



DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT

No. de identificación

Representante Legal (Persona Jurídica)

País de Domicilio

Alemania

Departamento o Estado

Dirección

Ciudad

D 51368 Leverkusen

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre

EMILIO FERRERO

Dirección y Domicilio

Carrera 4 No. 72-35 Piso 4°.

Ciudad

Bogotá, Colombia

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del inventor (es)

1- Dr. Klaus-Helmut MÜLLER
3- Dr. Otto SCHALLNER
5- Dr. Mark-Wilhelm DREWES
7- Dr. Dieter FEUCHT

2- Dr. Stefan LEHR
4- Dr. Hans-Georg SCHWARZ
6- Dr. Peter DAHMEN
8- Dr. Rolf PONTZEN ✓

Identificación

Dirección

Ciudad

1- Solfer. 19, 40583 Düsseldorf, Alemania.
2- Ricardo-Huch-Str. 38, 40784 Langenfeld, Alemania.
3- Noldeweg 22, 40789 Monheim, Alemania.
4- Stettiner Str. 7°, 40784 Langenfeld, Alemania.
5- Goethestr. 38, 40784 Langenfeld, Alemania.
6- Albreucker Str. 81, 41470 Neuss, Alemania.
7- Ackernweg 9, 40789 Monheim, Alemania.
8- Am Kloster 88, 42799 Leichlingen, Alemania.

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCIÓN

(54) Título de la Invención

ARILCETONAS SUBSTITUIDAS

PRIORIDAD REIVINDICADA

SI ☒ NO ☐

TIPO DE PRIORIDAD

ANDINA ☐

UNIONISTA ☒

(33) País

Fecha

No. Solicitud

DE.

30 de septiembre de 1999

19946853.2

Convención de París.

Para Publicar a los

☐ 6 meses

☐ 12 meses

☒ 18 meses a partir de la fecha de la presente solicitud

Código: 0000-801-127-3

JIC/mma-ld-007

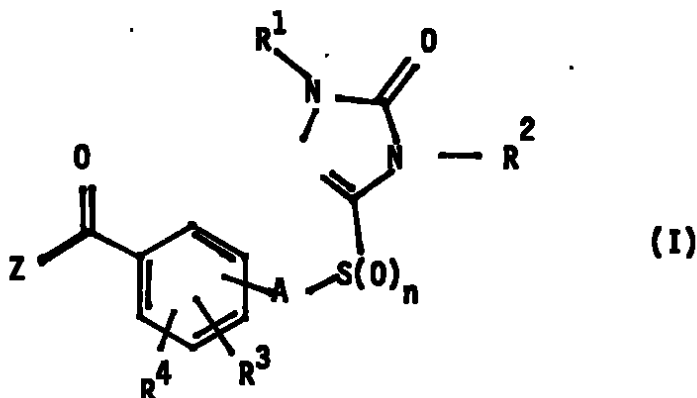
(51) CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

: C07D 249/000

28 SET. 2000

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a nuevas arilcetonas, substituidas de la fórmula general (I).



En la que
n, A, R¹, R², R³, R⁴ y Z tienen el significado indicado en la descripción, a procedimientos para su obtención y a su empleo como herbicidas.

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 <i>por 1/1 de \$608.000</i> | ☒ |
| 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: | |
| Copia certificada de la primera solicitud: <i>Almana No. 19946853.2</i> | ☒ |
| 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

Emilio Ferrero

NOMBRE EMILIO FERRERO

CC. 438.019 de Usaquén

T.P.No. 31.929

WCA

-2-

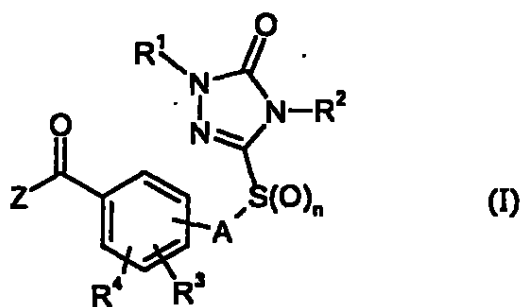
ARILCETONAS SUBSTITUIDAS.

La invención se refiere a nuevas arilcetonas substituidas, a procedimientos para su obtención y a su empleo como herbicidas.

Se sabe ya que determinadas arilcetonas substituidas presentan propiedades herbicidas (véanse las EP-A-090262, EP-A-135191, EP-A-186118, EP-A-186119, EP-A-186120, EP-A-319075, EP-A-352543, EP-A-418175, EP-A-487357, EP-A-527036, EP-A-527037, EP-A-560483, EP-A-609797, EP-A-609798, EP-A-625505, EP-A-625508, EP-A-636622, US-A-5804532, US-A-5834402, US-A-5846906, US-A-5863865, WO-A-96/26192, WO-A-96/26193, WO-A-96/26200, WO-A-96/26206, WO-A-97/27187, WO-A-97/35850, WO-A-97/41105, WO-A-97/41116, WO-A-97/41117, WO-A-97/41118, WO-A-97/43270, WO-A-97/46530, WO-A-98/28981, WO-A-98/31681, WO-A-98/31682, WO-A-99/03856, WO-A-99/07688). Sin embargo el efecto de estos compuestos no es satisfactorio desde todos los puntos de vista.

Se han encontrado ahora nuevas arilcetonas substituidas de la fórmula general

(I)



en la que

n significa los números 0, 1 o 2,

A significa un enlace sencillo o significa alcanodiilo,

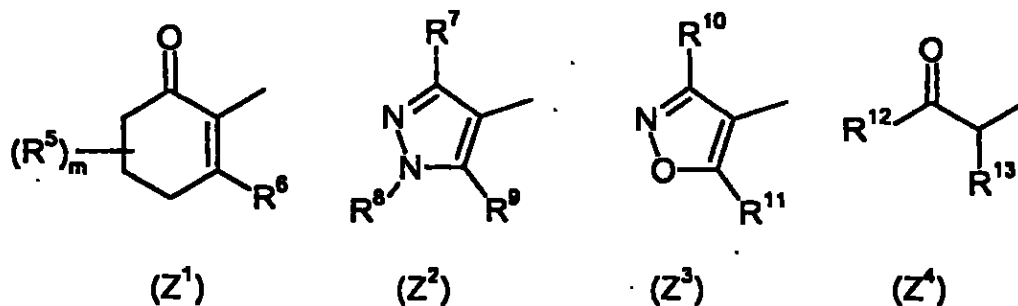
R^1 significa hidrógeno o significa alquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo o arilalquilo substituidos respectivamente en caso dado,

R^2 significa hidrógeno, amino, o significa alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alqueno, alquenilo, alquino, alquinox, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, arilamino o arilalquilo substituidos respectivamente en caso dado,

R^3 significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcóxicarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino o dialquilaminosulfonilo substituidos respectivamente en caso dado,

R^4 significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcóxicarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino o dialquilaminosulfonilo substituidos respectivamente en caso dado, y

Z significa uno de los agrupamientos siguientes



donde

m significa los números 0 hasta 6,

R^5 significa halógeno o significa alquilo o alquiltio substituidos respectivamente en

caso dado, o -en el caso en que m signifique 2- significa, junto con un segundo resto- R⁵, alcanodiilo (alquileno),

R⁶ significa hidroxil, formiloxil, o significa alcoxil, alquiltio, alquilcarboniloxil, alcoxicarboniloxil, alquilaminocarboniloxil, alquilsulfoniloxil, alqueniloxil, alquiniloxil, arilalquilo, ariloxil, ariltio, arilcarboniloxil, arilcarbonilalcoxil, arilsulfoniloxil, arilalcoxil o arilalquiltio substituidos respectivamente en caso dado,

R⁷ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alcoxil, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alcoxicarbonilo o cicloalquilo substituidos respectivamente en caso dado,

R⁸ significa hidrógeno o significa alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, o arilalquilo substituidos respectivamente en caso dado,

R⁹ significa hidroxil, formiloxil, o significa alcoxil, alquilcarboniloxil, alcoxicarboniloxil, alquilaminocarboniloxil, alquilsulfoniloxil, alqueniloxil, alquiniloxil, arilalcoxil, arilcarboniloxil, arilcarbonilalcoxil o arilsulfoniloxil substituidos respectivamente en caso dado,

R¹⁰ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxil, alcoxicarbonilo o alquiltio substituidos respectivamente en caso dado,

R¹¹ significa hidrógeno o significa alquilo o cicloalquilo substituidos respectivamente en caso dado,

R¹² significa hidrógeno o significa alquilo o cicloalquilo substituidos respectivamente en caso dado, y

R¹³ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alcoxil, alcoxicarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo o alquilsulfonilo substituidos

respectivamente en caso dado,

- con inclusión de todas las posibles formas tautómeras de los compuestos de la fórmula general (I) y de las sales posibles de los compuestos de la fórmula general (I)-.

En las definiciones las cadenas hidrocarbonadas, tales como alquilo o alcanodiilo -incluso en combinación con heteroátomos, como en alcoxi- son respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada.

Los substituyentes preferentes o bien los intervalos preferentes de los restos existentes en las fórmulas anteriormente indicadas y que se indicarán a continuación, se definen seguidamente.

Preferentemente,

A significa un enlace sencillo o significa alcanodiilo con 1 a 6 átomos de carbono.

Preferentemente,

R¹ significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alquenoilo o alquinoilo con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, significa cicloalquilo o cicloalquilalquilo con respectivamente 3 a 6 átomos de carbono en el grupo cicloalquilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o significa arilo o arilalquilo con respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en los grupos arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4

átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

R² significa hidrógeno, amino, significa alquilo, alcoxi, alquilamino, o dialquilamino con, respectivamente, 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alquenilo, alqueniloxi, alquinilo o alquiniloxi con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, significa cicloalquilo o cicloalquilalquilo con respectivamente 3 a 6 átomos de carbono en el grupo cicloalquilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o significa arilo, arilamino o arilalquilo con respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en el grupo arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

R³ significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxycarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino, o dialquilaminosulfonilo con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

R^4 significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxicarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino o dialquilaminosulfonilo con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

m significa los números 0, 1, 2, 3 o 4.

Preferentemente,

R^5 significa halógeno o significa alquilo o alquiltio con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o en caso dado -significa también, cuando m signifique 2- junto con un segundo resto R^5 , alcanodiilo (alquileno) con 2 a 6 átomos de carbono.

Preferentemente,

R^6 significa hidroxil, formiloxi, o significa alcoxi, alquiltio, alquilcarboniloxi, alcocarboniloxi, alquilaminocarboniloxi o alquilsulfoniloxi con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alqueniloxi o alquiniloxi con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, o significa arilalquilo, ariloxi, ariltio, arilcarboniloxi, arilcarbonilalcoxi, arilsulfoniloxi, arilalcoxi o arilalquiltio con respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en el grupo arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno,

por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

R⁷ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, significa alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo o alcoxicarbonilo con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

R⁸ significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alquenilo o alquinilo con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, significa cicloalquilo o cicloalquilalquilo con respectivamente 3 a 6 átomos de carbono en el grupo cicloalquilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o significa arilo o arilalquilo con respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en el grupo arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos

de carbono.

Preferentemente,

R⁹ significa hidroxilo, formiloxi, significa alcoxi, alquilcarboniloxi, alcoxicarboniloxi, alquilaminocarboniloxi o alquilsulfoniloxi con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alqueniloxi o alquiniloxi con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, o significa arilalcoxi, arilcarboniloxi, arilcarbonilalcoxi o arilsulfoniloxi con respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en el grupo arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

R¹⁰ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxicarbonilo o alquiltio con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

R¹¹ significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

R¹² significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono sustituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono sustituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

R¹³ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alcoxi, alcoxicarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo o alquilsulfonilo con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, sustituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

De forma especialmente preferente,

A significa un enlace sencillo o significa alcanodiilo con 1 a 4 átomos de carbono.

De forma especialmente preferente,

R¹ significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo sustituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propinilo o butinilo sustituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropilmetilo, ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo o ciclohexilmetilo sustituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metilo o por etilo, o significa fenilo, bencilo o feniletilo sustituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluórmtilo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-, s- o t-butoxi, por difluórmtilo o por trifluórmtilo.

De forma especialmente preferente,

R^2 significa hidrógeno, amino, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, o s-butilamino, dimetilamino o dietilamino substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propeniloxi, buteniloxi, propinilo, butinilo, propiniloxi o butiniloxi substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, significa ciclopropilo, ciclobutilo, -ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropilmetilo, ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo o ciclohexilmetilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metilo o por etilo, o significa fenilo, fenilamino, bencilo o feniletilo substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluórmethyl, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-, s- o t-butoxi, por difluórmethyl o por trifluórmethyl.

De forma especialmente preferente,

R^3 significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, acetilo, propionilo, n- o i-butirol, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, n- o i-propoxycarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino, dietilamino, dimetilaminosulfonilo o dietilaminosulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por

etoxi.

De forma especialmente preferente,

R^4 significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, acetilo, propionilo, n- o i-butirolilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, n- o i-propoxycarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino, dietilamino, dimetilaminosulfonilo o dietilaminosulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi.

De forma especialmente preferente,

m significa los números 0, 1, 2 o 3.

De forma especialmente preferente,

R^5 significa flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, o en caso dado también -cuando m signifique 2- significa junto con un segundo resto R^5 , etano-1,2-diilo (dimetileno), propano-1,3-diilo (trimetileno) o butano-1,4-diilo (tetrametileno).

De forma especialmente preferente,

R^6 significa hidroxilo, formiloxi, significa metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, acetiloxi, propioniloxi, n- o i-butiroliloxi, metoxycarboniloxi, etoxycarboniloxi, n- o i-

propoxycarboniloxi, metilaminocarboniloxi, etilaminocarboniloxi, n- o i-propilaminocarboniloxi, metilsulfoniloxi, etilsulfoniloxi, n- o i-propilsulfoniloxi substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, significa propeniloxi, buteniloxi, propiniloxi o butiniloxi substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, o significa fenoxi, feniltio, benciloxi, bencilmetoxi, fenilsulfoniloxi, fenilmetoxi, fenilmetiltio o bencilo substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluórmtilo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-, s- o t-butoxi, por difluórmtoxi o por trifluórmtoxi.

De forma especialmente preferente,

R⁷ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro, bromo, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo, metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, n- o i-propoxycarbonilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por metoxi o por etoxi o significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo o por etilo.

De forma especialmente preferente,

R⁸ significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propinilo o butinilo

substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropilmetilo, ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo o ciclohexilmetilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo o por etilo, o significa fenilo o bencilo substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluórmethyl, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-, s- o t-butoxi, por difluórmethyl o por trifluórmethyl.

De forma especialmente preferente,

R⁹ significa hidroxilo, formiloxi, significa metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, acetiloxi, propioniloxi, n- o i-butiroliloxi, metoxycarboniloxi, etoxycarboniloxi, n- o i-propoxycarboniloxi, metilaminocarboniloxi, etilaminocarboniloxi, n- o i-propilaminocarboniloxi, metilsulfoniloxi, etilsulfoniloxi, n- o i-propilsulfoniloxi substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, significa propeniloxi, buteniloxi, propiniloxi o butiniloxi substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, o significa fenilmetoxi, benciloxi, benzoilmetoxi, o fenilsulfoniloxi substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluórmethyl, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-, s- o t-butoxi, por difluórmethyl o por trifluórmethyl.

De forma especialmente preferente,

R¹⁰ significa hidrógeno, ciano, carbamilo, tiocarbamilo, flúor, cloro, bromo, o

significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, acetilo, propionilo, n- o i-butirolilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n- o i-propoxicarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi.

De forma especialmente preferente,

R¹¹ significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi o por etoxi, o significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo o por etilo.

De forma especialmente preferente,

R¹² significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi o por etoxi o significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo o por etilo.

De forma especialmente preferente,

R¹³ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n- o i-propoxicarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi o por etoxi.

De forma muy especialmente preferente,

A significa un enlace sencillo o significa metileno (CH_2), dimetileno (etano-1,2-diilo, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) o etilideno (etano-1,1-diilo, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$).

De forma muy especialmente preferente,

R^1 significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propinilo o butinilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor o por cloro, significa ciclopropilo o -ciclopropilmetilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro o por metilo,

o significa fenilo o bencilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por trifluórmtilo, por metoxi, por difluórmtilo o por trifluórmtilo.

