ -S-c-Pentilo	H	
1.78	CH ₂ -SCH ₂ CF ₃	H	Fp. 55°C
1.79	CH ₂ -NH-CHO	H	Fp. 88-89° C
1.80	CH ₂ -NH-CO-Me	H	
1.81	CH ₂ -NH-CO-i-Pr	H	
1.82	CH ₂ -NH-CO- 	H	Fp. 130°C
1.83	CH ₂ -NH-CO- 	H	Fp. 110°C
1.84	CH ₂ -NH-CO-(2-Py)	H	
1.85	CH ₂ -NH-CO-(3-Py)	H	

Nr.	A-R ¹	R ⁷	Datos físicos
1.86		H	
1.87	CH ₂ -NH-CO-CF ₃	H	
1.88	CH ₂ -NH-CO-CH ₂ Cl	H	
1.89	CH ₂ -NH-CO-CH ₂ OMe	H	
1.90	CH ₂ -N(Me)-CHO	H	
1.91	CH ₂ -N(Me)-CO-Me	H	
1.92		H	
1.93	CH ₂ -N(Et)-CHO	H	
1.94	CH ₂ -NH-SO ₂ Me	H	Fp. 122-124° C
1.95	CH ₂ -NH-SO ₂ Et	H	Fp. 101°C
1.96	CH ₂ -NH-SO ₂ Pr	H	Fp. 80°C
1.97	CH ₂ -NH-SO ₂ CH ₂ Cl	H	
1.98	CH ₂ -NH-SO ₂ CH ₂ CN	H	
1.99	CH ₂ -NH-SO ₂ -c-Pr	H	
1.100	CH ₂ -NH-SO ₂ -c-Pentilo	H	
1.101	CH ₂ -NH-SO ₂ Ph	H	
1.102	CH ₂ -NH-SO ₂ -(4-Me-Ph)	H	
1.103	CH ₂ -NH-SO ₂ CF ₃	H	Fp. 112°C
1.104	CH ₂ -NH-SO ₂ CHCl ₂	H	
1.105	CH ₂ -NH-CO-c-Pr	H	
1.106	CH ₂ -NH-CO-c-Bu	H	
1.107	CH ₂ -NH-CO-c-Pentilo	H	

Nr.	A-R ¹	R ⁷	Datos físicos
1.108	CH ₂ -NH-CO-Ph	H	
1.109	CH ₂ -NH-CO-(2-Cl-Ph)	H	
1.110	CH ₂ -N(Me)-CO-Ph	H	
1.111	CH ₂ -CO ₂ H	H	
1.112	CH ₂ -CO ₂ Me	H	Fp. 110°C
1.113	CH ₂ -CO ₂ Et	H	Fp. 102°C
1.114	CH ₂ -CO ₂ -i-Pr	H	Fp. 95°C
1.115	CH ₂ -CO ₂ -t-Bu	H	
1.116	CH ₂ -CONH ₂	H	Fp. 122-124° C
1.117	CH ₂ -CO ₂ NHMe	H	
1.118	CH ₂ -CO ₂ N(Me) ₂	H	
1.119	CH ₂ -CO ₂ N(Et) ₂	H	
1.120		H	
1.121		H	
1.122	CH ₂ -CO-NH-OMe	H	
1.123	CH ₂ -CO-NH-OEt	H	
1.124	CH ₂ -CO-N(Me)-OMe	H	
1.125		H	
1.126	CH ₂ -CO-NH-OCH ₂ CH=CH ₂	H	
1.127	CH ₂ -CN	H	Fp. 160°C
1.128	(CH ₂) ₂ -CN	H	

Nr.	A-R ¹	R ⁷	Datos físicos
1.129	(CH ₂) ₃ -CN	H	
1.130	CH ₂ -(2-Py)	H	
1.131	CH ₂ -(3-Py)	H	
1.132	CH ₂ -(4-Py)	H	
1.133	CH ₂ - 	H	
1.134	CH ₂ - 	H	
1.135	CH ₂ - 	H	
1.136	Me- 	H	
1.137	CH ₂ - 	H	
1.138	CH ₂ - 	H	
1.139	CH ₂ - 	H	
1.140	CH ₂ - 	H	
1.141	CH ₂ - 	H	
1.142	CH ₂ - 	H	
1.143	2-Piridilo	H	Fp. 88°C

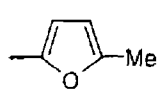
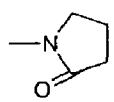
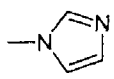
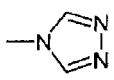
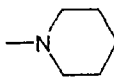
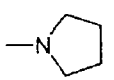
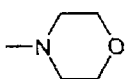
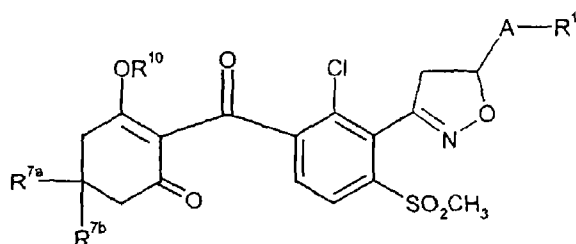
Nr.	A-R ¹	R ⁷	Datos físicos	
1.144	3-Piridilo	H		
1.145	4-Piridilo	H		
1.146	2-Furilo	H		
1.147	2-Tetrahidrofuranilo	H		
1.148		H		
1.149		H		
1.150		H		
1.151		H		
1.152		H		
1.153		H		
1.154		H		

Tabla 2: Compuestos conformes al invento de la fórmula general (II), en la que los sustituyentes y símbolos tienen los siguientes significados:

5

$R^2 = Cl$	$R^3 = SO_2Me$	$R^4 = H$	$R^5 = H$
$R^6 = OR^{10}$	$R^7 = R^{7a}, R^{7b}$	$R^a = H$	$R^b = H$
$R^c = H$	$Y = CH_2$	$Z = CH_2$	$v = 1$
$w = 2$			



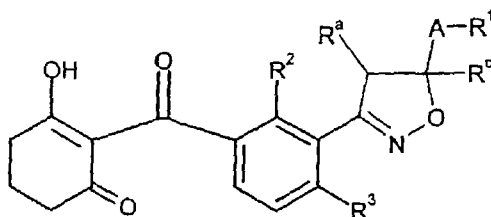
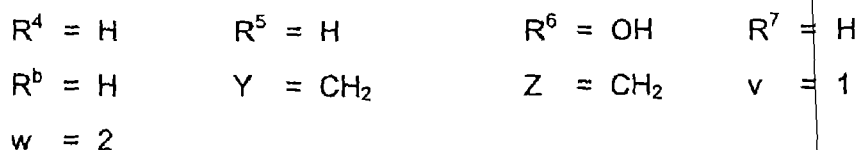
(I)