De forma muy especialmente preferente,

R^2 significa hidrógeno, amino, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, dimetilamino o dietilamino substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propinilo o butinilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor o por cloro, significa ciclopropilo o ciclopropilmetilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, o por metilo, o significa fenilo, fenilamino o bencilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por trifluórmtilo, por metoxi, por difluórmtilo o por trifluórmtilo.

De forma muy especialmente preferente,

R^3 significa hidrógeno, nitro, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro,

bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, dimetilamino, dietilamino, dimetilaminosulfonilo o dietilaminosulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi.

De forma muy especialmente preferente,

R⁴ significa hidrógeno, nitro, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, dimetilamino, dietilamino, dimetilaminosulfonilo o dietilaminosulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi.

De forma muy especialmente preferente,

m significa los números 0, 1 o 2.

De forma muy especialmente preferente,

R⁵ significa metilo, etilo, n- o i-propilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio substituidos respectivamente en caso dado por flúor o por cloro, o en caso dado también -cuando m signifique 2- junto con un segundo resto R⁵, significa etano-1,2-diilo (dimetileno).

De forma muy especialmente preferente,

R⁶ significa hidroxí.

De forma muy especialmente preferente,

R⁷ significa hidrógeno, ciano, flúor, cloro, bromo, significa metilo, etilo, n- o i-

propilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n- o i-propoxicarbonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, o significa ciclopropilo substituido en caso dado por flúor, por cloro o por metilo.

De forma muy especialmente preferente,

R⁸ significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propinilo o butinilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor o por cloro, significa ciclopropilo o ciclopropilmetilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro o por metilo, o significa fenilo o bencilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por metilo, por trifluórmtilo, por metoxi, por etoxi, por difluórmtilo o por trifluórmtilo.

De forma muy especialmente preferente,

R⁹ significa hidroxil, formiloxil, significa metoxil, etoxil, n- o i-propoxil, acetiloxil, propeniloxil, metoxicarboniloxil, etoxicarboniloxil, metilaminocarboniloxil, etilaminocarboniloxil, metilsulfoniloxil, etilsulfoniloxil substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por metoxil o por etoxil, significa propeniloxil, buteniloxil, propiniloxil o butiniloxil substituidos respectivamente en caso dado por flúor o por cloro, o significa fenilmetoxil, benzoiloxil, benzoilmetoxil o fenilsulfoniloxil substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por trifluórmtilo, por metoxil, por difluórmtilo o por trifluórmtilo.

De forma muy especialmente preferente,

R¹⁰ significa hidrógeno, ciano, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-

propilo, acetilo, propionilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi.

De forma muy especialmente preferente,

R¹¹ significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, o significa ciclopropilo substituido en caso dado por flúor, por cloro o por metilo.

De forma muy especialmente preferente,

R¹² significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, o significa ciclopropilo substituido en caso dado por flúor, por cloro o por metilo.

De forma muy especialmente preferente,

R¹³ significa hidrógeno, ciano, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro o por metoxi.

Del modo mas preferente,

R³ significa (2)-cloro o (2)-trifluórmtilo.

Del modo mas preferente,

R⁴ significa hidrógeno, (4)-cloro o (4)-metilsulfonilo.

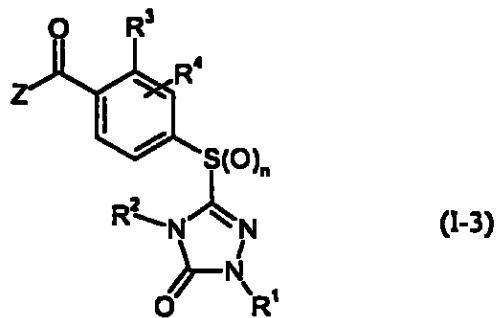
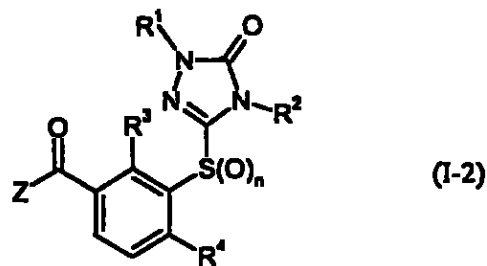
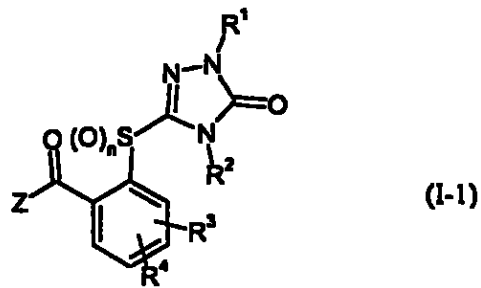
Según la invención son preferentes los compuestos de la fórmula (I) en los cuales se presenta una combinación de los significados indicados anteriormente de manera preferente.

Según la invención son especialmente preferentes los compuestos de la

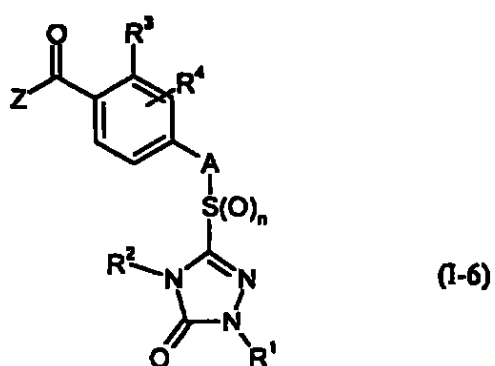
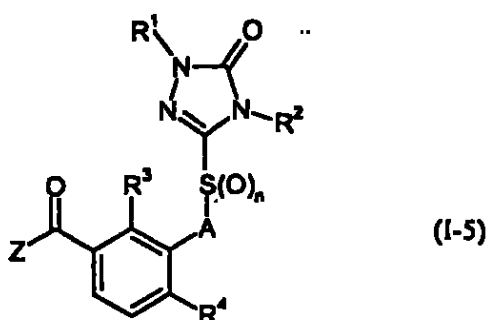
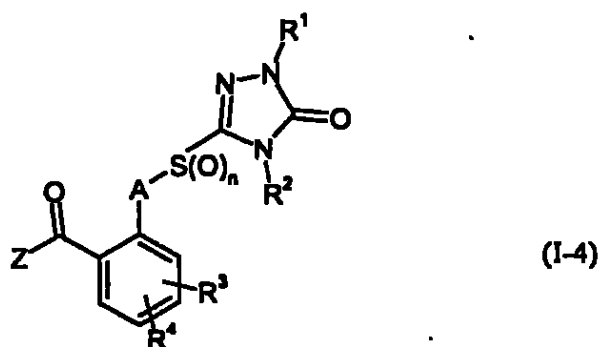
fórmula (I) en los que se presenta una combinación de los significados indicados anteriormente de manera especialmente preferente.

Según la invención son muy especialmente preferentes los compuestos de la fórmula (I), en los que se presenta una combinación de los significados indicados anteriormente de manera muy especialmente preferente.

Deben señalarse de una manera muy especial los compuestos de las fórmulas generales (I-1) hasta (I-6):



12



n, A, R¹, R², R³, R⁴ y Z tienen en este caso los significados indicados anteriormente como muy especialmente preferentes.

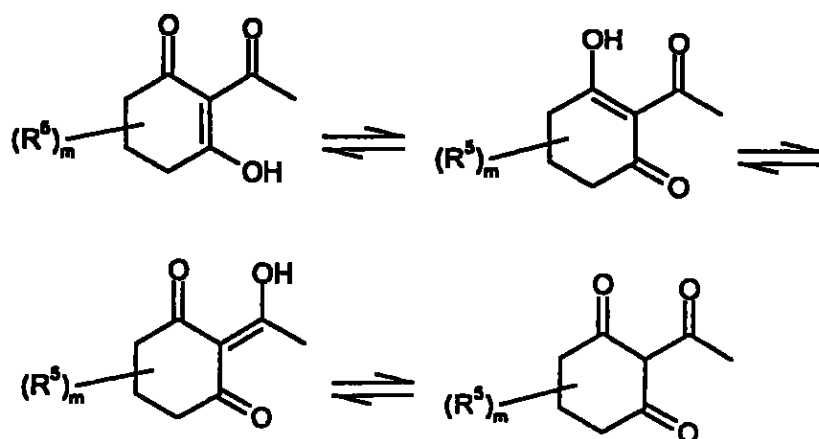
Deben señalarse especialmente los compuestos de las fórmulas (I-1) hasta (I-6), en los cuales Z significa Z¹ y Z¹ tiene el significado indicado anteriormente como muy especialmente preferente.

Deben señalarse especialmente además los compuestos de las fórmulas (I-1) hasta (I-6), en los cuales Z significa Z^2 y Z^2 tiene el significado indicado anteriormente como muy especialmente preferente.

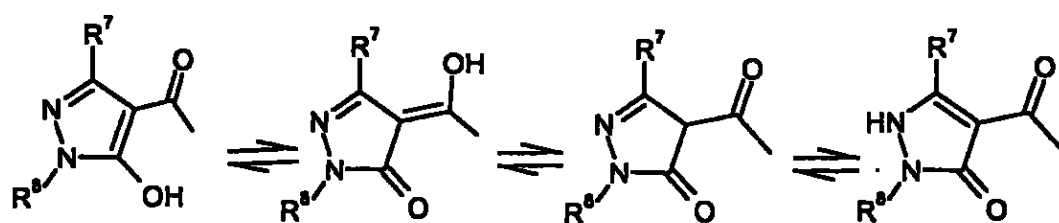
Deben señalarse especialmente además los compuestos de las fórmulas (I-1) hasta (I-6), en los cuales Z significa Z^3 y Z^3 tiene el significado indicado anteriormente como muy especialmente preferente.

Entran en consideración las siguientes formas tautómeras de los compuestos de la fórmula general (I):

En el caso en que $Z = Z^1$, cuando R^6 signifique hidroxí:

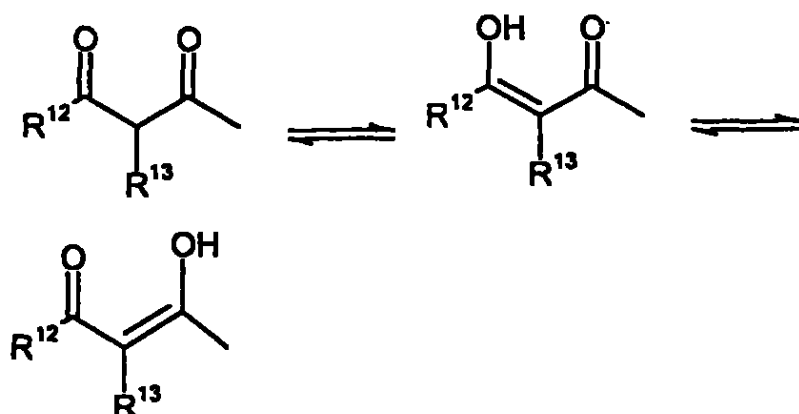


En el caso en que $Z = Z^2$, cuando R^9 signifique hidroxí:



En el caso en que $Z = Z^4$:

-23-



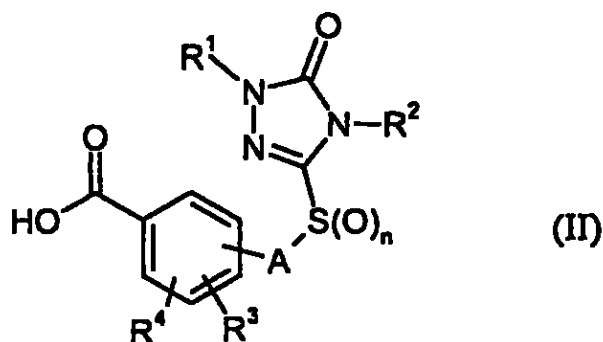
Existen otras formas tautómeras en función de los sustituyentes y constituyen igualmente un objeto de la invención.

El objeto de la invención son en caso dado, preferentemente también las sales de sodio, de potasio, de magnesio, de calcio, de amonio, de alquil-amonio con 1 a 4 átomos de carbono, de di-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amonio, de tri-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amonio, de tetra-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amonio, de tri-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-sulfonio, de cicloalquil-amonio con 5 o 6 átomos de carbono y de di-(alquilo con 1 a 2 átomos de carbono)-bencil-amonio de los compuestos de la fórmula (I), en la que n, A, R¹, R², R³, R⁴ y Z tienen los significados anteriormente indicados como preferentes.

Las definiciones de los restos dadas anteriormente de manera general o indicadas en los intervalos preferentes son válidas tanto para los productos finales de la fórmula (I) como también, de manera correspondiente, para los productos de partida o para los productos intermedios necesarios, respectivamente, para la obtención. Estas definiciones de los restos pueden combinarse arbitrariamente entre sí, es decir incluso entre los intervalos preferentes indicados.

Las nuevas arilcetonas substituidas de la fórmula general (I) se caracterizan por una actividad herbicida potente y selectiva.

Se obtienen las nuevas arilcetonas substituidas de la fórmula general (I), si
(a) se hacen reaccionar ácidos benzoicos substituidos de la fórmula general (II)



en la que

n, A, R¹, R², R³ y R⁴ tienen el significado anteriormente indicado,

-o derivados reactivos de los mismos, tales como, por ejemplo, los correspondientes halogenuros de acilo, cianuros de ácido o ésteres-
con compuestos de la fórmula general (III)



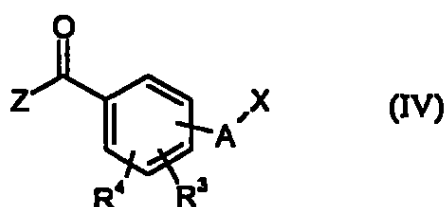
en la que

Z tiene el significado anteriormente indicado,

en caso dado en presencia de un agente deshidratante, en caso dado en presencia de uno o varios agentes auxiliares de la reacción y, en caso dado, en presencia de un diluyente,

o si

(b) se hacen reaccionar halógenoalquil-arilcetonas de la fórmula general (IV)

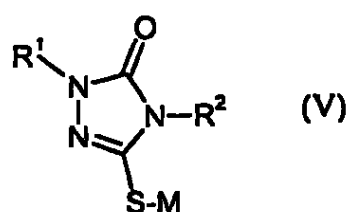


en la que

A, R³, R⁴ y Z tienen el significado anteriormente indicado y

X significa halógeno,

con compuestos de la fórmula general (V)



en la que

R¹ y R² tienen el significado anteriormente indicado y

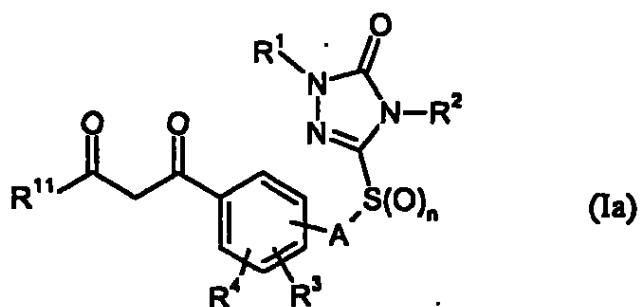
M significa hidrógeno o un equivalente de metal,

en caso dado en presencia de un agente auxiliar de la reacción, y, en caso dado, en

presencia de un diluyente,

o si

(c) se hacen reaccionar benzoilcetonas de la fórmula general (Ia)



en la que

n, A, R¹, R², R³, R⁴ y R¹¹ tienen el significado anteriormente indicado,

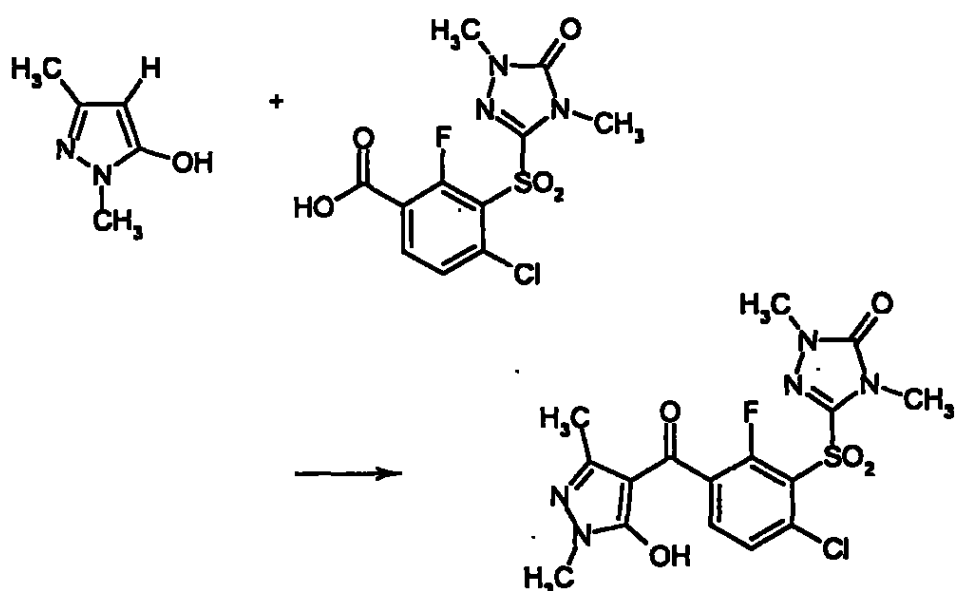
con un éster del ácido ortofórmico o con N,N-dimetil-formamido-acetal o con un éster del ácido cianofórmico o con disulfuro de carbono (sulfuro de carbono) y con un agente de alquilación, y a continuación con hidroxilamina o con un aducto de ácido de la misma,

en caso dado en presencia de uno o varios agentes auxiliares de la reacción y, en caso dado, en presencia de uno o varios diluyentes,

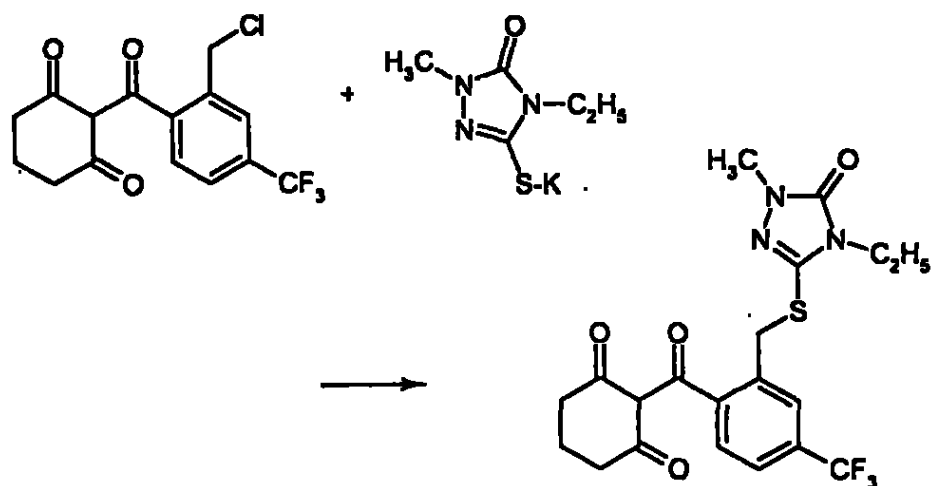
y, en caso dado después de la realización de los procedimientos (a), (b) o (c) según la invención se llevan a cabo en los compuestos, obtenidos de este modo, de la fórmula general (I) en el ámbito de la definición de los substituyentes, de manera usual, reacciones de substitución, de oxidación o de reducción y/o los compuestos de la fórmula general (I) se transforman, de manera usual, en compuestos de tipo salino.

Si se emplean, por ejemplo, el ácido 4-cloro-3-[(1,4-dimetil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfonil]-2-flúor-benzoico y 1,3-dimetil-5-hidroxipirazol como productos de partida, podrá esquematizarse el desarrollo de la reacción en el caso del procedimiento (a) según la invención por medio del esquema de fórmulas siguiente:

-27-

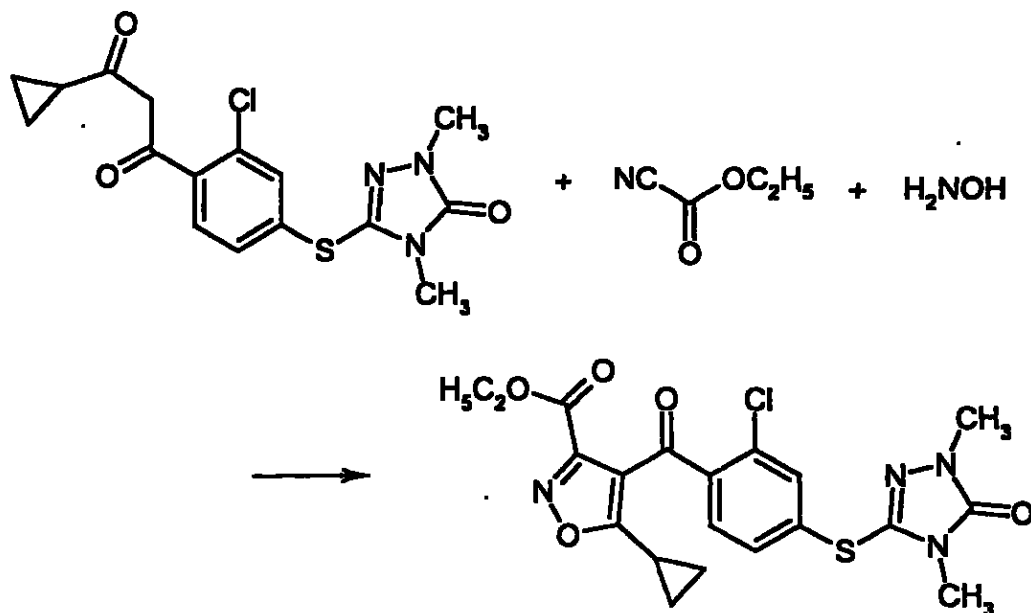


Si se emplean por ejemplo la 2-(2-clorometil-4-trifluormetil-benzoil)-1,3-ciclohexano-1,3-diona y la 4-etil-2-metil-5-mercapto-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona como productos de partida, podrá esquematizarse el desarrollo de la reacción en el caso del procedimiento (b) según la invención por medio del esquema de fórmulas siguiente:



Si se emplean por ejemplo la 1-[2-cloro-4-[(4,5-dihidro-1,4-dimetil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-fenil]-3-ciclopropil-1,3-propanodiona, el cianofor-

miato de etilo y la hidroxilamina como productos de partida, podrá esquematizarse el desarrollo de la reacción en el caso del procedimiento (c) según la invención por medio del esquema de fórmulas siguiente:

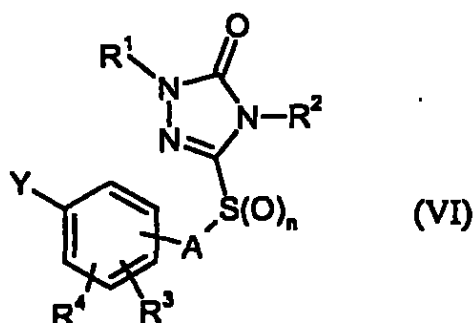


Los ácidos benzoicos substituidos, a ser empleados como productos de partida en el caso del procedimiento (a) según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula general (I), están definidos en general por medio de la fórmula (II). En la fórmula general (II), n, A, R¹, R², R³ y R⁴ tienen preferentemente aquellos significados que ya han sido citados anteriormente como preferentes, especialmente preferentes o como muy especialmente preferentes para n, A, R¹, R², R³ y R⁴ en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula general (I) según la invención.

Los productos de partida de la fórmula general (II) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véase la WO-A-96/35680).

Se obtienen los ácidos benzoicos substituidos de la fórmula general (II), si se

hacen reaccionar derivados substituidos del ácido benzoico de la fórmula general (VI)



en la que

n, A, R¹, R², R³ y R⁴ tienen el significado anteriormente indicado y

Y significa ciano o alcóxicarbonilo (especialmente metóxicarbonilo, etóxicarbonilo, n- o i-propóxicarbonilo, n-, i-, s- o t-butoxicarbonilo),

con agua, en caso dado en presencia de un agente auxiliar de la hidrólisis, tal como por ejemplo ácido bromhídrico, ácido sulfúrico o lejía de hidróxido de sodio y, en caso dado, en presencia de un disolvente orgánico, tal como por ejemplo dioxano, a temperaturas comprendidas entre 50°C y 120°C (véanse los ejemplos de obtención).

Los productos de partida de la fórmula general (VI) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véase la WO-A-96/35680, ejemplos de obtención).

Los compuestos a ser empleados además como productos de partida en el caso del procedimiento (a) según la invención, para la obtención de los compuestos de la fórmula general (I), están definidos en general por medio de la fórmula (III). En la fórmula general (III), Z tiene preferentemente aquel significado que ya ha sido indicado anteriormente como preferente, como especialmente preferente o

como muy especialmente preferente para Z, en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula general (I) según la invención.

Los productos de partida de la fórmula general (III) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos.

Las halógenoalquil-arilcetonas, a ser empleadas como productos de partida en el caso del procedimiento (b) según la invención, para la obtención de los compuestos de la fórmula general (I), están definidas en general por medio de la fórmula (IV). En la fórmula general (IV), A, R³, R⁴ y Z tienen preferentemente aquellos significados que ya han sido citados anteriormente de manera preferente, de manera especialmente preferente y de manera muy especialmente preferente para A, R³, R⁴ y Z en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula general (I) según la invención; preferentemente X significa flúor, cloro, bromo o yodo, especialmente significa cloro o bromo.

Los productos de partida de la fórmula general (IV) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véanse las EP-A-90369, EP-A-93488, EP-A-399732, EP-A-480641, EP-A-609798, EP-A-763524, DE-A-2126720, WO-A-93/03722, WO-A-97/38977, US-A-3978127, US-A-4837333).

Los compuestos a ser empleados además como productos de partida en el caso del procedimiento (b) según la invención, para la obtención de los compuestos de la fórmula general (I), están definidos en general por medio de la fórmula (V). En la fórmula general (V), R¹ y R² tienen preferentemente aquellos significados que ya han sido citados anteriormente de manera preferente, de manera especialmente preferente o de manera muy especialmente preferente para R¹ y R² en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula general (I) según la invención; preferentemente M significa hidrógeno o significa un equivalente de litio, de sodio,

de potasio, de rubidio, de cesio, de magnesio o de calcio, especialmente significa hidrógeno, sodio o potasio.

Los productos de partida de la fórmula general (V) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véase J. Med. Chem. 35 (1992), 2573-2581; US-A-3767666).

Las benzoilcetonas, a ser empleadas como productos de partida en el caso del procedimiento (c) según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula general (I), están definidas en general por medio de la fórmula (Ia). En la fórmula general (Ia), n, A, R¹, R², R³, R⁴ y R¹¹ tienen preferentemente aquellos significados que ya han sido citados anteriormente de manera preferente, de manera especialmente preferente o de manera muy especialmente preferente para n, A, R¹, R², R³, R⁴ y R¹¹ en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula general (I) según la invención.

Los productos de partida de la fórmula general (Ia) son compuestos nuevos, que corresponden a la invención; éstos pueden prepararse según los procedimientos (a) o (b) según la invención.

El procedimiento (a) según la invención para la obtención de las nuevas arilcetonas substituidas de la fórmula general (I) se lleva a cabo preferentemente con empleo de un agente deshidratante. En este caso entran en consideración los productos químicos usuales, adecuados para el enlace de agua.

Como ejemplos a este respecto pueden citarse díciclohexilcarbodiimida y carbonil-bis-imidazol.

Puede citarse la díciclohexilcarbodiimida como agente deshidratante adecuado de una manera especialmente buena.

El procedimiento (a) según la invención para la obtención de las nuevas

arilcetonas substituidas de la fórmula general (I) se lleva a cabo, en caso dado, con empleo de uno o varios agentes auxiliares de la reacción. Como ejemplo a este respecto puede citarse cianuro de sodio, cianuro de potasio, cianhidrina de acetona, 2-ciano-2-(trimetilsililoxi)-propano y cianuro de trimetilsililo.

Puede citarse el cianuro de trimetilsililo a modo de otro agente auxiliar de la reacción adecuado de una manera especialmente buena.

El procedimiento (a) según la invención para la obtención de las nuevas arilcetonas substituidas de la fórmula general (I) se lleva a cabo en caso dado con empleo de otro agente auxiliar de la reacción. A modo de otros agentes auxiliares de la reacción para el procedimiento según la invención entran en consideración, en general, compuestos orgánicos nitrogenados básicos, tales como por ejemplo trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, etil-diisopropilamina, N,N-dimetil-ciclohexilamina, dicitclohexilamina, etil-dicitclohexilamina, N,N-dimetil-anilina, N,N-dimetil-bencilamina, piridina, 2-metil-, 3-metil-, 4-metil-, 2,4-dimetil-, 2,6-dimetil-, 3,4-dimetil- y 3,5-dimetil-piridina, 5-etil-2-metil-piridina, 4-dimetilaminopiridina, N-metil-piperidina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octano (DABCO), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-non-5-eno (DBN) o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-eno (DBU).

El procedimiento (c) según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula (I) se lleva a cabo, en caso dado, con empleo de ésteres del ácido ortofórmico o de N,N-dimetil-formamido-acetales. Estos compuestos contienen, preferentemente, grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metilo o etilo. Como ejemplos pueden citarse ortoformiato de trimetilo, ortoformiato de trietilo, N,N-dimetil-formamido-dimetilacetal y N,N-dimetil-formamido-dietil-acetal.

El procedimiento (c) según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula (I) se lleva a cabo, en caso dado, con empleo de ésteres del ácido cianofórmico. Estos compuestos contienen, preferentemente, grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metilo o etilo. Como ejemplos pueden citarse cianoformiato de metilo y cianoformiato de etilo.

El procedimiento (c) según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula (I) se lleva a cabo, en caso dado, con empleo de (disulfuro de carbono y) agentes de alquilación. Estos compuestos contienen, preferentemente, grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metilo o etilo. Como ejemplos pueden citarse cloruro de metilo, bromuro de metilo, yoduro de metilo, sulfato de dimetilo, cloruro de etilo, bromuro de etilo, yoduro de etilo y sulfato de dietilo.

El procedimiento (c) según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula (I) se lleva a cabo con empleo de hidroxilamina o de un aducto con ácido de la misma. Como aducto con ácido preferente puede citarse el hidrocloreuro de hidroxilamina.

Los procedimientos (b) y (c) según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula general (I) se llevan a cabo, preferentemente, con empleo de un agente auxiliar de la reacción. Como agentes auxiliares de la reacción para los procedimientos (b) y (c) según la invención entran en consideración, en general, las bases o aceptores de ácido inorgánicos u orgánicos usuales. A éstos pertenecen, preferentemente, acetatos, amidas, carbonatos, bicarbonatos, hidruros, hidróxidos o alcanolatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos tales como, por ejemplo, acetato de sodio, de potasio o de calcio, amida de litio, de sodio, de potasio o de calcio, carbonato de sodio, de potasio o de calcio, bicarbonato de

sodio, de potasio o de calcio, hidruro de litio, de sodio, de potasio o de calcio, hidróxido de litio, de sodio, de potasio o de calcio, metanolato, etanolato, n- o i-propanolato, n-, i-, s- o t-butanolato de sodio o de potasio; además también compuestos orgánicos nitrogenados básicos, tales como, por ejemplo, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, etil-diisopropilamina, N,N-dimetil-ciclohexilamina, dicitclohexilamina, etil-dicitclohexilamina, N,N-dimetil-anilina, N,N-dimetil-bencilamina, piridina, 2-metil-, 3-metil-, 4-metil-, 2,4-dimetil-, 2,6-dimetil-, 3,4-dimetil- y 3,5-dimetil-piridina, 5-etil-2-metil-piridina, 4-dimetilaminopiridina, N-metil-piperidina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octano (DABCO) 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-non-5-eno (DBN), o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-eno (DBU).