Nr.	A-R ¹	R ¹⁰	R ^{7a}	R ^{7b}	Datos físicos
2.1	CH ₂ -OMe	CO-Ph	H	H	Fp. 30-34° C
2.2	CH ₂ -OEt	CO-Ph	H	H	Fp. 40°C
2.3	CH ₂ -OMe	CO-Ph	H	Me	Fp. 45°C
2.4	CH ₂ -OPr	CO-Ph	Me	Me	Fp. 52°C
2.5	CH ₂ -O- 	SO ₂ Me	H	H	Fp. 66°C
2.6	CH ₂ -O- 	SO ₂ Et	H	H	Fp. 60°C
2.7	CH ₂ -OMe	SO ₂ Ph	H	H	Fp. 55°C
2.8	CH ₂ -OCH ₂ CH=CH ₂	SO ₂ Ph	H	H	
2.9	CH ₂ -OCH ₂ C≡CCH ₃	SO ₂ Ph	H	H	
2.10	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	SO ₂ Ph	H	H	Fp. 43°C
2.11	CH ₂ -OEt	SO ₂ (4-Me-Ph)	H	H	Fp. 65°C
2.12	CH ₂ -O-c-Pr	SO ₂ (4-Me-Ph)	H	H	
2.13	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OMe	SO ₂ (4-Me-Ph)	H	H	
2.14	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	SO ₂ (CH ₂) ₂ Me	H	H	
2.15	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	SO ₂ (CH ₂) ₃ Me	H	H	
2.16	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ Cl	SO ₂ Ph	H	H	

Nr.	A-R ¹	R ¹⁰	R ^{7a}	R ^{7b}	Datos físicos	
2.17	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ Br	SO ₂ Ph	H	H		
2.18	CH ₂ -OPh	SO ₂ Ph	H	H		
2.19	CH ₂ -OPh	SO ₂ Ph	Me	Me		
2.20	CH ₂ -OPh	SO ₂ Ph	Me	H		
2.21	CH ₂ -O-(4-F-Ph)	SO ₂ Ph	Me	H		
2.22	CH ₂ -S-Ph	SO ₂ Ph	H	H		

Tabla 3: Compuestos conformes al invento de la fórmula general (I), en la que los sustituyentes y símbolos tienen los siguientes significados:

5

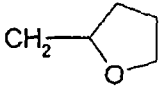
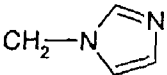
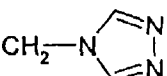
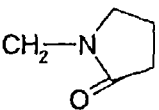
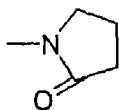
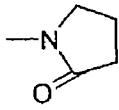


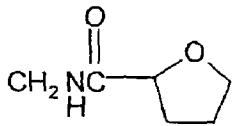
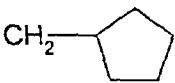
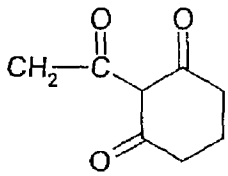
(I)

Nr.	A-R ¹	R ²	R ³	R ^a	R ^c	Datos físicos
3.1	CH ₂ -OMe	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Fp. 122-124° C
3.2	CH ₂ -OMe	Br	SO ₂ Me	H	H	
3.3	CH ₂ -OMe	Cl	Cl	H	H	

Nr.	A-R ¹	R ²	R ³	R ^a	R ^c	Datos físicos	
3.4	CH ₂ -OMe	Br	Br	H	Me		
3.5	CH ₂ -OMe	I	SO ₂ Me	H	H	Fp. 88°C	
3.6	CH ₂ -OMe	NO ₂	SO ₂ Me	H	H	Fp. 148° C	
3.7	CH ₂ -OMe	Me	SO ₂ Me	H	H		
3.8	CH ₂ -OMe	Me	Br	H	H		
3.9	CH ₂ -OMe	Cl	SO ₂ Me	Me	H	Fp. 75°C	
3.10	CH ₂ -OMe	Cl	SO ₂ Me	Me	Me	Fp. 66°C	
3.11	CH ₂ -OEt	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Fp. 80-83° C	
3.12	CH ₂ -OEt	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 124° C	
3.13	CH ₂ -OEt	NO ₂	SO ₂ Et	H	H		
3.14	CH ₂ -OEt	Cl	SO ₂ Et	H	Me	Fp. 88-92° C	
3.15	CH ₂ -OEt	Br	Br	H	H		
3.16	CH ₂ -OEt	NO ₂	SO ₂ Et	H	Me		
3.17	CH ₂ -OPr	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 60-63° C	
3.18	CH ₂ -OPr	Cl	SO ₂ Et	H	Me	Fp. 62°C	
3.19	CH ₂ -OPr	Cl	SO ₂ Me	H	H	Fp. 87-89° C	
3.20	CH ₂ -OBu	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Fp. 75°C	
3.21	CH ₂ -OBu	NO ₂	SO ₂ Me	H	Me		
3.22	CH ₂ -OBu	NO ₂	SO ₂ Me	H	H		
3.23	CH ₂ -O-i-Pr	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Fp. 67°C	
3.24	CH ₂ -O-c- Pentilo	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Fp. 55°C	
3.25	CH ₂ -OCH ₂ CH=CH ₂	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 46° C	
3.26	CH ₂ -OCH ₂ C≡CH	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Fp. 52°C	
3.27	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OMe	Cl	SO ₂ Me	Me	Me	Fp. 44°C	

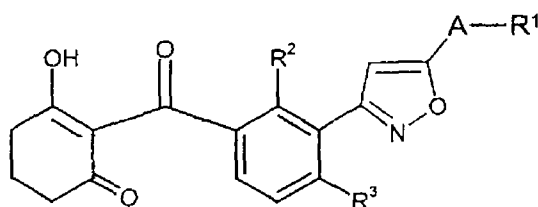
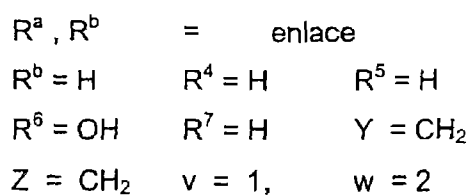
Nr.	A-R ¹	R ²	R ³	R ^a	R ^c	Datos físicos
3.28	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Fp. 37°C
3.29	CH ₂ -OCH ₂ CH ₂ F	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.30	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OMe	Cl	SO ₂ Et	H	H	
3.31	CH ₂ -O(CH ₂) ₂ OMe	Cl	SO ₂ Pr	H	H	
3.32	CH ₂ -OCH ₂ CF ₃	Cl	SO ₂ Et	H	H	
3.33	CH ₂ -SMe	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 80-82° C
3.34	CH ₂ -SPr	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.35	CH ₂ -NH-CHO	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.36	CH ₂ -NH-CHO	Cl	SO ₂ Me	Me	H	
3.37	CH ₂ -NH-CO-CF ₃	Cl	SO ₂ Me	H	Me	
3.38	CH ₂ -NH-SO ₂ Me	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 125-126° C
3.39	CH ₂ -N(Me)-SO ₂ Me	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Fp. 140°C
3.40	CH ₂ -NH-CO-c-Pr	Cl	SO ₂ Et	H	H	
3.41	CH ₂ -CO ₂ Me	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Fp. 101°C
3.42	CH ₂ -CO ₂ Et	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Fp. 88°C
3.43	CH ₂ -CONH ₂	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Fp. 110°C
3.44	CH ₂ -CONH ₂	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 77°C (Z.)
3.45	CH ₂ -CONH ₂	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Fp. 108°C
3.46	CH ₂ -CN	Cl	SO ₂ Me	H	Me	Fp. 138-142° C
3.47	CH ₂ -CN	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 157° C
3.48	CH ₂ -CN	Cl	SO ₂ Et	H	Me	Fp. 102-104° C
3.49	CH ₂ -CN	Cl	SO ₂ Pr	H	H	
3.50	CH ₂ -CN	NO ₂	SO ₂ Me	H	H	
3.51	CH ₂ -CN	NO ₂	SO ₂ Et	H	H	

Nr.	A-R ¹	R ²	R ³	R ^a	R ^c	Datos físicos	
3.52	CH ₂ -CN	NO ₂	SO ₂ Pr	H	H		
3.53	CH ₂ -CN	NO ₂	SO ₂ Bu	H	H		
3.54	CH ₂ -CN	NO ₂	SO ₂ Me	Me	Me		
3.55		NO ₂	SO ₂ Me	H	H		
3.56		NO ₂	SO ₂ Me	H	H	Fp. 88°C	
3.57		NO ₂	SO ₂ Me	H	H		
3.58		Br	Br	H	H		
3.59	2-Piridilo	Br	Br	H	H		
3.60	2-Piridilo	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 124-126° C	
3.61	3-Piridilo	Cl	SO ₂ Et	H	H		
3.62		Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 164-166° C	
3.63		Cl	SO ₂ Et	H	Me		
3.64	2-Tetrahidropiranilo	Cl	SO ₂ Et	H	H		
3.65	2-Tetrahidropiranilo	Cl	SO ₂ Et	H	Me		
3.66	CH ₂ N(CH ₃)-SO ₂ CH ₃	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 122°C	
3.67	CH ₂ -Ph	Cl	SO ₂ Me	H	H	Fp. 110°C	
3.68	CH ₂ P(O)(OEt) ₂	Cl	SO ₂ Et	H	CH ₃	Fp. 88°C	

Nr.	A-R ¹	R ²	R ³	R ^a	R ^c	Datos físicos
3.69	CH ₂ N(CH ₃)COCH ₃	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 131°C
3.70	CH ₂ N(H)COCH ₂ Cl	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 145°C
3.71	CH ₂ OPh	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 73°C
3.72	CH ₂ CH ₂ Ph	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 78°C
3.73		Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 88°C
3.74		Cl	SO ₂ Me	H	H	Fp. 95°C
3.75		Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 56°C
3.76	CH ₂ -CO ₂ H	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 85°C
3.77	H	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 88°C
3.78	CH ₂ OH	Cl	SO ₂ Et	H	CH ₃	Fp. 89°C
3.79	CH ₂ OH	Cl	SO ₂ Me	H	CH ₃	Fp. 95°C
3.80	CH ₂ OCH ₃	Cl	SO ₂ Et	H	CH ₃	Fp. 87°C
3.81	CH ₂ OCH ₃	Cl	SO ₂ Me	H	CH ₃	Fp. 75°C
3.82	CH ₂ OEt	Cl	SO ₂ Et	H	CH ₃	Fp. 65°C
3.83	CH ₂ OEt	Cl	SO ₂ Me	H	CH ₃	Fp. 72°C
3.84	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CN	Cl	SO ₂ Et	H	H	Fp. 44°C
3.85	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CN	Cl	SO ₂ Me	H	H	Fp. 48°C
3.86	CH ₂ CH ₂ CN	Cl	SO ₂ Et	H	CN	Fp. 65°C
3.87	CH ₂ CH ₂ CN	Cl	SO ₂ Et	H	CN	Fp. 85°C

Nr.	A-R ¹	R ²	R ³	R ^a	R ^c	Datos físicos
3.88	CH ₂ OCH ₂ Ph	Cl	SO ₂ Et	H	CH ₃	Fp. 37°C
3.89	CH ₂ OCH ₂ Ph	Cl	SO ₂ Me	H	CH ₃	Fp. 42°C

Tabla 4: Compuestos conformes al invento de la fórmula general (I), en la que los sustituyentes y símbolos tienen los siguientes significados:



Nr.	A-R ¹	R ²	R ^a	Datos físicos
4.1	CH ₂ OCH ₃	Cl	SO ₂ Et	Fp. 84°C
4.2	CH ₂ OCH ₃	Cl	SO ₂ Me	Fp. 96°C
4.3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NHC} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{N}(\text{CH}_3)_2$	Cl	SO ₂ Me	Fp. 110°C
4.4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{NHC} \end{array} \text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	Cl	SO ₂ Me	Fp. 98°C
4.5	CH ₂ N(CH ₃)-SO ₂ CH ₃	Cl	SO ₂ Me	Fp. 135°C

Nr.	A-R ¹	R ²	R ^a	Datos físicos
4.6	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Cl	SO ₂ Me	Fp. 122°C

B. Ejemplos de formulación

1. Agente para espolvorear

Se obtiene un agente para espolvorear mezclando 10 partes en peso de un compuesto de la fórmula general (I) y 90 partes en peso de talco como material inerte, y desmenuzándolas en un molino de impactos.

2. Polvo dispersable

Se obtiene un polvo humectable, fácilmente dispersable en agua, mezclando 25 partes en peso de un compuesto de la fórmula general (I), 64 partes en peso de cuarzo que contiene caolín como material inerte, 10 partes en peso de lignina-sulfonato de potasio y 1 parte en peso de oleoil-metil-aurato de sodio como agentes humectantes y dispersantes, y moliéndolas en un molino de púas.

3. Concentrado para dispersión

Se obtiene un concentrado para dispersión, fácilmente dispersable en agua, mezclando 20 partes en peso de un compuesto de la fórmula general (I), 6 partes en peso de un alquil-fenol-poliglicol-éter (®Triton X 207), 3 partes en peso de un isotridecanol-poliglicol-éter (8 OE = óxido de etileno) y 71 partes en peso de un aceite mineral parafínico (margen de ebullición p.ej. desde aproximadamente 255 hasta más de 277°C) y moliéndolas en un molino de bolas con fricción hasta una finura situada por debajo de 5 micrómetros.

4. Concentrado emulsionable

Se obtiene un concentrado emulsionable a partir de 15 partes en peso de un compuesto de la fórmula general (I), 75 partes en peso de ciclohexanona como disolvente y 10 partes en peso de nonil-fenol oxietilado como emulsionante.

5. Granulado dispersable en agua

Se obtiene un granulado dispersable en agua mezclando

75 partes en peso de un compuesto de la fórmula general (I)

10 " " " de lignina-sulfonato de calcio

5 5 " " " de lauril-sulfato de sodio,

3 " " " de un poli(alcohol vinílico) y

7 " " " de caolín,

moliéndolas en un molino de púas, y granulando el polvo en un lecho fluidizado mediante aplicación por rociado de agua como líquido de granulación.

10

Se obtiene también un granulado dispersable en agua homogeneizando y desmenuzando previamente en un molino de coloides

25 partes en peso de un compuesto de la fórmula general (I),

5 " " " de 2,2'-dinaftil-metano-6,6'-disulfonato de sodio,

15 2 " " " de oleil-metil-aurato de sodio,

1 " " " de un poli(alcohol vinílico),

17 " " " de carbonato de calcio y

50 " " " de agua,

a continuación moliéndolas en un molino de perlas, y atomizando la suspensión así obtenida en una torre de atomización mediante una boquilla para un solo material y luego secándola.