Los procedimientos según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula general (I) se llevan a cabo, preferentemente, con empleo de diluyentes. Como diluyentes para la realización de los procedimientos (a), (b) y (c) según la invención entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen, especialmente, hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, en caso dado halogenados, tales como, por ejemplo, bencina, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno, éter de petróleo, hexano, ciclohexano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono; éteres, tales como dietiléter, diisopropiléter, dioxano, tetrahidrofurano o etilenglicoldimetil- o -dietiléter; cetonas, tales como acetona, butanona o metil-isobutil-cetona; nitrilos, tales como acetonitrilo, propionitrilo o butironitrilo; amidas, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metil-formanilida, N-metil-pirrolidona o hexametilfósforotriamida; ésteres tales como acetato de metilo o acetato de etilo, sulfóxidos, tal como dimetilsulfóxido, alcoholes, tales como metanol, etanol, n- o i-

propanol, etilenglicolmonometiléter, etilenglicolmonoetiléter, dietilenglicolmonometiléter, dietilenglicolmonoetiléter.

Las temperaturas de la reacción en la realización de los procedimientos (a), (b) y (c) según la invención pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 0°C y 150°C, preferentemente entre 10°C y 120°C.

Los procedimientos (a), (b) y (c) según la invención se llevan a cabo en general bajo presión normal. No obstante es posible también llevar a cabo los procedimientos según la invención bajo presión mas elevada o a presión mas reducida -en general comprendida entre 0,1 bar y 10 bares-.

Para la realización de los procedimientos (a), (b) y (c) según la invención se emplearán los productos de partida, en general, en cantidades aproximadamente equimolares. No obstante es posible también emplear uno de los componentes en un exceso mayor. La reacción se lleva a cabo, en general, en un diluyente adecuado y la mezcla de la reacción se agita en general durante varias horas a la temperatura necesaria. La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales (véanse los ejemplos de obtención).

Los productos activos según la invención se pueden emplear como defoliantes, desecantes, agentes herbicidas y especialmente como agentes para eliminar las malas hierbas. Por malas hierbas, en el más amplio sentido, se han de entender las plantas que crecen en lugares donde son indeseadas. El hecho de que las sustancias, según la invención, actúen como herbicidas totales o selectivos, depende esencialmente de la cantidad empleada

Los productos activos según la invención pueden emplearse por ejemplo en las plantas siguientes:

Malas hierbas dicotiledóneas de las clases: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

Cultivos dicotiledóneos de las clases: Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.

Malas hierbas monocotiledóneas de las clases: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

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

El empleo de los productos activos según la invención, no está sin embargo, limitado en forma alguna estas clases, sino que se extienden en igual forma también sobre otras plantas.

Los compuestos son adecuados, en función de la concentración, para combatir totalmente las hierbas malas, por ejemplo, en instalaciones industriales y viarias y en

caminos y plazas, con y sin crecimiento de árboles. Del mismo modo, se pueden emplear los compuestos para combatir las hierbas malas en cultivos permanentes, por ejemplo, en instalaciones forestales, de árboles de adorno, de árboles frutales, de viñedos, de árboles cítricos, de nogales, de plátanos, de café, de té, de goma de palmas de aceite, de cacao, de frutos de bayas y de lúpulo, sobre trazados ornamentales y deportivos y en superficies de prados y para combatir las hierbas malas en forma selectiva en los cultivos mono-anuales.

Los compuestos según la invención de la fórmula (I) son adecuados especialmente para combatir de manera selectiva las malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas en cultivos monocotiledóneos, tanto en el procedimiento de pre-brote como en el procedimiento de post-brote.

Los productos activos se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos pulverizables, suspensiones, polvos, medios de espolvoreo, pastas, polvos solubles, granulados, concentrados en suspensión-emulsión, materiales naturales y sintéticos impregnados con el producto activo, así como micro-encapsulados en materiales polímeros.

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo, mediante mezcla de los productos activos con materiales extendedores, esto es, con disolventes líquidos y/o excipientes sólidos, en caso dado, empleando agentes tensioactivos, esto es, emulsionantes y/o dispersantes y/o medios generadores de espuma.

En el caso de emplear agua como material de carga se puede emplear, por ejemplo, también disolventes orgánicos como agentes disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran especialmente en consideración: los hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, los hidrocarburos aromáticos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los cloroben-

cenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o las parafinas, por ejemplo, las fracciones de petróleo crudo, los aceites minerales y vegetales, los alcoholes tales como butanol, o glicol, así como sus ésteres y éteres, las cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, o ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como el agua.

Como excipientes sólidos entran en consideración: por ejemplo, sales de amonio y los minerales naturales molturados, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulgita, montmorillonita o tierras de diatoméas y minerales sintéticos molturados, tales como ácido silícico, altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como excipientes sólidos para granulados entran en consideración: por ejemplo, minerales naturales quebrados y fraccionados tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de materiales orgánicos, tales como serrines, cáscaras de nuez de coco, panochas de maíz y tallos de tabaco; como emulsionantes y/o generadores de espuma entran en consideración: por ejemplo, los emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilenados de ácidos grasos, éteres polioxietilenados de alcoholes grasos, tales como por ejemplo alquilarilpoliglicoléter, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de albúmina; como dispersantes entran en consideración: por ejemplo, lixiviaciones sulfúricas de lignina y metilcelulosa.

En las formulaciones se pueden emplear adhesivos tales como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos pulverulentos, granulados o en forma de latex, tales como goma arábica, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, así como fosfolípidos naturales, tales como cefalina y lecitina, y fosfolípidos sintéticos. Otros

aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

Se pueden emplear colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul ferrocianico y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, colorantes azoicos y de ftalocianina metálicos y nutrientes en trazas, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Las formulaciones contienen, por lo general, entre un 0,1 hasta un 95 % en peso de producto activo, preferentemente entre un 0,5 y un 90 %.

Los productos activos según la invención pueden encontrar aplicación como tales o en sus formulaciones también en mezcla con herbicidas conocidos para la lucha contra las malas hierbas, siendo posibles preparados listos para su empleo o mezclas de tanque.

Para las mezclas entran en consideración herbicidas conocidos, por ejemplo:

Acetochlor, Acifluorfen(-sodio), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim(-sodio), Ametryne, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Benazolin(-etilo), Benfuresate, Bensulfuron(-metilo), Bentazon, Benzfendizone, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop(-etilo), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac (-sodio) Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacol, Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone(-etilo), Chlomethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron(-etilo), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Conidon(-etilo) Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop(-propargilo), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron(-metilo), Cloransulam(-metilo), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop(-butilo), 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Diclofop(-metilo), Diclosulam,

10

Diethatyl(-etilo), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopir, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epoprodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron(-metilo), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop(-P-etilo), Fentrazamide, Flamprop(-isopropilo), Flamprop(-isopropilo-L), Flamprop(-metilo), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop(-P-butilo), Fluazolate, Flucarbazone(-sodio), Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac(-pentilo), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen(-etilo), Flupoxam, Flupropacil, Flupyrsulfuron(-metilo, -sodio), Flurenol(-butilo), Fluridone, Fluroxypir(-meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet(-metilo), Fluthiamide, Fomesafen, Glufosinate(-amonio), Glyphosate(-isopropilamonio), Halosafen, Haloxypir(-etoxietilo), Haloxypir(-P-metilo), Hexazinone, Imazamethabenz(-metilo), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron(-metilo, -sodio), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, MCPP, Mefenacet, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alfa-)Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron(-metilo), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, ácido pelargónico, Pendimethalin, Pendralin, Pentoxazone, Pethoxamid, Phenmedipham, Picolinafen, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron(-metilo), Procarbazone(-sodio), Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen(-etilo), Pyrazolate, Pyrazosulfuron(-etilo),

Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyriminobac(-metilo), Pyriethiac(-sodio), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop(-P-etilo), Quizalofop(-P-tefurilo), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron(-metilo), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxym, Terbutylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron(-metilo), Thiobencarb, Tiocarbamil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron(-metilo), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin y Triflurosulfuron, Tritosulfuron.

También es posible una mezcla con otras sustancias activas conocidas, tales como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, sustancias protectoras contra la ingestión por pájaros, sustancias nutrientes de las plantas y medios mejoradores de la estructura del terreno.

Los productos activos pueden emplearse como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas a partir de los mismos mediante diluciones ulteriores, tales como soluciones listas para su empleo, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y granulados. El empleo se lleva a cabo en forma usual por ejemplo mediante riego, pulverización, aspersión, esparcido.

Los productos activos según la invención pueden aplicarse tanto antes como después del brote de las plantas. También pueden incorporarse, en el suelo antes de la siembra.

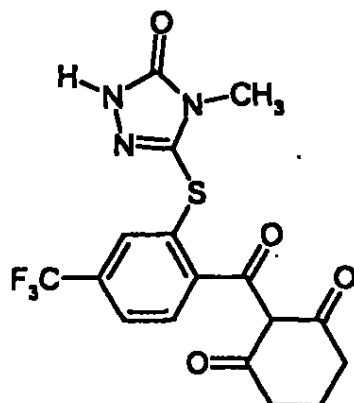
La cantidad de producto activo empleada puede oscilar dentro de un amplio margen. Esta depende fundamentalmente del tipo del efecto deseado. En general las cantidades empleadas se sitúa entre 1 g y 10 kg de producto activo por hectárea de superficie del terreno, preferentemente entre 5 g y 5 kg por hectárea.

La obtención y el empleo de las sustancias activas según la invención se

deducen de los ejemplos siguientes:

Ejemplos de obtención:

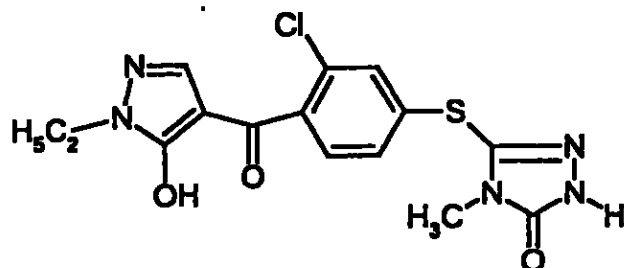
Ejemplo 1.



(Procedimiento (a)).

Se agita durante 48 horas a temperatura ambiente (aproximadamente a 20°C), una mezcla constituida por 0,80 g (2,5 mmoles) del ácido 2-[(4-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-4-trifluórmetil-benzoico, 0,28 g (2,5 mmoles) de 1,3-ciclohexanodiona y 0,63 g (3,1 mmoles) de N,N'-diciclohexilcarbodiimida. A continuación se añaden 0,7 ml (5 mmoles) de trietilamina y una gota de cianuro de trimetilsililo y se agita la mezcla durante otras 24 horas. A continuación se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua y el residuo se agita con solución acuosa al 10 % de carbonato de sodio. A continuación se filtra, el filtrado se lava dos veces con dietiléter, se acidifica con ácido clorhídrico 2N y se extrae con diclorometano. Tras secado de la fase orgánica sobre sulfato de magnesio y eliminación del disolvente en vacío, se obtienen 0,7 g (68 % de la teoría) de la 2-[2-[(4-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-4-trifluórmetil-benzoil]-1,3-ciclohexanodiona en forma de aceite (log P = 2,00).

Ejemplo 2.



(Procedimiento (a)).

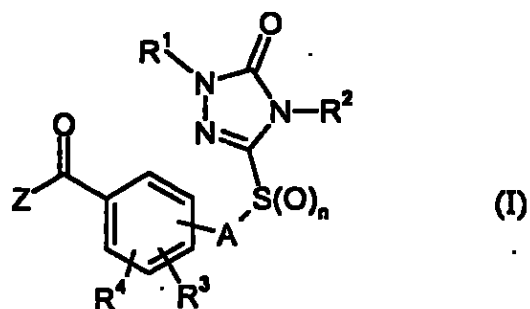
Se agita durante 16 horas a temperatura ambiente (aproximadamente a 20°C), una mezcla constituida por 1,45 g (5 mmoles) del ácido 2-cloro-4-[(4-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-benzoico, 0,70 g (6 mmoles) de 1-etil-5-hidroxi-pirazol, 1,3 g (6 mmoles) de dicitclohexilcarbodiimida y 100 ml de cloruro de metileno. A continuación se filtra, el filtrado se lava con agua, se seca con sulfato de sodio y se filtra. El filtrado se concentra por evaporación, el residuo se recoge en 50 ml de dioxano y se calienta durante 60 minutos a reflujo con 1,4 g (10 mmoles) de carbonato de potasio y 3 gotas de cianuro de trimetilsililo. A continuación se recoge la mezcla en 150 ml de agua y se sacude tres veces con cloruro de metileno. Se añaden a la fase acuosa a continuación 100 ml de cloruro de metileno y la mezcla se acidifica, bajo agitación, con ácido clorhídrico. La fase orgánica se separa, se seca con sulfato de sodio y se filtra. El filtrado se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua, el residuo se digiere con dietiléter y el producto cristalino formado se aísla mediante filtración por succión.

Se obtienen 0,90 g (47 % de la teoría) de la 5-[3-cloro-4-(1-etil-5-hidroxi-1H-pirazol-4-il)-carbonil]-fenilsulfanil]-4-metil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona con un punto de fusión de 216°C.

De manera análoga a la de los ejemplos 1 y 2 así como de acuerdo con la

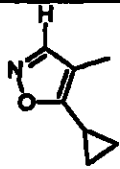
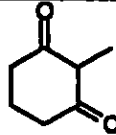
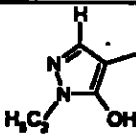
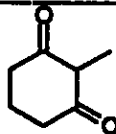
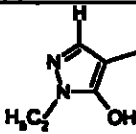
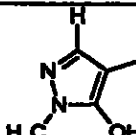
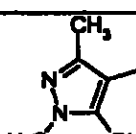
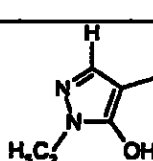
xy

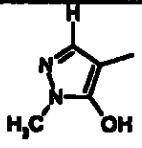
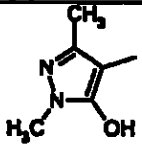
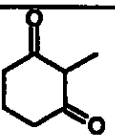
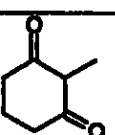
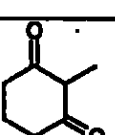
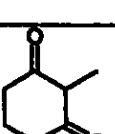
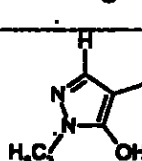
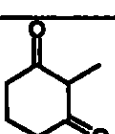
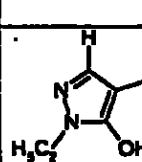
descripción general de los procedimientos de obtención según la invención pueden prepararse por ejemplo también los compuestos de la fórmula general (I) indicados en la tabla 1 siguiente.

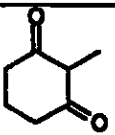
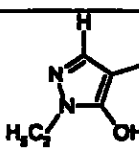
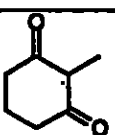
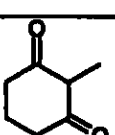
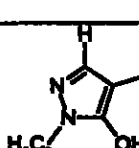
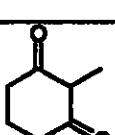
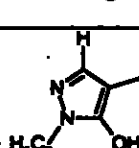
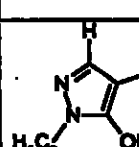
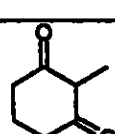


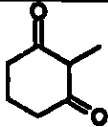
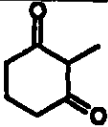
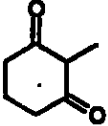
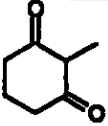
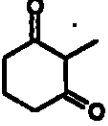
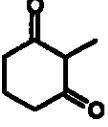
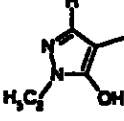
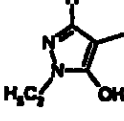
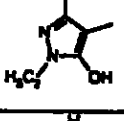
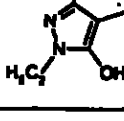
45

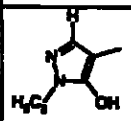
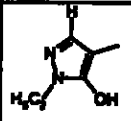
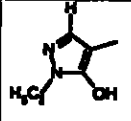
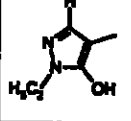
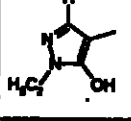
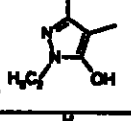
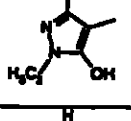
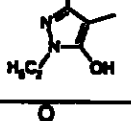
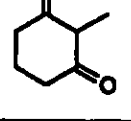
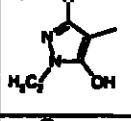
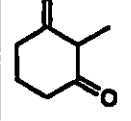
Tabla 1: Ejemplos de los compuestos de la fórmula (I).