20

C. Ejemplos biológicos

1. Efecto herbicida según el procedimiento de antes del brote

25

Semillas de plantas dañinas mono- y di-cotiledóneas se colocan dentro de macetas de cartón en tierra de légamo arenoso y se cubren con tierra. Los compuestos conformes al invento, formulados en forma de polvos humectables o concentrados para emulsión, se aplican luego en forma de una suspensión o emulsión acuosa con una cantidad consumida de agua que, convertida por cálculo, es de 600 a 800 l/ha en una dosificación que, convertida por cálculo, es de 1 kg de sustancia activa o menos por hectárea, sobre la superficie de la tierra cubriente. Después del tratamiento, las macetas se colocan en un invernadero y se mantienen en buenas condiciones de crecimiento para las plantas dañinas. La valoración visual de los daños para las plantas o para el brote se efectúa después de haber brotado las

30

plantas experimentales tras de un tiempo del experimento de 3 a 4 semanas en comparación con los testigos sin tratar. En tal caso, por ejemplo los compuestos de los Ejemplos n^{os} 1.3, 1.4, 1.22, 1.43, 1.77, 1.92 y 1.125 muestran un efecto por lo menos de 80 % contra *Stellaria media*, *Lolium multiflorum* y *Amaranthus retroflexus*. Los compuestos de los Ejemplos n^{os} 1.4, 1.9, 1.12 y 1.32 muestran un efecto por lo menos de 90 % contra *Amaranthus retroflexus*, *Stellaria media* y *Setaria viridis*. Los compuestos de los Ejemplos n^{os} 3.1, 3.11, 3.17, 3.38, 3.46 y 3.47 muestran un efecto de 100 % contra *Amaranthus retroflexus* y *Sinapis arvensis*.

10

2. Efecto herbicida según el procedimiento de después del brote

Semillas de plantas dañinas mono- y di-cotiledóneas se colocan dentro de macetas de cartón en tierra de légamo arenoso, se cubren con tierra y se cultivan en un invernadero en buenas condiciones de crecimiento. A las dos a tres semanas después de la siembra, las plantas experimentales se tratan en el estadio de tres hojas. Los compuestos conformes al invento, formulados como polvos para proyectar o como concentrados para emulsionar, se rocían en una dosificación que, convertida por cálculo, es de 1 kg de sustancia activa o menos por hectárea con una cantidad consumida de agua que, convertida por cálculo, es de 600 a 800 l/ha sobre las partes verdes de las plantas. Después de un tiempo de permanencia de 3 a 4 semanas de las plantas experimentales en el invernadero mediando condiciones óptimas de crecimiento, se valora el efecto de los compuestos en comparación con el de testigos sin tratar. Los compuestos conformes al invento presentan también después del brote una muy buena actividad herbicida contra un amplio espectro de importantes plantas dañinas mono- y di-cotiledóneas. Por ejemplo, los compuestos de los Ejemplos n^{os} 1.4, 1.12, 1.32 y 1.43 muestran un efecto de por lo menos 80 % contra *Sinapis arvensis* y *Amaranthus retroflexus*. Los compuestos de los Ejemplos n^{os} 2.3 y 2.10 muestran un efecto por lo menos de 80% contra *Stellaria media* y *Amaranthus retroflexus*. Los compuestos de los Ejemplos n^{os} 3.1, 3.4, 3.11, 3.46 y 3.48 muestran un efecto por lo menos de 90 % contra *Sinapis arvensis* y *Stellaria media*.

30

3. Efecto sobre plantas dañinas en arroz

Plantas dañinas típicas en cultivos de arroz se cultivan en un invernadero

mediando condiciones de arroz con cáscara (altura de estancamiento del agua: 2 - 3 cm). Después del tratamiento con los compuestos conformes al invento formulados en una dosificación que, convertida por cálculo, es de 1 kg de sustancia activa o menos por hectárea, las plantas experimentales se colocan en el invernadero en

5 condiciones óptimas de crecimiento y se mantienen así durante el período de tiempo del experimento. Aproximadamente a las tres semanas después de la aplicación se efectúa la valoración mediante evaluación visual de los daños de las plantas en comparación con los testigos sin tratar. Los compuestos conformes al invento presentan un efecto herbicida muy bueno contra plantas dañinas. En tal caso, por

10 ejemplo los compuestos de los Ejemplos n^{os} 3.4, 3.6, 3.17, 3.18, 3.47 y 3.48 muestran un efecto de por lo menos 80 % contra *Cyperus iria* y *Echinochloa crus-galli*.

4. Compatibilidad con plantas cultivadas.

15 En otros experimentos realizados en un invernadero se colocan semillas de un gran número de plantas cultivadas y plantas dañinas mono- y di-cotiledóneas en tierra de légamo arenoso y se cubren con tierra. Una parte de las macetas se trata inmediatamente tal como se describe en el punto 1, y las demás se colocan en un invernadero, hasta que las plantas hayan desarrollado de dos a tres hojas verdaderas

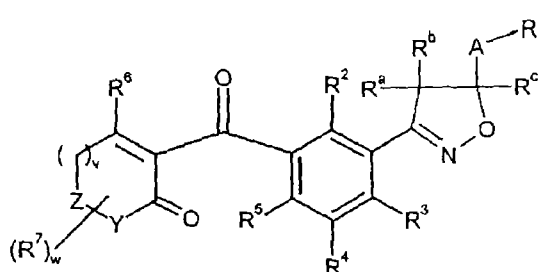
20 y luego se rocían en diferentes dosificaciones con los compuestos conformes al invento de la fórmula (I) como se describe en el punto 2. A las cuatro hasta cinco semanas después de la aplicación y de tiempo de permanencia en el invernadero se comprueba mediante valoración visual que los compuestos conformes al invento dejan sin dañar cultivos dicotiledóneos tales como p.ej. soja y remolachas azucareras

25 según los procedimientos de antes y después del brote, por regla general incluso con alta dosificaciones de sustancias activas, o los dejan casi sin dañar. Algunas sustancias respetan además de ello también a cultivos de gramíneas tales como p.ej. cebada, trigo y arroz. Los compuestos de la fórmula (I) muestran en parte una alta selectividad y se adecuan por lo tanto para reprimir el crecimiento indeseado de

30 plantas en cultivos agrícolas.

REIVINDICACIONES

1.- Benzoil-ciclohexanodionas sustituidas con isoxazolilo e isoxazolinilo de la fórmula general (I)



(I)

en la que

A significa una cadena de hidrocarburo saturado o insaturado una vez o múltiples veces, que contiene de uno a ocho átomos de carbono como miembros de la cadena, que eventualmente está sustituido con uno o varios radicales tomados entre el grupo formado por halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ e hidroxilo, y que eventualmente está interrumpida con una o dos unidades divalentes tomadas entre el grupo formado por oxígeno, azufre y carbonilo;

R¹ significa OR¹¹, SR¹¹, SOR¹¹, SO₂R¹¹, CO₂R⁸, CONR⁸R⁹, N(R⁸)COR⁹,

N(R⁸)SO₂R⁹, N(R⁸)-CO-X, P(O)R⁸R⁹, ciano, nitro, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquenilo

C₃-C₆, fenilo, fenoxi, fenil-tio, heteroarilo, heteroaril-oxi, heterociclilo o heterociclil-oxi, estando los nueve radicales mencionados en último término sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces, o

A y R¹ forman en común un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo y heterociclilo, estando estos dos radicales mencionados sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces;

R^a, R^b, R^c independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₉ sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, OR¹¹, SR¹¹, SOR¹¹, SO₂R¹¹, CONH₂, CONR⁸R⁹, ciano, nitro, halógeno o el grupo A-R¹, o

R^a y R^c forman en común un enlace;