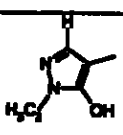
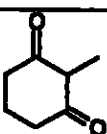
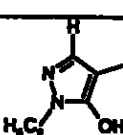
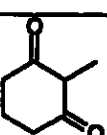
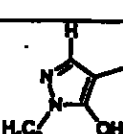
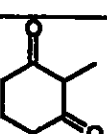
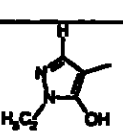
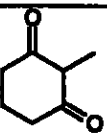
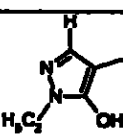
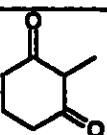
Ej. n°	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Z	Datos físicos
3	0	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		
4	0	(4) -	H	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 98°C
5	0	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 137°C
6	0	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,08 ^{a)}
7	2	(4) -	H	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 213°C
8	0	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 140°C
9	0	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 1,34 ^{a)}
10	2	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 164°C

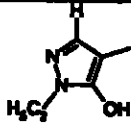
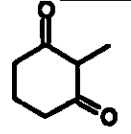
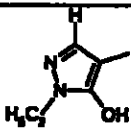
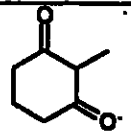
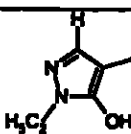
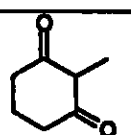
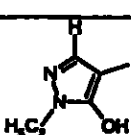
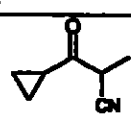
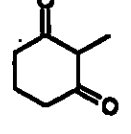
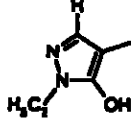
Ej. n°	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Z	Datos físicos
11	2	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 187°C
12	2	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 225°C
13	2	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,09 ^{a)}
14	2	(4) -	H	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 1,88 ^{a)}
15	0	(2) -	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		
16	0	(2) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		logP = 2,41 ^{a)}
17	0	(2) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		logP = 2,16 ^{a)}
18	0	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		Fp.: 187°C
19	0	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,61 ^{a)}

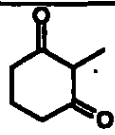
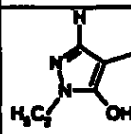
Ej. n°	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Z	Datos físicos
20	0	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 2,24 ^{a)}
21	0	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,82 ^{a)}
22	1	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,60 ^{a)}
23	2	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 2,09 ^{a)}
24	2	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,62 ^{a)}
25	2	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,87 ^{a)}
26	2	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,45 ^{a)}
27	1	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,42 ^{a)}
28	1	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,61 ^{a)}

Ej. n°	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Z	Datos físicos
29	0	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
30	1	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
31	2	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
32	0	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
33	1	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
34	2	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
35	0	(3) CH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
36	1	(3) CH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
37	2	(3) CH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
38	0	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		

Ej. n°	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Z	Datos físicos
39	1	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
40	2	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
41	0	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
42	1	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
43	2	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
44	0	(3) CH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
45	1	(3) CH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
46	2	(3) CH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
47	0	(4) -	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,34 ^{a)}
48	0	(4) -	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 150°C
49	0	(4) -	n-C ₃ H ₇	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,63 ^{a)}

Ej. n°	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Z	Datos físicos
50	0	(4) -	n-C ₃ H ₇	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,14 ^{a)}
51	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,47 ^{a)}
52	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,00 ^{a)}
53	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,37 ^{a)}
54	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 1,90 ^{a)}
55	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,72 ^{a)}
56	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,22 ^{a)}
57	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 3,04 ^{a)}
58	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,55 ^{a)}
59	0	(4) -	H		(2) Cl	-		

Ej. nº	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Z	Datos físicos
60	0	(4) -	H		(2) Cl	-		
61	0	(4) -	H	OC ₂ H ₅	(2) Cl	-		
62	0	(4) -	H	OC ₂ H ₅	(2) Cl	-		
63	0	(4) -	CH ₃		(2) Cl	-		
64	0	(4) -	CH ₃		(2) Cl	-		
65	0	(4) -	CH ₃	OC ₂ H ₅	(2) Cl	-		
66	0	(4) -	CH ₃	OC ₂ H ₅	(2) Cl	-		
67	0	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		
68	2	(2) -	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		logP = 1,85 ^{a)}
69	2	(2) -	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		logP = 1,72 ^{a)}

Ej. n°	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Z	Datos físicos
70	1	(2) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		logP = 1,95 ^{a)}
71	1	(2) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		logP = 1,77 ^{a)}

La determinación de los valores logP- indicados en la tabla 1 se llevó a cabo según la Directiva EEC 79/831 anexo V.A8 mediante HPLC (cromatografía líquida de alta resolución) en una columna con inversión de fases (C18). Temperatura: 43°C.

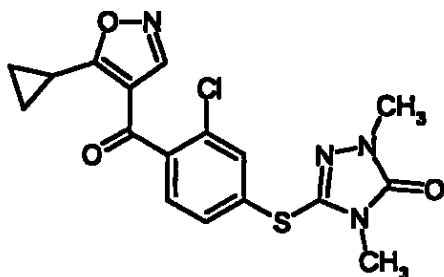
(a) Eluyentes para la determinación en el intervalo ácido: ácido fosfórico acuoso al 0,1 %, acetonitrilo; gradiente lineal desde 10 % de acetonitrilo hasta 90 % de acetonitrilo -los resultados de medida correspondientes se han marcado en la tabla 1 con ^{a)}.

(b) Eluyentes para la determinación en el intervalo neutro: solución acuosa de tampón de fosfato 0,01 molar, acetonitrilo; gradiente lineal desde 10 % de acetonitrilo hasta 90 % de acetonitrilo - los resultados de medida correspondientes se han marcado en la tabla 1 con ^{b)}.

El calibrado se llevó a cabo con alcano-2-onas no ramificadas (con 3 hasta 16 átomos de carbono), cuyos valores logP- son conocidos (determinación de los valores logP- por medio de los tiempos de retención mediante interpolación lineal entre dos alcanonas sucesivas).

Los valores lambda máximos se determinaron por medio de los espectros de UV desde 200 nm hasta 400 nm en los máximos de las señales cromatográficas.

El compuesto indicado en la tabla 1 anterior como ejemplo 3 puede prepararse, por ejemplo, de la manera siguiente:



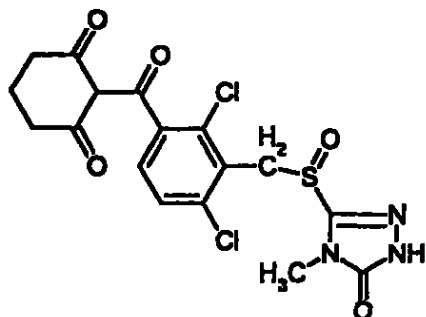
(Procedimiento (c)).

Se agita durante 18 horas a 90°C una mezcla constituida por 5,0 g (13,7 mmoles) de la 1-[2-cloro-4-[(4,5-dihidro-1,4-dimetil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-fenil]-3-ciclopropil-1,3-propanodiona (véase el ejemplo 67), 1,5 g (17 mmoles) de N,N-dimetil-formamida-dimetilacetal y 50 ml de tolueno y a continuación se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua. El residuo se recoge en 50 ml de etanol y se combina con 0,95 g (13,7 mmoles) de hidrocloreuro de hidroxilamina. La mezcla de la reacción se agita durante 2 horas a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) y a continuación se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua. El residuo se sacude con agua/cloruro de metileno, la fase orgánica se lava con solución acuosa saturada de cloruro de sodio, se seca con sulfato de sodio y se filtra. El filtrado se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua y el residuo se cromatografía en columna (gel de sílice, ciclohexano/acetato de etilo, volumen: 7:3).

Se obtienen 0,13 g (2,5 % de la teoría) de la 5-[3-cloro-4-[(5-ciclopropil-isoxazol-4-il)-carbonil]-fenilsulfanil]-2,4-dihidro-2,4-dimetil-3H-1,2,4-triazol-3-ona.

El compuesto indicado anteriormente en la tabla 1, ejemplo 22 puede

prepararse, por ejemplo, de la manera siguiente:

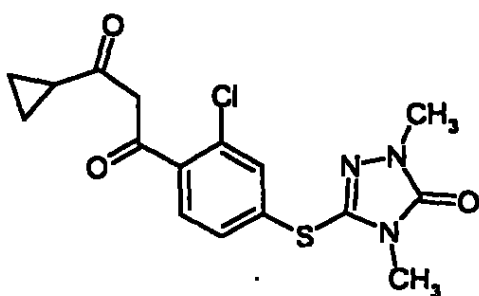


(Reacción subsiguiente).

Se disponen 1,4 g (3 mmoles) de 2-[2,4-dicloro-3-[(4-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanilmetil]-benzoil]-1,3-ciclohexanodiona (véase el ejemplo 18) en 100 ml de cloruro de metileno y se combinan con 0,35 g (7,5 mmoles) de ácido fórmico, 1,1 g de peróxido de hidrógeno acuoso (al 30 %, es decir 9 mmoles de H_2O_2), así como una punta de espátula de molibdato de amonio. La mezcla de la reacción se agita durante 24 horas a temperatura ambiente (aproximadamente $20^\circ C$), a continuación se lava con agua, seguidamente con lejía de hidróxido de sodio 1N y de nuevo con agua y finalmente con solución acuosa saturada de cloruro de sodio, se seca con sulfato de sodio y se filtra. El disolvente se elimina cuidadosamente por destilación del filtrado a presión reducida.

Se obtiene 1,0 g (75 % de la teoría) de la 2-[2,4-dicloro-3-[(4-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfinilmetil]-benzoil]-1,3-ciclohexanodiona.

El compuesto indicado anteriormente en la tabla 1 como ejemplo 67 puede prepararse, por ejemplo, de la manera siguiente:

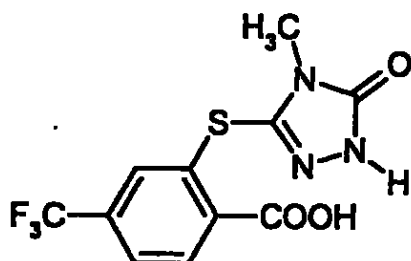


(Procedimiento (a)).

Se disponen 3,7 g (44 mmoles) de ciclopropil-metilcetona en 80 ml de acetona y se combinan con 1,32 g de hidruro de sodio (al 75 %, 44 mmoles de NaH). La mezcla se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) y a continuación se combina con una suspensión de 8,0 g (22 mmoles) de 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-1,4-dimetil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-benzoato de (2,2-dimetil-propilo) -véase el ejemplo (II-4)- y 1 g de dibenzo-18-corona-6 en 40 ml de acetona. La mezcla de la reacción se calienta a reflujo durante 60 minutos, a continuación se refrigera hasta temperatura ambiente, se combina con una cantidad en volumen aproximadamente igual de solución acuosa saturada de cloruro de amonio y seguidamente se sacude con acetato de etilo. La fase orgánica se seca con sulfato de sodio y se filtra. El disolvente se elimina cuidadosamente por destilación del filtrado bajo presión reducida.

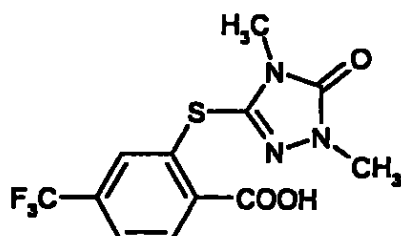
Se obtienen 6,0 g (75 % de la teoría) de la 1-[2-cloro-4-[(4,5-dihidro-1,4-dimetil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-fenil]-3-ciclopropil-1,3-propanodiona.

Productos de partida de la fórmula (II):

Ejemplo (II-1).

Se calienta durante 5 horas a 40°C una mezcla constituida por 2,0 g (6,7 mmoles) de 2-[(4-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-4-trifluórmetil-benzonitrilo y 25 ml de solución acuosa al 48 % de ácido bromhídrico. La suspensión amarilla se diluye con 10 ml de agua y se filtra. El residuo se agita, a 50°C, con 40 ml de solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio y se separa por filtración del producto sólido no disuelto. El filtrado se acidifica con ácido clorhídrico 2N, el precipitado formado se separa por filtración y se seca en vacío.

Se obtiene 1,0 g (47 % de la teoría) del ácido 2-[(4-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-4-trifluórmetil-benzoico con un punto de fusión de 229°C.

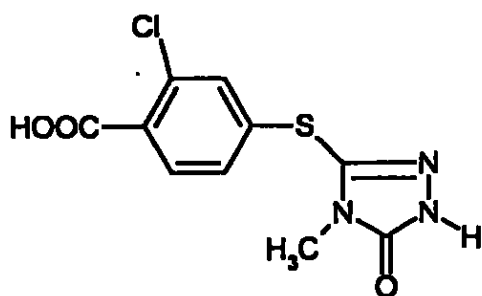
Ejemplo (II-2).

Se calienta durante 12 horas a 95°C una mezcla constituida por 3,0 g (9,5 mmoles) de 2-[(1,4-dimetil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-4-trifluórmetil-benzonitrilo y 30 ml de ácido bromhídrico acuoso al 48 %. La suspensión se diluye

con 20 ml de agua y se filtra. El residuo se agita, a 50°C, con 40 ml de solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio y se separa por filtración del producto sólido no disuelto. El filtrado se acidifica con ácido clorhídrico 2N, el precipitado formado se separa por filtración y se seca en vacío.

Se obtienen 1,85 g (58 % de la teoría) del ácido 2-[(1,4-dimetil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-4-trifluor-metil-benzoico con un punto de fusión de 211°C.

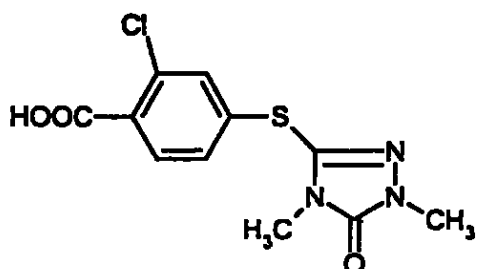
Ejemplo (II-3).



Se calientan 5,4 g (15 mmoles) del 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-4-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-benzoato de (2,2-dimetil-propilo) en una mezcla constituida por 50 ml de dioxano, 50 ml de agua y 1,2 g (30 mmoles) de hidróxido de sodio durante 60 minutos a 80°C. A continuación se diluye con 100 ml de agua y se acidifica a pH=2 con ácido clorhídrico concentrado y a continuación se combina con cloruro de metileno. El producto cristalino formado en este caso se aísla mediante filtración por succión.

Se obtienen 2,9 g (67 % de la teoría) del ácido 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-4-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-benzoico con un punto de fusión de 236°C.

Ejemplo (II-4).



Se calientan durante 60 minutos bajo agitación, hasta 80°C, 7,4 g (20 mmoles) del 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-1,4-dimetil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil-benzoato de (2,2-dimetil-propilo) en una mezcla constituida por dioxano, 50 ml de agua y 1 g (15 mmoles) de hidróxido de sodio. A continuación se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua aproximadamente hasta la mitad de su volumen, se diluye con 100 ml de agua y se acidifica con ácido clorhídrico al 10 %. El producto cristalino formado en este caso se aísla mediante filtración por succión.

Se obtienen 4,9 g (81 % de la teoría) del ácido 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-1,4-dimetil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-benzoico con un punto de fusión de 222°C.

De manera análoga a la de los ejemplos (II-1) hasta (II-4) pueden prepararse por ejemplo también los compuestos de la fórmula general (II) indicados en la tabla 2 siguiente.

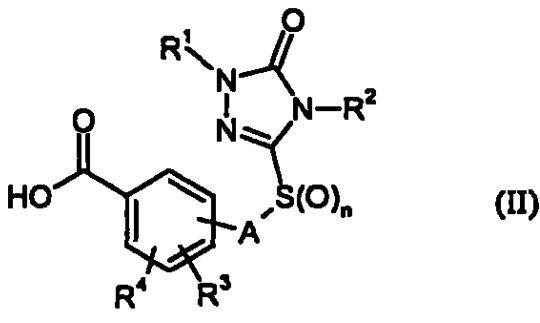
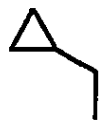
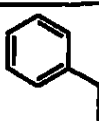
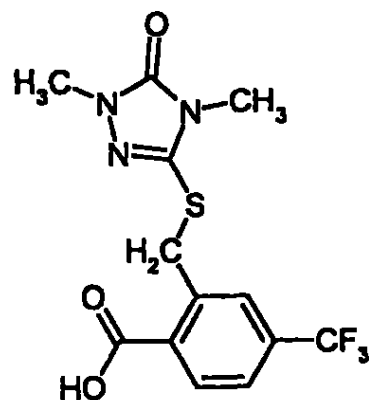


Tabla 2: Ejemplos de compuestos de la fórmula (II).

Ej. n°	n	(Posición) A	R^1	R^2	(Posición) R^3	(Posición) R^4	Datos físicos
II-5	2	(4) -	H	CH_3	(2) Cl	-	Fp.: 285°C
II-6	2	(4) -	CH_3	CH_3	(2) Cl	-	Fp.: 298°C
II-7	0	(3) CH_2	H	CH_3	(2) Cl	(4) Cl	Fp.: 227°C
II-8	0	(3) CH_2	CH_3	CH_3	(2) Cl	(4) Cl	Fp.: 203°C

Ej. n°	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Datos físicos
II-9	0	(2) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-	logP = 1,94 ^{a)}
II-10	0	(4) -	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 168°C
II-11	0	(4) -	n-C ₃ H ₇	CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 172°C
II-12	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 160°C
II-13	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 153°C
II-14	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 172°C
II-15	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 177°C

El compuesto indicado en la tabla 2 anterior como ejemplo (II-9) puede prepararse por ejemplo de la manera siguiente:



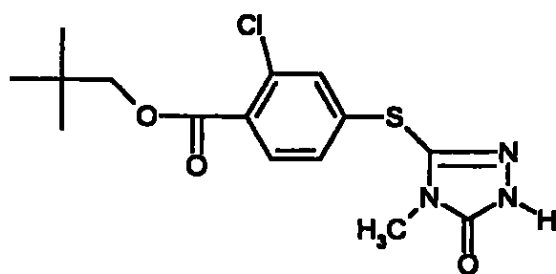
Se disponen 11,5 g (31,9 mmoles) del 2-[(4,5-dihidro-1,4-dimetil-5-oxo-1H-

1,2,4-triazol-3-il)-sulfanilmetil]-4-trifluórmetil-benzoato de metilo en 200 ml de ciclohexano, se combinan con 50 ml de 2-metoxi-etanol y a continuación con 1,8 g de hidróxido de potasio. La mezcla de la reacción se agita durante 2 horas a temperatura ambiente (aproximadamente a 20°C) y a continuación se vierte sobre 200 ml de agua. Tras sacudida con ácido clorhídrico 2N se aísla el producto cristalino formado mediante filtración por succión.

Se obtienen 7,5 g (68 % de la teoría) del ácido 2-[(4,5-dihidro-1,4-dimetil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanilmetil]-4-trifluórmetil-benzoico.

Productos de partida de la fórmula (VI):

Ejemplo (VI-1).



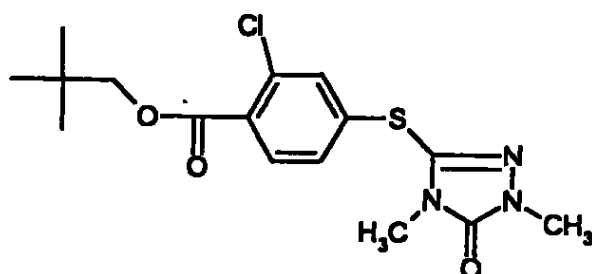
Se recogen 48,4 g (0,20 moles) de 4-amino-2-cloro-benzoato de neopentilo (véase la DE-A-2 445 529) en 100 ml de agua y se combinan, bajo agitación, gota a gota, con 100 g de ácido sulfúrico concentrado. Se añade, gota a gota, una solución de 14,1 g (0,20 moles) de nitrito de sodio en 40 ml de agua a -5°C bajo agitación a la mezcla anterior. La solución obtenida de este modo se añade rápidamente, gota a gota, bajo viva agitación, a una mezcla constituida por 26,2 g (0,20 moles) de 5-mercapto-4-metil-2,4-dihidro-1,2,4-triazol-3-ona, 8,0 g (0,20 moles) de hidróxido de sodio, 40,8 g (0,3 moles) de trihidrato de acetato de sodio, 2 g de dihidrato de cloruro de cobre (II), 300 ml de agua y 300 ml de cloruro de

-62-

metileno, observándose aumentos de la temperatura de hasta aproximadamente 30°C y desprendimiento gaseoso. Al cabo de 30 minutos de agitación se separa la fase orgánica, se lava con agua, se seca con sulfato de sodio y se filtra. El filtrado se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua y el residuo se recrystaliza en diisopropiléter.

Se obtienen 26,7 g (37 % de la teoría) del 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-4-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-benzoato de (2,2-dimetil-propilo) con un punto de fusión de 138°C.

Ejemplo (VI-2).

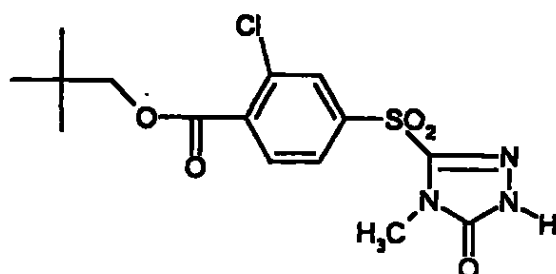


Se recogen 21,4 g (60 mmoles) del 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-4-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-benzoato de (2,2-dimetil-propilo) en 150 ml de acetona y se calientan con 13,8 g (0,1 mol) de carbonato de potasio y 14,2 g (0,1 mol) de yodometano durante 16 horas a reflujo. A continuación se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua, el residuo se recoge en cloruro de metileno y se acidifica ligeramente con ácido clorhídrico 1N. La fase orgánica se lava de nuevo una vez con agua y con solución acuosa saturada de cloruro de sodio, se seca con sulfato de sodio y se filtra. El filtrado se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua, el residuo se digiere con éter de petróleo y el producto cristalino formado se aísla mediante filtración por succión.

Se obtienen 20,5 g (92 % de la teoría) del 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-4-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-benzoato de (2,2-dimetil-propilo).

dimetil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-benzoato de (2,2-dimetil-propilo) con un punto de fusión de 101°C.

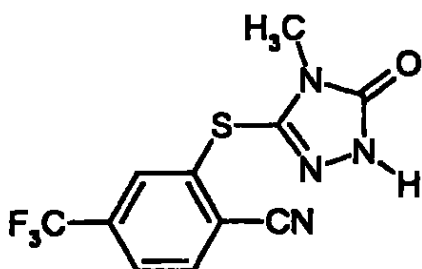
Ejemplo (VI-3).



Se recogen 3,6 g (10 mmoles) del 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-4-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-benzoato de (2,2-dimetil-propilo) en 150 ml de cloruro de metileno y se combinan con 10 g de ácido 3-cloro-perbenzoico. Al cabo de 16 horas de agitación a 20°C se lava con solución acuosa de bisulfito de sodio, a continuación con agua y finalmente co solución acuosa saturada de cloruro de sodio. La fase orgánica se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua, el residuo se digiere con dietiléter y el producto cristalino formado se aísla mediante filtración por succión.

Se obtienen 3,3 g (85 % de la teoría) del 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-4-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfonil]-benzoato de (2,2-dimetil-propilo) con un punto de fusión de 177°C.

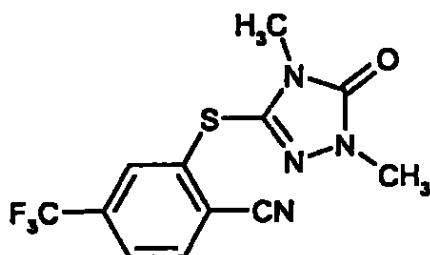
Ejemplo (VI-4).



Se agregan, a una mezcla formada por 10 g (76 mmoles) de 4-metil-5-sulfanil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona y 22,5 g (163 mmoles) de carbonato de potasio en 100 ml de dimetilsulfóxido, en el transcurso de 2 horas, 14 g (65 mmoles) de 2-nitro-4-trifluormetil-benzonitrilo. Al cabo de 4 horas de agitación a 50°C, se elimina la mayor parte del disolvente en vacío y el residuo se vierte sobre agua. El producto sólido precipitado se separa por filtración, se lava y se recristaliza en n-propanol.

Se obtienen 6,5 g (33 % de la teoría) del 2-[(4-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-4-trifluormetil-benzonitrilo con un punto de fusión de 182°C (bajo descomposición).

Ejemplo (VI-5).



Se añaden, a una mezcla formada por 5,0 g (16,7 mmoles) de 2[(4-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-4-trifluormetil-benzonitrilo y 4,6 g

(33,4 mmoles) de carbonato de potasio en 50 ml de acetonitrilo, 2,5 g (17,6 mmoles) de yodometano y se calienta la mezcla de la reacción durante 6 horas a 50°C. A continuación se elimina el disolvente en vacío y el residuo oleaginoso se recoge en agua y en diclorometano. La fase orgánica se separa, se seca sobre sulfato de magnesio y se libera del disolvente en vacío.

Se obtienen 5,1 g (97 % de la teoría) de 2-[(1,4-dimetil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-4-trifluormetil-benzonitrilo con un punto de fusión de 113°C.

De manera análoga a la de los ejemplos (VI-1) hasta (VI-5) pueden prepararse por ejemplo también los compuestos de la fórmula general (VI) indicados en la tabla 3 siguiente.

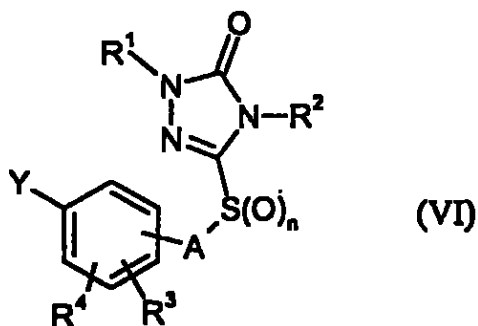


Tabla 3: Ejemplos de compuestos de la fórmula (VI).

Ej. n°	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Y	Datos físicos
VI-6	2	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 114°C
VI-7	0	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		Fp.: 111°C
VI-8	0	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 2,12 ¹⁾
VI-9	0	(4) -	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 3,80 ¹⁾
VI-10	0	(4) -	n-C ₃ H ₇	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 4,19 ¹⁾
VI-11	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 3,92 ¹⁾
VI-12	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 3,70 ¹⁾
VI-13	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 4,27 ¹⁾
VI-14	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 4,51 ¹⁾
VI-15	0	(2) -	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-	CN	Fp.: 113°C
VI-16		(2) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		logP = 2,48 ¹⁾

Ejemplos de aplicación:**Ejemplo A.**

Ensayo pre-brote.

Disolvente: 5 Partes en peso de acetona.

Emulsionante: 1 Parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo, se mezcla 1 parte en peso de producto activo con la cantidad de disolvente indicada, se agrega la cantidad de emulsionante señalada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

Se siembran semillas de las plantas de ensayo en terreno normal. Al cabo de 24 horas, aproximadamente, se pulveriza el suelo con la preparación del producto activo de tal manera que se aplique, respectivamente, la cantidad de producto activo deseada por unidad de superficie. La concentración del caldo de pulverización se elegirá de tal modo que se aplique en 1.000 litros de agua por hectárea, respectivamente, la cantidad de producto activo deseada

Al cabo de tres semanas se evalúa el grado de daños de las plantas en % de daños en comparación con el desarrollo del control no tratados.

Significan:

0 % = sin efecto (igual que los controles no tratados).

100 % = destrucción total.

En este ensayo muestran, por ejemplo, los compuestos según los ejemplos de obtención 1 y 15 con una compatibilidad parcialmente buena para con las plantas de cultivo, tal como, por ejemplo, algodón, maíz, soja y trigo, un potente efecto contra las malas hierbas.

Ejemplo B.

Ensayo de post-brote.

Disolvente: 5 Partes en peso de acetona.

Emulsionante: 1 Parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo, se mezcla 1 parte en peso de producto activo con la cantidad de disolvente indicada, se agrega la cantidad de emulsionante señalada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

Se pulverizan plantas de ensayo, que tienen una altura de 5 hasta 15 cm con la preparación del producto activo, de tal manera que, se apliquen respectivamente las cantidades de producto activo deseadas por unidad de superficie. La concentración de los caldos pulverizables se elige de tal forma que se aplique en 1.000 litros de agua/ha la cantidad deseada en cada caso de producto activo.

Al cabo de tres semanas se evalúa el grado de daños de las plantas en % de daños en comparación con el desarrollo de los controles sin tratar.

Significan:

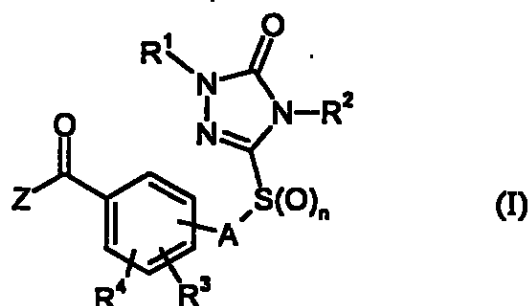
0 % = sin efecto (igual que los controles sin tratar).

100 % = destrucción total.

En este ensayo muestran, por ejemplo, los compuestos según los ejemplos de obtención 1 y 15, con una buena compatibilidad frente a las plantas de cultivo, tal como, por ejemplo, maíz, un potente efecto contra las malas hierbas.

REIVINDICACIONES

1.- Arilcetonas substituidas de la fórmula general (I)



en la que

n significa los números 0, 1 o 2,

A significa un enlace sencillo o significa alcanodiilo,

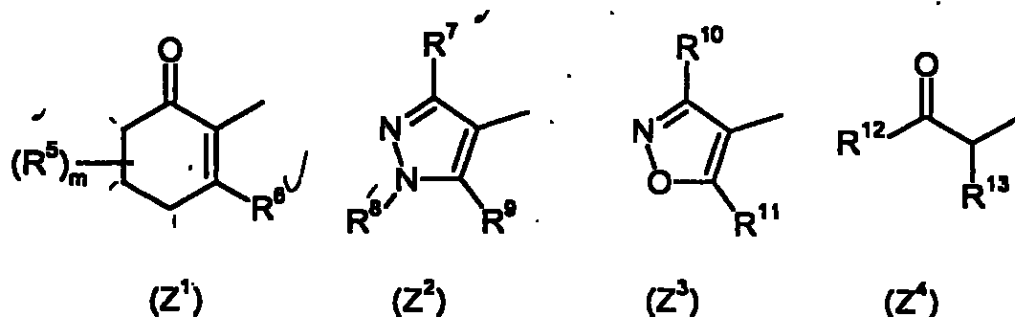
R¹ significa hidrógeno o significa alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo o arilalquilo substituidos respectivamente en caso dado,

R² significa hidrógeno, amino, o significa alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquenilo, alqueniloxi, alquinilo, alquiniloxi, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, arilamino o arilalquilo substituidos respectivamente en caso dado,

R³ significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxycarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino o dialquilaminosulfonilo substituidos respectivamente en caso dado,

R⁴ significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxycarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino o dialquilaminosulfonilo substituidos respectivamente en caso dado, y

Z significa uno de los agrupamientos siguientes



donde

m significa los números 0 hasta 6.

R⁵ significa halógeno o significa alquilo o alquiltio substituidos respectivamente en caso dado, o -en el caso en que m signifique 2- significa, junto con un segundo resto R⁵, alcanodiilo (alquileno),

R⁶ significa hidroxí, formiloxi, o significa alcoxi, alquiltio, alquilcarboniloxi, alcóxicarboniloxi, alquilaminocarboniloxi, alquilsulfoniloxi, alqueniloxi, alquiniloxi, arilalquilo, ariloxi, ariltio, arilcarboniloxi, arilcarbonilalcoxi, arilsulfoniloxi, arilalcoxi o arilalquiltio substituidos respectivamente en caso dado,

R⁷ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alcóxicarbonilo o cicloalquilo substituidos respectivamente en caso dado,

R⁸ significa hidrógeno o significa alquilo, alquenilo, alquínilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, o arilalquilo substituidos respectivamente en caso dado,

R⁹ significa hidroxí, formiloxi, o significa alcoxi, alquilcarboniloxi, alcóxicarboniloxi, alquilaminocarboniloxi, alquilsulfoniloxi, alqueniloxi,

alquiniloxi, arilalcoxi, arilcarboniloxi, arilcarbonilalcoxi o arilsulfoniloxi substituidos respectivamente en caso dado,

/R¹⁰ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxicarbonilo o alquiltio substituidos respectivamente en caso dado,

/R¹¹ significa hidrógeno o significa alquilo o cicloalquilo substituidos respectivamente en caso dado,

/R¹² significa hidrógeno o significa alquilo o cicloalquilo substituidos respectivamente en caso dado, y

/R¹³ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alcoxi, alcoxicarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo o alquilsulfonilo substituidos respectivamente en caso dado,

con inclusión de todas las posibles formas tautómeras de los compuestos de la fórmula general (I) y de las sales posibles de los compuestos de la fórmula general (I).