- R^2 , R^3 , R^4 y R^5 independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquil-alquilo, arilo, aril-alquilo, heteroarilo, heteroaril-alquilo, heterociclilo, heterocicilil-alquilo, hidroxilo, alcoxi, cicloalcoxi, aril-oxi, heteroaril-oxi, heterocicilil-oxi, alquil-tio, aril-tio, heteroaril-tio, heterocicilil-tio, heterocicilil-alquil-tio, amino, mono- o di-alquil-amino, mono- o di-aril-amino, N-alquil-N-aril-amino, cicloalquil-amino, alquil-sulfonilo, aril-sulfonilo, alquil-sulfonilo, amino-sulfonilo, mono- o di-alquil-amino-sulfonilo, mono- o di-aril-amino-sulfonilo, N-alquil-N-aril-amino-sulfonilo, N-alquil-N-heteroaril-amino-sulfonilo, alquil-sulfonil-amino, cicloalquil-sulfonil-amino, aril-sulfonil-amino, heteroaril-sulfonil-amino, (cicloalquil-sulfonil)-N-alquil-amino, (aril-sulfonil)-N-alquil-amino, (heteroaril-sulfonil)-N-alquil-amino, (heterocicilil-sulfonil)-N-alquil-amino, alquil-carbonilo, cicloalquil-carbonilo, aril-carbonilo, aril-alquil-carbonilo, heteroaril-carbonilo, heterocicilil-carbonilo, carboxilo, alcoxi-carbonilo, aril-oxi-carbonilo, aril-alcoxi-carbonilo, alquil-carbonil-oxi, aril-carbonil-oxi, aril-alquil-carbonil-oxi, amino-carbonilo, mono- o di-alquil-amino-carbonilo, N-alquil-N-aril-amino-carbonilo, N-alquil-N-heteroaril-amino-carbonilo, N-alquil-N-aril-amino-carbonil-oxi, amino-carbonil-amino, mono- o di-alquil-amino-carbonil-amino, mono- o di-aril-amino-carbonil-amino, mono- o di-heteroaril-amino-carbonil-amino, N-alquil-N-aril-amino-carbonil-amino, mono- o di-alquil-carbonil-amino, mono- o di-aril-carbonil-amino, (alquil-carbonil)-N-aril-amino, (aril-carbonil)-N-alquil-amino, alcoxi-carbonil-oxi, cicloalcoxi-carbonil-oxi, aril-oxi-carbonil-oxi, aril-alcoxi-carbonil-oxi, alcoxi-carbonil-amino, cicloalcoxi-carbonil-amino, aril-oxi-carbonil-amino, (alcoxi-carbonil)-N-alquil-amino, formilo, halógeno, halógeno-alquilo, halógeno-alquenilo, halógeno-alquinilo, halógeno-alcoxi, halógeno-alquenil-oxi, halógeno-alquinil-oxi, halógeno-alquil-tio, halógeno-alquenil-tio, halógeno-alquinil-tio, halógeno-alquil-amino, halógeno-alquenil-amino, halógeno-alquinil-amino, halógeno-alquil-sulfonilo, halógeno-alquenil-sulfonilo, halógeno-alquinil-sulfonilo, halógeno-alquil-sulfonilo, halógeno-alquenil-sulfonilo, halógeno-alquinil-sulfonilo, halógeno-alquil-carbonilo, halógeno-alquenil-carbonilo, halógeno-alquinil-carbonilo, halógeno-alcoxi-carbonilo, halógeno-alquenil-oxi-carbonilo, halógeno-alquinil-oxi-carbonilo, halógeno-alquil-amino-carbonilo, halógeno-alquenil-amino-carbonilo, halógeno-alquinil-amino-carbonilo, halógeno-alcoxi-carbonil-amino, halógeno-alquil-amino-carbonil-amino, ciano, nitro, aril-alcoxi-alcoxi o alcoxi-alcoxi-alcoxi;
- R^6 significa OR^{10} , alquil-tio, halógeno-alquil-tio, alquenil-tio, halógeno-alquenil-tio, alquinil-tio, halógeno-alquinil-tio, alquil-sulfonilo, halógeno-alquil-sulfonilo, alquenil-

sulfinilo, halógeno-alquenil-sulfinilo, alquinil-sulfinilo, halógeno-alquinil-sulfinilo, alquil-sulfonylo, halógeno-alquil-sulfonylo, alquenil-sulfonylo, halógeno-alquenil-sulfonylo, alquinil-sulfonylo, halógeno-alquinil-sulfonylo, fenil-tio sustituido eventualmente, ciano, cianato, tiocianato o halógeno;

- 5 R^7 significa hidrógeno, tetrahydro-piranilo-3, tetrahydro-piranilo-4, tetrahydro-tiopiranilo-3, alquilo, cicloalquilo, alcoxi, alcoxi-alquilo, alquil-carbonilo, alcoxi-carbonilo, alquil-tio, fenilo, estando los ocho grupos mencionados en último término sustituidos eventualmente con uno o varios radicales iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por halógeno, alquil-tio y alquil-oxi, o
- 10 dos radicales R^7 unidos a un átomo de carbono común forman una cadena tomada entre el grupo formado por OCH_2CH_2O , $OCH_2CH_2CH_2O$, SCH_2CH_2S y $SCH_2CH_2CH_2S$, estando éstas sustituidas eventualmente con uno a cuatro grupos metilo, o dos radicales R^7 unidos a átomos de carbono directamente contiguos forman un enlace o forman con los átomos de carbono los llevan un anillo de 3 a 6 miembros,
- 15 sustituido eventualmente con uno o varios radicales iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por halógeno, alquilo, alquil-tio y alcoxi;
- R^8 y R^9 independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo, alquil-oxi, alcoxi, alquenilo, alquenil-oxi, alquinilo, halógeno-alquilo, cicloalquilo, ciano-alquilo, halógeno-alquenilo, halógeno-alquinilo, arilo sustituido eventualmente o aril-
- 20 alquilo sustituido eventualmente, o
- R^8 y R^9 forman, en común con el átomo que los une, un anillo saturado, parcial o totalmente insaturado de 5 ó 6 miembros, que eventualmente contiene uno o dos heteroátomos adicionales tomados entre el grupo formado por oxígeno y nitrógeno, y que eventualmente está sustituido con uno a tres radicales tomados entre el grupo
- 25 formado por halógeno, alquilo y oxo;
- R^{10} significa hidrógeno, alquilo, halógeno-alquilo, alcoxi-alquilo, formilo, alquil-carbonilo, alcoxi-carbonilo, alquil-amino-carbonilo, dialquil-amino-carbonilo, alquil-sulfonylo, halógeno-alquil-sulfonylo, benzoílo o fenil-sulfonylo, estando los dos grupos mencionados en último término sustituidos eventualmente con uno o varios radicales
- 30 iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por alquilo, halógeno-alquilo, alcoxi, halógeno-alcoxi, halógeno, ciano y nitro;
- R^{11} significa R^{10} , alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo o cicloalquil-alquilo;
- X significa un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo o

heterociclilo;

Y significa una unidad divalente tomada entre el grupo formado por O, S, N-H, N-alquilo y $C(R^7)_2$;

Z significa una unidad divalente tomada entre el grupo formado por O, S, SO,
5 SO_2 , N-H, N-alquilo y $C(R^7)_2$;

v significa 0 ó 1;

w significa 0, 1, 2, 3 ó 4,

con la condición de que por lo menos dos radicales tomados entre R^2 , R^3 , R^4 y R^5 han de significar hidrógeno.

10 2.- Benzoil-ciclohexanodionas según la reivindicación 1, en las que

A significa una cadena de hidrocarburo saturado o insaturado una vez o múltiples veces, que contiene de uno a seis átomos de carbono como miembros de la cadena, que eventualmente está sustituido con uno o varios radicales tomados entre el grupo formado por alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 e hidroxil, y que eventualmente está
15 interrumpida por una unidad divalente tomada entre el grupo formado por oxígeno, azufre y carbonilo;

R¹ significa OR^{11} , SR^{11} , SOR^{11} , SO_2R^{11} , CO_2R^8 , $CONR^8R^9$, $N(R^8)COR^9$, $N(R^8)SO_2R^9$, $N(R^8)-CO-X$, $P(O)R^8R^9$, ciano, nitro, cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquenilo C_3-C_6 , fenilo, fenoxil, fenil-tio, heteroarilo, heteroaril-oxil, heterociclilo o heterociclil-
20 oxil, estando los nueve radicales mencionados en último término sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces, o

A y R¹ forman en común un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo y heterociclilo, estando estos dos radicales mencionados sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces;

25 **R^a, R^b, R^c** independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C_1-C_6 sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, OR^{11} , SR^{11} , SO_2R^{11} , $CONH_2$, $CONR^8R^9$, ciano, nitro, halógeno o el grupo $A-R^1$, o

R^a y R^c forman en común un enlace;

30 **R², R³, R⁴ y R⁵** independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquil-alquilo, arilo, aril-alquilo, heteroarilo, heteroaril-alquilo, heterociclilo, heterociclil-alquilo, hidroxil, alcoxi, cicloalcoxi, aril-oxil, heteroaril-oxil, heterociclil-oxil, alquil-tio, aril-tio, heteroaril-tio, heterociclil-tio, heterociclil-alquil-tio, amino, mono- o di-alquil-amino, mono- o di-aril-amino, N-alquil-N-aril-amino, cicloalquil-amino, alquil-sulfonilo, aril-sulfonilo, alquil-

sulfinilo, amino-sulfonylo, mono- o di-alquil-amino-sulfonylo, mono- o di-aril-amino-sulfonylo, N-alquil-N-aril-amino-sulfonylo, alquil-sulfonyl-amino, cicloalquil-sulfonyl-amino, alquil-carbonilo, cicloalquil-carbonilo, aril-carbonilo, carboxilo, alcoxi-carbonilo, aril-oxi-carbonilo, aril-alcoxi-carbonilo, alquil-carbonil-oxi, aril-carbonil-oxi, aril-alquil-carbonil-oxi, amino-carbonilo, mono- o di-alquil-amino-carbonilo, N-alquil-N-aril-amino-carbonilo, alcoxi-carbonil-oxi, cicloalcoxi-carbonil-oxi, aril-oxi-carbonil-oxi, aril-alcoxi-carbonil-oxi, alcoxi-carbonil-amino, formilo, halógeno, halógeno-alquilo, halógeno-alquenilo, halógeno-alquinilo, halógeno-alcoxi, halógeno-alquenil-oxi, halógeno-alquinil-oxi, halógeno-alquil-tio, halógeno-alquenil-tio, halógeno-alquinil-tio, halógeno-alquil-amino, halógeno-alquenil-amino, halógeno-alquinil-amino, halógeno-alquil-sulfonylo, halógeno-alquenil-sulfonylo, halógeno-alquinil-sulfonylo, halógeno-alquil-sulfinilo, halógeno-alquenil-sulfinilo, halógeno-alquinil-sulfinilo, halógeno-alquil-carbonilo, halógeno-alcoxi-carbonilo, halógeno-alquenil-oxi-carbonilo, halógeno-alquinil-oxi-carbonilo, halógeno-alquil-amino-carbonilo, ciano, nitro, aril-alcoxi-alcoxi o alcoxi-alcoxi-alcoxi.

3.- Benzoil-ciclohexanodionas según la reivindicación 1 ó 2, en las que R^6 significa OR^{10} , alquil-tio, alquil-sulfonylo, fenil-tio sustituido eventualmente, ciano, cianato, tiocianato o halógeno;

R^7 significa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alcoxi, alcoxi-alquilo, alquil-carbonilo, alcoxi-carbonilo, alquil-tio o fenilo, o

dos radicales R^7 unidos a un átomo de carbono común forman una cadena tomada entre el grupo formado por OCH_2CH_2O y $OCH_2CH_2CH_2O$, estando éstos sustituidos eventualmente con uno a cuatro grupos metilo, o

dos radicales R^7 unidos a átomos de carbono directamente contiguos forman un enlace o forman con los átomos de carbono que los llevan un anillo de 3 a 6 miembros, sustituido eventualmente con uno o varios radicales, iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por halógeno, alquilo, alquil-tio y alcoxi;

R^8 y R^9 independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , alquil C_1-C_6 -alcoxi C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , ciano-alquilo C_1-C_6 , halógeno-alquilo C_1-C_6 , arilo sustituido eventualmente o aril-alquilo C_1-C_6 sustituido eventualmente, o

R^8 y R^9 en común con el átomo que los une, forman un anillo saturado, parcial o totalmente insaturado de 5 ó 6 miembros, que eventualmente contiene uno o dos heteroátomos adicionales tomados entre el grupo formado por oxígeno y nitrógeno

y que eventualmente está sustituido con uno a tres radicales tomados entre el grupo formado por halógeno, alquilo C_1-C_6 y oxo;

- R¹⁰** significa hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , halógeno-alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 -alquilo C_1-C_6 , formilo, alquil-carbonilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 -carbonilo, alquil C_1-C_6 -amino-carbonilo, di-alquil C_1-C_6 -amino-carbonilo, alquil C_1-C_6 -sulfonilo, halógeno-alquil C_1-C_6 -sulfonilo, benzoílo o fenil-sulfonilo, estando los dos grupos mencionados en último término sustituidos eventualmente con uno o varios radicales, iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por alquilo C_1-C_6 , halógeno-alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , halógeno-alcoxi C_1-C_6 , halógeno, ciano y nitro, y
- 10 **R¹¹** significa **R¹⁰**, alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquenilo C_3-C_6 o cicloalquil C_3-C_6 -alquilo C_1-C_6 .

4.- Benzoil-ciclohexanodionas según una de las reivindicaciones 1 a 3, en las que

- A** significa una cadena de hidrocarburo saturado o insaturado una vez o múltiples veces, que contiene de uno a seis átomos de carbono como miembros de la cadena, que eventualmente está sustituido con uno o dos radicales tomados entre el grupo formado por alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 e hidroxilo, y que eventualmente está interrumpida por una unidad divalente tomada entre el grupo formado por oxígeno y carbonilo;
- 15 **R^a, R^b, R^c** independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C_1-C_6 sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, OR^{11} , SR^{11} , SO_2R^{11} , $CONH_2$, $CONR^8R^9$, ciano, nitro, halógeno o el grupo $A-R^1$, o
- R^a y R^c** forman en común un enlace;
- Y** significa una unidad divalente tomada entre el grupo formado por O, N-H, N-alquilo y $C(R^7)_2$;
- 20 **Z** significa una unidad divalente tomada entre el grupo formado por O, S, SO_2 , N-alquilo y $C(R^7)_2$ y
- w** significa 0, 1, 2 ó 3.