(2.) Compuestos según la reivindicación 1, caracterizados porque

A significa un enlace sencillo o significa alcanodiilo con 1 a 6 átomos de carbono,

R¹ significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alquenilo o alquinilo con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, significa cicloalquilo o cicloalquilalquilo con respectivamente 3 a 6 átomos de carbono en el grupo cicloalquilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o significa arilo o arilalquilo con

respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en los grupos arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

R² significa hidrógeno, amino, significa alquilo, alcoxi, alquilamino, o dialquilamino con, respectivamente, 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alquenilo, alqueniloxi, alquinilo o alquiniloxi con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, significa cicloalquilo o cicloalquilalquilo con respectivamente 3 a 6 átomos de carbono en el grupo cicloalquilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o significa arilo, arilamino o arilalquilo con respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en el grupo arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

R³ significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxycarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino, o dialquilaminosulfonilo con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi

con 1 a 4 átomos de carbono, y

R⁴ significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxycarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino o dialquilaminosulfonilo con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

3.- Compuestos según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizados porque m significa los números 0, 1, 2, 3 o 4,

R⁵ significa halógeno o significa alquilo ó alquiltio con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o en caso dado -significa también, cuando m signifique 2- junto con un segundo resto R⁵, alcanodiilo (alquilenos) con 2 a 6 átomos de carbono,

R⁶ significa hidroxi, formiloxi, o significa alcoxi, alquiltio, alquilcarboniloxi, alcoxycarboniloxi, alquilaminocarboniloxi o alquilsulfoniloxi con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alqueniloxi o alquiniloxi con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, o significa arilalquilo, ariloxi, ariltio, arilcarboniloxi, arilcarbonilalcoxi, arilsulfoniloxi, arilalcoxi o arilalquiltio con respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en el grupo arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos

de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

R⁷ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, significa alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo o alcoxycarbonilo con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R⁸ significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alquenilo o alquinilo con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, significa cicloalquilo o cicloalquilalquilo con respectivamente 3 a 6 átomos de carbono en el grupo cicloalquilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o significa arilo o arilalquilo con respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en el grupo arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

R⁹ significa hidroxi, formiloxi, significa alcoxi, alquilcarboniloxi, alcoxycarboniloxi, alquilaminocarboniloxi o alquilsulfoniloxi con

respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alquéniloxi o alquíniloxi con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, o significa arilalcoxi, arilcarboniloxi, arilcarbonilalcoxi o arilsulfoniloxi con respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en el grupo arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

R¹⁰ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcóxicarbonilo o alquiltio con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

R¹¹ significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R¹² significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y

R¹³ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alcoxi, alcóxicarbonilo, alquiltio, alquilsulfonilo o alquilsulfonilo con respectivamente 1

a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

4.- Compuestos según la reivindicación 1, caracterizados porque

A significa un enlace sencillo o significa alcanodiilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R¹ significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propinilo o butinilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropilmetilo, ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo o ciclohexilmetilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metilo o por etilo, o significa fenilo, bencilo o feniletjlo substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluormetilo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-, s- o t-butoxi, por difluormetoxi o por trifluormetoxi,

R² significa hidrógeno, amino, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, o s-butilamino, dimetilamino o dietilamino substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propeniloxi, buteniloxi, propinilo, butinilo, propiniloxi o butiniloxi substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropilmetilo, ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo o ciclohexilmetilo substituidos respectivamente en caso dado

por ciano, por flúor, por cloro, por metilo o por etilo, o significa fenilo, fenilamino, bencilo o feniletilo substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluórmétilo, por métoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-, s- o t-butoxi, por difluórmétoxi o por trifluórmétoxi,

R³ significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, acetilo, propionilo, n- o i-butirolilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n- o i-propoxicarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino, dietilamino, dimetilaminosulfonilo o dietilaminosulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, y

R⁴ significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, acetilo, propionilo, n- o i-butirolilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n- o i-propoxicarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino, dietilamino, dimetilaminosulfonilo o dietilaminosulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi.

5. Compuestos según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque

m significa los números 0, 1, 2-0³,

R⁵ significa flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, o en caso dado también -cuando m signifique 2- significa junto con un segundo resto R⁵, etano-1,2-diilo (dimetileno), propano-1,3-diilo (trimetileno) o butano-1,4-diilo (tetrametileno),

R⁶ significa hidroxi, formiloxi, significa metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, acetiloxi, propioniloxi, n- o i-butiroliloxi, metoxycarboniloxi, etoxycarboniloxi, n- o i-propoxycarboniloxi, metilaminocarboniloxi, etilaminocarboniloxi, n- o i-propilaminocarboniloxi, metilsulfoniloxi, etilsulfoniloxi, n- o i-propilsulfoniloxi substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, -significa propeniloxi, buteniloxi, propiniloxi o butiniloxi substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, o significa fenoxi, feniltio, benciloxi, bencilmetoxi, fenilsulfoniloxi, fenilmetoxi, fenilmetiltio o bencilo substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluormetilo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-, s- o t-butoxi, por difluormetoxi o por trifluormetoxi,

R⁷ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro, bromo, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, n- o i-

propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n- o i-propoxicarbonilo substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por metoxi o por etoxi o significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo o por etilo,

R⁸ significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propinilo o butinilo substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropilmetilo, ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo o ciclohexilmetilo substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo o por etilo, o significa fenilo o bencilo substituídos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluórmethyl, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-, s- o t-butoxi, por difluórmethyl o por trifluórmethyl,

R⁹ significa hidroxilo, formiloxi, significa metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, acetiloxi, propioniloxi, n- o i-butiroliloxi, metoxicarboniloxi, etoxicarboniloxi, n- o i-propoxicarboniloxi, metilaminocarboniloxi, etilaminocarboniloxi, n- o i-propilaminocarboniloxi, metilsulfoniloxi, etilsulfoniloxi, n- o i-propilsulfoniloxi substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-

propoxi, significa propeniloxi, buteniloxi, propiniloxi o butiniloxi substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, o significa fenilmetoxi, benciloxi, benzoilmetoxi, o fenilsulfoniloxi substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluórmtilo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-, s- o t-butoxi, por difluórmtoxi o por trifluórmtoxi,

R¹⁰ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, acetilo, propionilo, n- o i-butirollo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n- o i-propoxicarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi,

R¹¹ significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi o por etoxi, o significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo o por etilo,

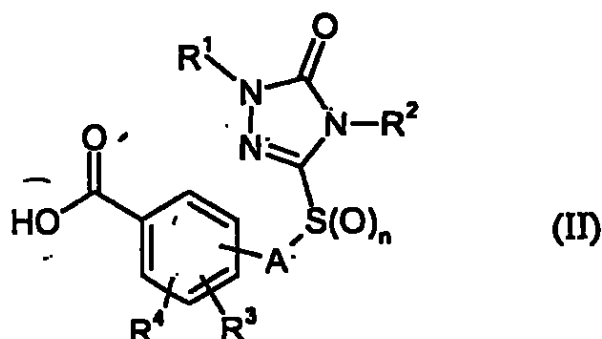
R¹² significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi o por etoxi o significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo o por etilo; y

R¹³ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o

t-butoxi, metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, n- o i-propoxycarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi o por etoxi.

6.- Procedimiento para la obtención de los compuestos según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque .

(a) se hacen reaccionar ácidos benzoicos substituidos de la fórmula general (II)



en la que

n, A, R¹, R², R³ y R⁴ tienen el significado indicado en una de las reivindicaciones 1, 2 y 4

o derivados reactivos de los mismos,

con compuestos de la fórmula general (III)



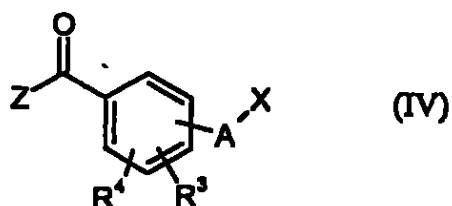
en la que

Z tiene el significado indicado en una de las reivindicaciones 1, 3 y 5

en caso dado en presencia de un agente deshidratante, en caso dado en presencia de uno o varios agentes auxiliares de la reacción y, en caso dado, en presencia de un diluyente,

o porque

(b) se hacen reaccionar halógenoalquil-arilcetonas de la fórmula general (IV)

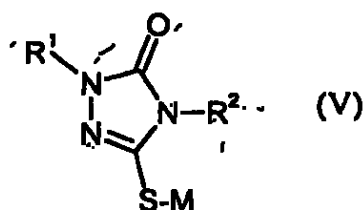


en la que

A, R³, R⁴ y Z tienen el significado indicado en una de las reivindicaciones 1 a 5 y

X significa halógeno,

con compuestos de la fórmula general (V)



en la que

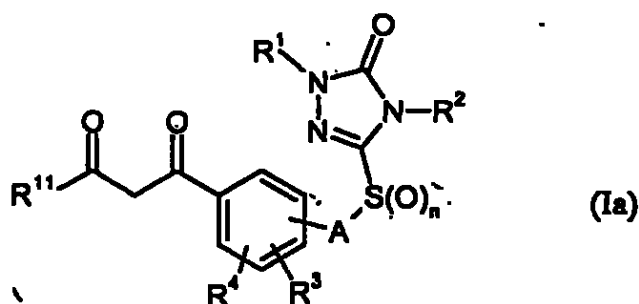
R¹ y R² tienen el significado indicado en una de las reivindicaciones 1, 2 y 4 y

M significa hidrógeno o un equivalente de metal,

en caso dado en presencia de un agente auxiliar de la reacción, y, en caso dado, en presencia de un diluyente,

o porque

(c) se hacen reaccionar benzoilcetonas de la fórmula general (Ia)



en la que

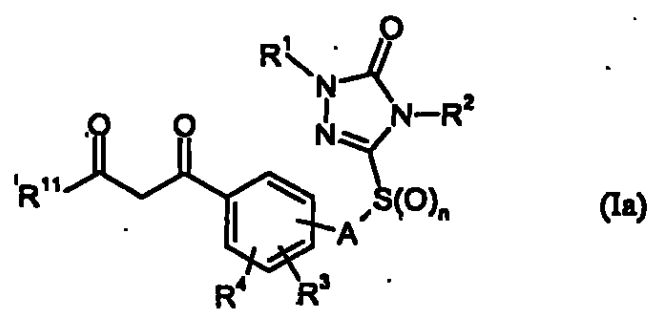
n , A , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^{11} tienen el significado indicado en una de las reivindicaciones 1 a 5,

con un éster del ácido ortofórmico o con N,N-dimetil-formamido-acetal o con un éster del ácido cianofórmico o con disulfuro de carbono (sulfuro de carbono) y con un agente de alquilación, y a continuación con hidroxilamina o con un aducto de ácido de la misma,

en caso dado en presencia de uno o varios agentes auxiliares de la reacción y, en caso dado, en presencia de uno o varios diluyentes,

y, en caso dado después de la realización de los procedimientos (a), (b) o (c) según la invención se llevan a cabo en los compuestos, obtenidos de este modo, de la fórmula general (I) en el ámbito de la definición de los sustituyentes, de manera usual, reacciones de sustitución, de oxidación o de reducción y/o los compuestos de la fórmula general (I) se transforman, de manera usual, en compuestos de tipo salino.

7. Benzoilcetonas de la fórmula general (Ia)



en la que

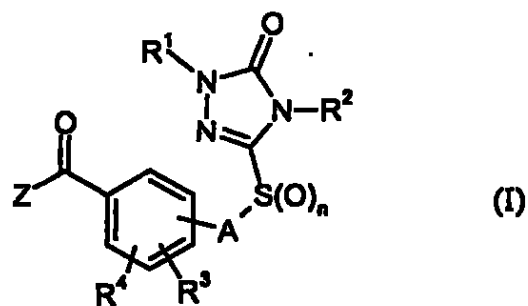
n, A, R¹, R², R³, R⁴ y R¹¹ tienen el significado indicado en una de las reivindicaciones 1 a 5.

8.- Empleo de al menos un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 5, para la lucha contra las plantas indeseables.

9.- Agentes, caracterizados porque tienen un contenido en al menos un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 5 y extendedores usuales.

RESUMEN

La invención se refiere a nuevas arilcetonas, substituidas de la fórmula general (I)



en la que

n, A, R¹, R², R³, R⁴ y Z tienen el significado indicado en la descripción,
a procedimientos para su obtención y a su empleo como herbicidas.

0698
86 6028

CONSULADO DE COLOMBIA

CERTIFICACION

No. 145

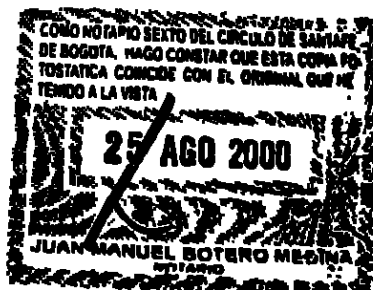
Bonn, 8 de agosto de 1996

El suscrito Segundo Secretario Encargado de las Funciones Consulares de Colombia en Bonn, vistos los documentos presentados por los interesados, CERTIFICA: Que el señor Dirk Heiderhoff quien como Notario en Leverkusen autenticó la firma de los signatarios DR. ROLF BRAUN y DR. JOACHIM GREMM del documento precedente, ejercían en la fecha las funciones indicadas y su firma corresponde a la registrada en este Consulado; que la empresa BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT está constituida de acuerdo con las leyes de la República Federal de Alemania y cumple su objeto conforme a las mismas según el Registro Comercial HRB 1122 del Tribunal de Primera Instancia de Leverkusen; que los señores BRAUN y GREMM, quienes firmaron el documento precedente, son los representantes legales de la empresa arriba mencionada.

El suscrito Segundo Secretario Encargado de las Funciones Consulares no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento.

Pagado el impuesto de timbre
y derechos consulares.
Valor US\$106,00 = DM\$169,60

JUAN PABLO GONZALEZ
Segundo Secretario
Encargado de las Funciones Consulares



JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

1996 AGO 23 A LAS 11:58

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

CUYA FIRMA ALMUELLE EN LAS FUNCIONES INDICADAS
DOCUMENTO DESMPEÑA

1986 23

EXEMPLES

N. C. K

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 4ª N° 72-35

BOGOTÁ, D. C. - COLOMBIA

For patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, slogans.

82
Para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, lemas comerciales.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned / Yo (nosotros), abajo firmado (s)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

of/domiciliado (s) en **D-51368 Leverkusen,**
GERMANY.

por el presente nombramos a **GERMAN CAVELIER**, tpa. 832; **GONZALO PERDOMO**, tpa. 831; **EMILIO FERRERO**, tpa. 31929; y **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**, tpa. 23555; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistirse, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

In due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint **GERMAN CAVELIER**, tpa. 832; **GONZALO PERDOMO**, tpa. 831; **EMILIO FERRERO**, tpa. 31929; and **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**, tpa. 23555; domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits which may be brought against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without further need of ratification.

Given and signed this / Dado y firmado hoy
31st July 1996

in/en **Leverkusen**

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

Signature

Firma

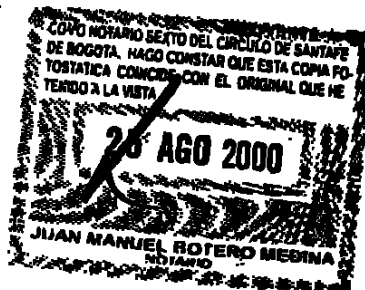
CAVELIER ABOGADOS
WIPO/DEKE-1 (MINUTA N° 12.1.1.2.5)

LEGALIZACION

El Señor Cónsul de Colombia debe expedir un *certificado consular* sobre (1) la existencia legal de la compañía que otorga el poder, (2) que ésta ejerce su objeto social, y (3) que las personas que otorgan el poder están autorizadas para dárselo. A este efecto les solicitamos que muestren al Señor Cónsul las pruebas que acreditan esos hechos (1), (2) y (3).