5.- Benzoil-ciclohexanodionas según una de las reivindicaciones 1 a 4, en las que

- R¹** significa OR^{11} , SR^{11} , SO_2R^{11} , $CONR^8R^9$, $N(R^8)COR^9$, $N(R^8)CO-X$, $N(R^8)SO_2R^9$, ciano, nitro, cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquenilo C_3-C_6 , fenilo, fenoxi, fenil-tio, heteroarilo, heteroaril-oxi, heterocicilo o heterocicil-oxi, estando los nueve radicales mencionados en último término sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces,

o

A y R¹ forman en común un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo y heterociclilo, estando estos dos radicales mencionados sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces, y

- 5 **R², R³, R⁴ y R⁵** independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₆, halógeno-alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halógeno-alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio, halógeno-alquil C₁-C₆-tio, alquil C₁-C₆-sulfinilo, halógeno-alquil C₁-C₆-sulfinilo, alquil C₁-C₆-sulfonilo, halógeno-alquil C₁-C₆-sulfonilo, halógeno, nitro y ciano.

6.- Benzoil-ciclohexanodionas según una de las reivindicaciones 1 a 5, en

10 las que

R^a, R^b, R^c independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₆ sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, OR¹¹, SR¹¹, SO₂R¹¹, CONH₂, CONR⁸R⁹, ciano, nitro, halógeno o el grupo A-R¹;

- 15 **R² y R³** independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₆, halógeno-alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halógeno-alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio, halógeno-alquil C₁-C₆-tio, alquil C₁-C₆-sulfinilo, halógeno-alquil C₁-C₆-sulfinilo, alquil C₁-C₆-sulfonilo, halógeno-alquil C₁-C₆-sulfonilo, halógeno, nitro y ciano,

R⁴ y R⁵ significan hidrógeno,

R⁶ significa OR¹⁰, fenil-tio o alquil C₁-C₆-tio sustituido eventualmente;

- 20 **R⁷** significa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio o fenilo;

- R¹⁰** significa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, halógeno-alquilo C₁-C₆, alquil C₁-C₆-carbonilo, alcoxi C₁-C₆-carbonilo, alquil C₁-C₆-sulfonilo, benzoílo o fenil-sulfonilo, estando los dos radicales mencionados en último término sustituidos eventualmente con uno o varios radicales, iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por alquilo C₁-C₆, halógeno-alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halógeno-alcoxi C₁-C₆, halógeno, ciano y nitro;

Y significa una unidad divalente, tomada entre el grupo formado por N-alquilo y C(R⁷)₂ y

- 30 **Z** significa la unidad divalente C(R⁷)₂.

7.- Benzoil-ciclohexanodionas según una de las reivindicaciones 1 a 6, en las que

A significa un grupo metileno o etileno, que está sustituido eventualmente con uno o dos radicales tomados entre el grupo formado por alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄

e hidroxí;

R^1 significa OR^{11} , SR^{11} , SO_2R^{11} , $CONR^8R^9$, $N(R^8)COR^9$, $N(R^8)CO-X$, $N(R^8)SO_2R^9$, ciano, nitro, cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquenilo C_3-C_6 , fenilo, fenoxi, fenil-tio, heteroarilo, heteroaril-oxi, heterociclilo o heterociclil-oxi, estando los nueve radicales

5 mencionados en último término sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces, o

A y R^1 forman en común un radical tomado entre el grupo formado por heteroarilo y heterociclilo, estando estos dos radicales mencionados sustituidos eventualmente una vez o múltiples veces;

10 R^a , R^b , R^c independientemente unos de otros, significan hidrógeno, alquilo C_1-C_4 sustituido eventualmente una vez o múltiples veces, OR^{11} o halógeno;

R^2 y R^3 independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , halógeno-alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , halógeno-alcoxi C_1-C_4 , alquil C_1-C_4 -tio, halógeno-alquil C_1-C_4 -tio, alquil C_1-C_4 -sulfinilo, halógeno-alquil C_1-C_4 -sulfinilo, alquil C_1-C_4 -

15 sulfonilo, halógeno-alquil C_1-C_4 -sulfonilo, halógeno, nitro y ciano;

R^6 significa OR^{10} o fenil-tio sustituido eventualmente;

R^7 significa hidrógeno o alquilo C_1-C_6 ;

R^{10} significa hidrógeno, alquil C_1-C_6 -sulfonilo, benzoílo, fenil-sulfonilo, estando los dos grupos mencionados en último término sustituidos eventualmente con uno o
20 varios radicales, iguales o diferentes, tomados entre el grupo formado por alquilo C_1-C_6 , halógeno-alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , halógeno-alcoxi C_1-C_6 , halógeno, ciano o nitro;

Y significa $C(R^7)_2$;

v significa 1 y

25 w significa 0, 1 ó 2.

8.- Agentes herbicidas caracterizados por un contenido activo como herbicida de por lo menos un compuesto de la fórmula general (I) según una de las reivindicaciones 1 a 7.

30 9.- Agentes herbicidas según la reivindicación 8 en mezcla con agentes coadyuvantes de formulación.

10.- Procedimiento para combatir plantas indeseadas, caracterizado porque se aplica una cantidad eficaz de por lo menos un compuesto de la fórmula general (I) según una de las reivindicaciones 1 a 7 o de un agente herbicida según la reivindicación 8 ó 9 sobre las plantas o sobre el sitio de crecimiento indeseado de las

plantas.

11.- Utilización de compuestos de la fórmula general (I) según una de las reivindicaciones 1 a 7, o de agentes herbicidas según la reivindicación 8 ó 9, para combatir plantas indeseadas.

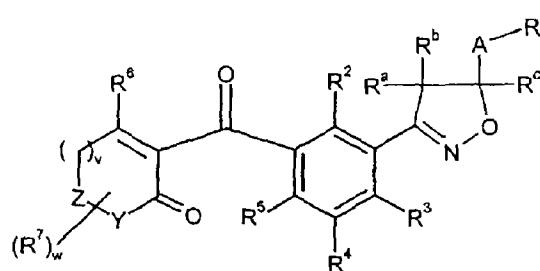
- 5 12.- Utilización según la reivindicación 11, caracterizado porque los compuestos de la fórmula general (I) se emplean para combatir plantas indeseadas en cultivos de planta útiles.

13.- Utilización según la reivindicación 12, caracterizado porque las plantas útiles son plantas útiles transgénicas.

RESUMEN

**Benzoil-ciclohexanodionas sustituidas con isoxazolilo e isoxazolinilo,
procedimientos para su preparación y su utilización como
agentes herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas**

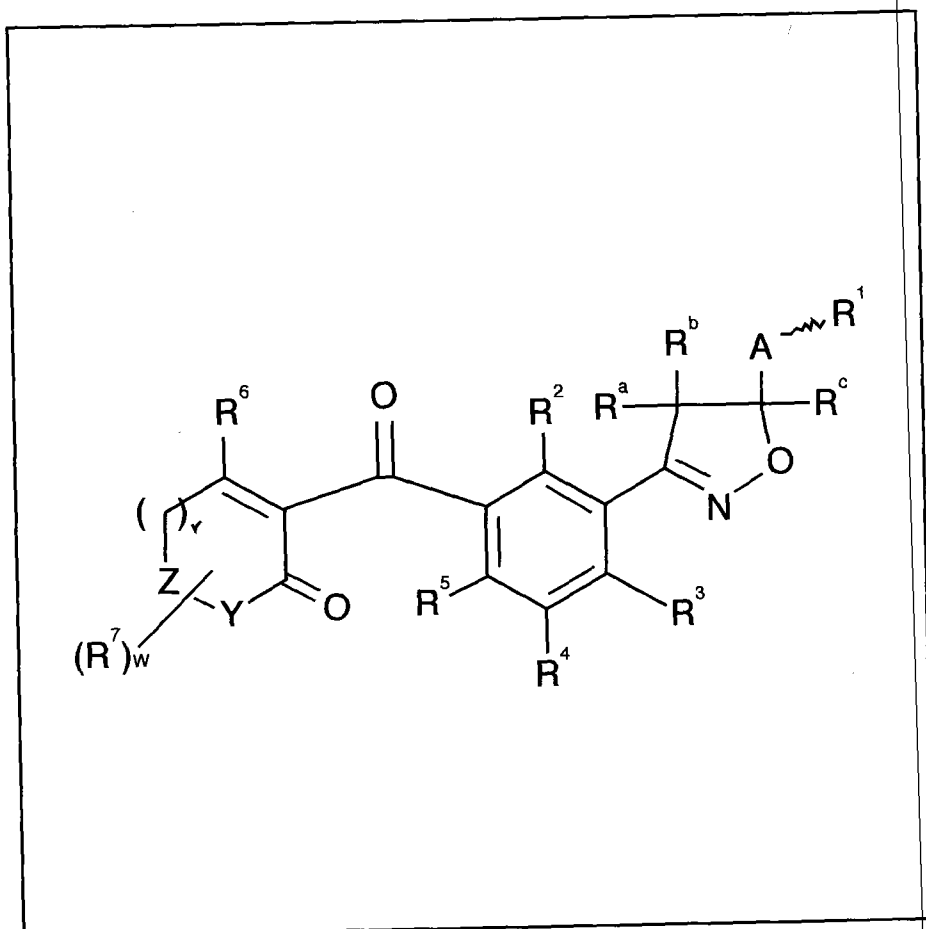
Se describen benzoil-ciclohexanodionas de la fórmula general (I), procedimientos para su preparación y su utilización como herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas.



(I)

En esta fórmula general (I) R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 , R^a , R^b y R^c representan diferentes radicales e Y y Z representan un elemento de puente monoatómico.

Folio 167 corresponde al extracto para publicación,
se hace folio 168 en el ante final para publicación
HSC



REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PATENTE DE INVENCION []

MODELO DE UTILIDAD []

- Nombre e identificación del Solicitante []
- Nombre e identificación del Inventor []
- Título o nombre de la Invención []
- Descripción 105 []
- Reivindicaciones 157 []
- Resumen 167 + 166 []
- Comprobante de Pago 2 []

COMPLETA ☒

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- Nombre e identificación del peticionario []
- Nombre e identificación del inventor o diseñador []
- Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse []
- Representación gráfica []
- Comprobante de pago []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable

INDUSTRIA Y COMERCIO
SUPERINTENDENCIA
Fecha: 2006-11-12 12:21:13
F: []
Dependencia: []

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Teléfono: 281 31 25
Fax: 281 31 25 e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia

Retirados folios 167-168: extracto y arte final: 2002-07-26
202043

Folios 171 y 172 corresponden a tarjeta tentativo y de pp 172

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

430
2000-07-13

EXPEDIENTE 00-52028

Practicado el examen jurídico de acuerdo con lo establecido en el art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de Patente de Invención:

SI ☐ NO ☒ NO APLICABLE ☐ Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a).

SI ☒ NO ☐ NO APLICABLE ☐ Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94).

SI ☒ NO ☐ NO APLICABLE ☐ Presentó, en forma correcta, el comprobante de pago por la tasa de presentación establecida (art. 13-f de la Decisión 344 y la Resolución 02 del 4 de Enero del 2000)

SI ☒ NO ☐ EXTEMPORANEAMENTE ☐ Reivindicó prioridad, dentro del plazo y de acuerdo con lo previsto en el Artículo 4 del Convenio de Paris.

SI ☒ NO ☐ NO APLICABLE ☐ Presentó copia, certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, al momento de radicar la solicitud nacional.

SI ☒ NO ☐ NO APLICABLE ☐ Presentó la traducción del capítulo reivindicatorio de la solicitud de la cual se reivindica prioridad (Art. 4, D-3 Convenio de Paris; Concepto: 5 de enero de 1999 S.I.C.).

SI ☐ NO ☒ CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS

OBSERVACIONES: Debe allegar la traducción oficial del poder, junto con el aval del traductor oficial, expedido por el Ministerio de Relaciones Exteriores, de conformidad con el artículo 260 del Código de Procedimiento Civil.

En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:

SI ☐ NO ☒ Se ajusta a los aspectos **FORMALES** indicados en la Decisión 344 y por tanto,

SI ☐ NO ☒ Se recomienda **PUBLICAR** el extracto correspondiente.

Santafé de Bogotá, D.C., 13 de Julio del 2000

EXAMINADOR JURIDICO.

202022

175
110

430
2000-10-20

1º EXAMEN DE FORMA

Radicación No 00-52028

Concepto Técnico No 1665

Clasificación Internacional de Patentes A01N 35/06

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- | | |
|--|--|
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del inventor (Art.8, Art.13-a). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del solicitante (Artículo 13-a). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el resumen con el objeto y finalidad de la invención en forma correcta (Art.13-e). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el título o nombre de la invención en forma correcta (Art.13-b). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la descripción clara y completa de la invención (Art.13-c). |
| SI ☐ NO ☐ | Contiene los dibujos correctos (Art.14-c junto con el literal d) del Art. 4 del Dto. 117 del 94). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene las unidades de medida en el sistema exigido (Art.14-c junto con el Decreto 3464 del 26 de diciembre de 1980). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene una o más reivindicaciones, en forma correcta, que precisen la materia para la cual se solicita la protección mediante la patente (Art.13-d). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el extracto de acuerdo con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117 /94. |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el arte final del dibujo característico de acuerdo con el literal c) del artículo 4 y el artículo 27 del Dto. 117 /94. |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la tarjeta del Archivo Temático [formato P-104] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la tarjeta del Archivo de Propietarios [formato P-105] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94). |
| SI ☒ NO ☐ | CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS |

OBSERVACIONES Y OTROS: SI ☐ NO ☐ ver hoja(s) anexa(s)

Bogotá, D.C. Octubre 20 del 2000

EXAMINADOR TÉCNICO
Código 202026

430
2000-11-07

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

EXPEDIENTE 00-52028

AUTO 2440

DISPONE

ARTICULO PRIMERO: Conforme lo establece el artículo 22 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, requiérsele al solicitante, para que dentro del plazo de treinta (30) días hábiles siguientes a la fecha de notificación del auto, presente respuesta a las observaciones o complemente los antecedentes señalados en el examen de forma.

ARTICULO SEGUNDO: Notificar por estado el presente auto, advirtiéndole que contra el no procede recurso alguno en la vía gubernativa.

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE

Dado en Santafé de Bogotá D.C., a los 07 de Noviembre de 2000

EL JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES,

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

Santafé de Bogotá D.C., 07 de Noviembre de 2000 notificado por anotación en estado de esta misma fecha.

VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI NO

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA

202022