LEGALIZATION

The Colombia Consul must issue a *consular certificate* the legal existence of the company which gives Power-of-Attorney, (2) that it is in actual exercise company purposes, and (3) that the persons who give Power of Attorney is authorized to do so. To this effect show the Consul the evidence to prove the above facts and (3).



NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL DE COLOMBIA: Según los artículos 65 del C. de P.C. y 480 del C. de Co. el poderdante es una sociedad, el Señor Cónsul debe certificar que tuvo a la vista las pruebas de su existencia, que ejerce su objeto social y que quien confiere el poder es su representante.

JRNr 1799/1996

Ich beglaubige die vor mir vollzogenen Unterschriften der Herren

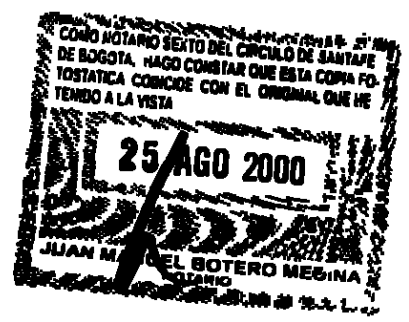
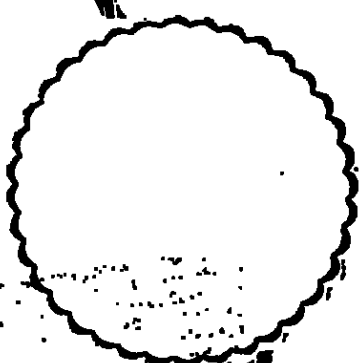
- 1. Dr. Wolf Braun, geschäftsansässig in D 51368
Leverkusen, Bayerwerk,
- 2. Dr. Joachim Gremm, geschäftsansässig in D 51368
Leverkusen, Bayerwerk,

- persönlich bekannt -.

Ich bescheinige aufgrund Einsicht vom heutigen Tage in das Handelsregister des Amtsgerichts Leverkusen - HRB 1122 -, daß die genannten Herren berechtigt sind, die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen als Prokuristen gemeinschaftlich zu vertreten.

Leverkusen, den 31. Jul 1996

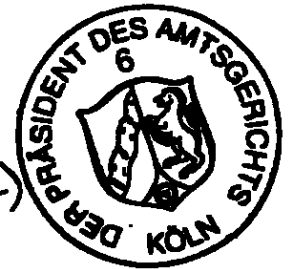
H. Linn
Notar

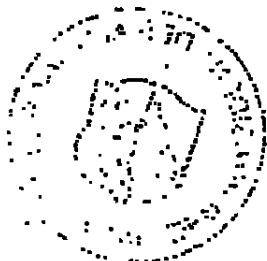
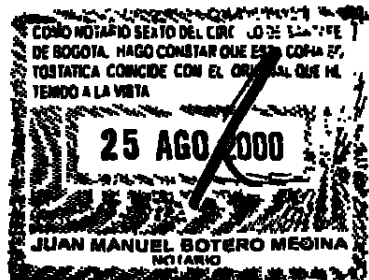


Die Echtheit der verschie den Unterschrift des Notars *Dirk Friedrichhoff* in Leverkusen sowie die Echtheit des beigefügten Dienstwappels - siegels werden hermit bestätigt. Zugleich wird bescheinigt, daß der Notar zur Vorsehne der Amtshandlung befugt war.

Köln, den 02. Aug. 1996
Der Präsident des Landgerichts

R. Wöhrenich
R. Wöhrenich





TRADUCCION OFICIAL No. 5424

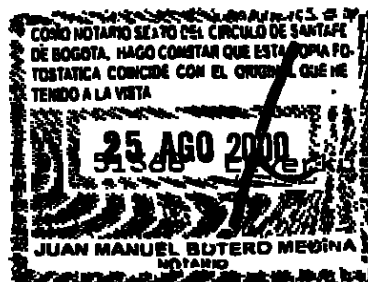
de un documento escrito en Alemán, el cual para su identificación se sella con el sello de la traductora, lo mismo que la presente.-

(A continuación de la representación y poder conferido a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; EMILIO FERRERO tpa, 31929; y LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa 23555, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia, el 31 de julio de 1996 por los señores Dr. Rolf Braun y Dr. Joachim Gremm, apoderados de la Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, RFA:)

Protocolo notarial 1799/1996

Certifico la autenticidad de las firmas puestas ante mí por los señores

1. Dr. Rolf Braun, domiciliado en D 51368 Leverkusen, Bayerwerk,
2. Dr. Joachim Gremm, domiciliado en 51368 Leverkusen, Bayerwerk,
- a quienes conozco en persona-.



LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
TRADUCCION OFICIAL
Carrera 4 No. 72-35

90

Certifico por haber tenido a la vista el Registro de Comercio del Juzgado Municipal de Leverkusen - HRB 1122 - que los señores mencionados están facultados, en su calidad de apoderados, para representar conjuntamente a la Bayer Aktiengesellschaft, domiciliada en Leverkusen.

Leverkusen, 31 de julio de 1996

Fdo.: firma ilegible

Notario

(Hilo y oblea notarial en relieve:)

Dirke Heiderhoff - Notario de Leverkusen

(dorso:)

Se certifica la autenticidad de la firma antecedente del notario de Leverkusen, Dirke Heiderhoff, y la del sello oficial que la acompaña. Igualmente se certifica que el mencionado notario estaba facultado para realizar ese acto oficial.

Colonia, 02 de agosto de 1996

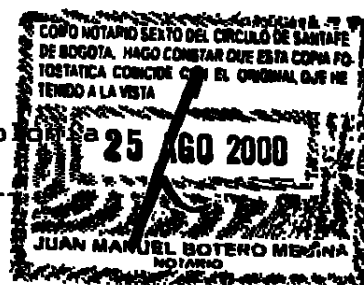
El Presidente del Juzgado Municipal

Fdo.: firma ilegible

(Dr. Wohlmich)

(sello redondo en tinata:)

El Presidente del Juzgado Municipal de Colonia



EN ESPAÑOL: La legalización de las firmas antecedentes por el Consulado de Colombia en Bonn bajo el No. 145 del 08 de agosto de 1996 y por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el No. 198692 del 23 de agosto de 1996.

Pagados Impuesto de timbre y derechos consulares US\$ 106,--

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Santafé de Bogotá, 2 de septiembre de 1996

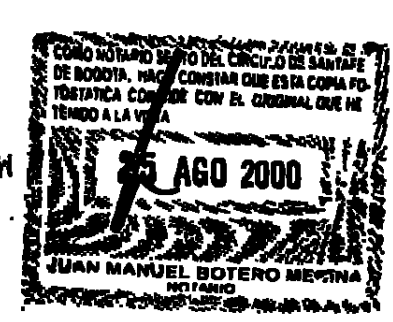
COMO NOTARIO SEXTO DE SANTAFE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR QUE LA FIRMA DE
[Firma]
C.C. *[Firma]*
COINCIDE CON LA REGISTRADA POR EL (ELLOS)
EN ESTA NOTARIA. 9 SET: 1996
SANTAFE DE BOGOTA, D.C.

[Firma manuscrita]



DEFE D LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.
9 SET 1996
RESPONSABILIDAD DEL NOTARIO
-NO SE ASUME-

DE LEGACION
ACUERDO DE LEGACION
LAS FUNCIONES INDI...
205398
25 AGO 96
MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES



CAVELIER

ABOGADOS

TELEFAX: (5711) 2358850
CABLES CAVELEYES
TELEX: 48478

EDIFICIO SISKI
CARRERA 41, No. 72-35
BOGOTA 8, COLOMBIA

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL: CAVE
TELEFONO: (5711) 2120100

Señor Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

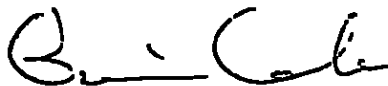
Poderdante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

Poder conferido el: 31-07-96

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder que me ha sido conferido en la persona del doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No. 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

Señor Jefe,



GERMAN CAVELIER

T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

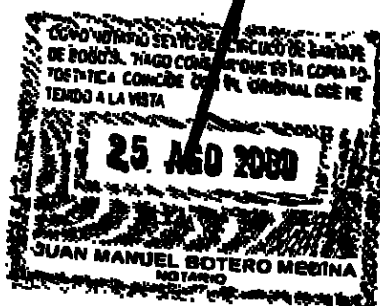
Acepto:



EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén



2e-780-2

NOTARIA SEXTA DE BOGOTA
RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL.

Santafé de Bogotá D. C. 06 SET 1998

Ante M^{te} JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA

Compareció(en) personalmente,

[Signature]

[Signature]

quien(es) exhibió(en) la(s) C. C.

478019

y la(s) Libreta(s) Militar(es). 2877924

97852 77 07929

domiciliado(s) en Bogotá y que la(s) firma(s) que
aparece(n) en el presente documento es/son de su(s) suyo(s) y que
el contenido de este documento es verdadero.
En constancia se da esta diligencia.

[Signature]



[Signature]

Folios 97 y 99 corresponden
al extracto 208001



Folios 94 a 97 a Cajas dentro y de propósitos 208000



FORMATO DE DIGITALIZACION
RELACION DE ANEXOS



Royal
Technologies S.A.
Barranquilla, Colombia

93

Expediente No		No de Folio
Item	No de unidades	
1	CD	
2	DVD	
3	REVISTA	
4	LIBRO	
5	PERIODICO	
6	DISQUETES	
7	SOBRE DE MANILA	2
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA	
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO	
10	OTROS:	
Observaciones: <i>Arke Final</i>		



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 46 853.2
Anmeldetag: 30. September 1999
Anmelder/Inhaber: Bayer AG,
Leverkusen/DE
Bezeichnung: Substituierte Arylketone

IPC: C 07 D, A 01 N

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 29. Juni 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Substituierte Arylketone

Die Erfindung betrifft neue substituierte Arylketone, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

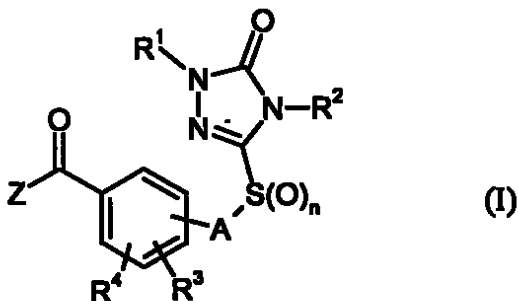
5

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte substituierte Arylketone herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. EP-A-090262, EP-A-135191, EP-A-186118, EP-A-186119, EP-A-186120, EP-A-319075, EP-A-352543, EP-A-418175, EP-A-487357, EP-A-527036, EP-A-527037, EP-A-560483, EP-A-609797, EP-A-609798, EP-A-625505, EP-A-625508, EP-A-636622, US-A-5804532, US-A-5834402, US-A-5846906, US-A-5863865, WO-A-96/26192, WO-A-96/26193, WO-A-96/26200, WO-A-96/26206, WO-A-97/27187, WO-A-97/35850, WO-A-97/41105, WO-A-97/41116, WO-A-97/41117, WO-A-97/41118, WO-A-97/43270, WO-A-97/46530, WO-A-98/28981, WO-A-98/31681, WO-A-98/31682, WO-A-99/03856, WO-A-99/07688). Die

Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch nicht in allen Belangen zufriedenstellend.

15

Es wurden nun die neuen substituierten Arylketone der allgemeinen Formel (I)



in welcher

20

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

A für eine Einfachbindung oder für Alkandiyl steht,

25

R¹ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl oder Arylalkyl steht,

R^2 für Wasserstoff, Amino, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyl, Alkinyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylamino oder Arylalkyl steht,

5

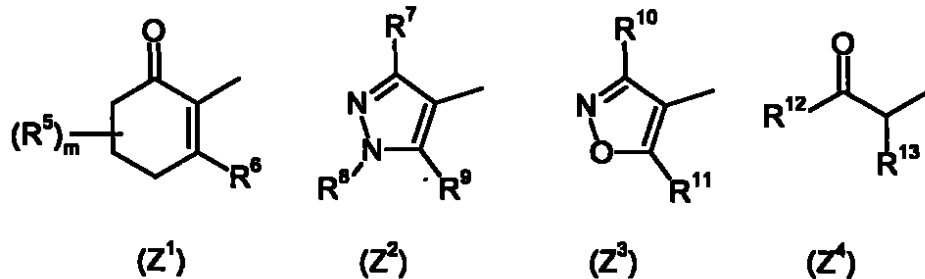
R^3 für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Dialkylaminosulfonyl steht,

10

R^4 für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Dialkylaminosulfonyl steht, und

15

Z für eine der nachstehenden Gruppierungen steht



wobei

20

m für die Zahlen 0 bis 6 steht,

R^5 für Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkylthio steht, oder - für den Fall, daß m für 2 steht - zusammen mit einem zweiten Rest R^5 für Alkandiyl (Alkylen) steht,

25

- 5 **R⁶** für Hydroxy, Formyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls substituier-
tes Alkoxy, Alkylthio, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyloxy, Alkyl-
aminocarbonyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Aryl-
oxy, Arylthio, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy, Arylsulfonyl-
oxy, Arylalkoxy oder Arylalkylthio steht,
- 10 **R⁷** für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder
für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio,
Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxycarbonyl oder Cycloalkyl steht,
- 15 **R⁸** für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl,
Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl oder Arylalkyl
steht,
- 20 **R⁹** für Hydroxy, Formyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls substitu-
iertes Alkoxy, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyloxy, Alkylamino-
carbonyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Arylalkoxy,
Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy oder Arylsulfonyloxy steht,
- 25 **R¹⁰** für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder
für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl,
Alkoxy, Alkoxycarbonyl oder Alkylthio steht,
- R¹¹** für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl
oder Cycloalkyl steht,
- R¹²** für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl
oder Cycloalkyl steht, und

104

- R¹³** für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl steht,
- einschließlich aller möglichen tautomeren Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und der möglichen Salze der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) - gefunden.

In den Definitionen sind die Kohlenwasserstoffketten, wie Alkyl oder Alkandiyl - auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie in Alkoxy - jeweils geradkettig oder verzweigt.

Bevorzugte Substituenten bzw. bevorzugte Bereiche der oben und nachstehend aufgeführten Formeln vorhandenen Reste werden im Folgenden definiert.

- A** steht bevorzugt für eine Einfachbindung oder für Alkandiyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.
- R¹** steht bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.
- R²** steht bevorzugt für Wasserstoff, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino

- oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl, Alkenyloxy, Alkynyl oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Aryl, Arylamino oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.
- R³** steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thio-carbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen.
- R⁴** steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thio-carbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen.
- m** steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4.
- R⁵** steht bevorzugt für Halogen oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder gegebenenfalls auch - für den Fall, daß m für 2

steht - zusammen mit einem zweiten Rest R^5 für Alkandiyl (Alkylen) mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen.

- 5 R^6 steht bevorzugt für Hydroxy, Formyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy oder Alkylsulfonyloxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy substituiertes Aryloxy, Arylthio, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy, Arylsulfonyloxy, Arylalkoxy oder Arylalkylthio Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.
- 10
- 15 R^7 steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.
- 20
- 25 R^8 steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder
- 30 für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy substituiertes Aryl

oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

- 5 R⁹ steht bevorzugt für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkoxy, Alkylcarbonyloxy, Alkoxy carbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy oder Alkylsulfonyloxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch
- 10 Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Arylalkoxy, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy oder Arylsulfonyloxy mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.
- 15 R¹⁰ steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxy carbonyl oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen.
- 20 R¹¹ steht bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.
- 25 R¹² steht bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.
- 30

- R¹³** steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen.
- 5**
- A** steht besonders bevorzugt für eine Einfachbindung oder für Alkandiyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.
- R¹** steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch
- 10** Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexyl-
- 15** methyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl.
- 20**
- R²** steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-
- 25** Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i- oder s-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyl, Butinyl, Propinyloxy oder Butinyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder
- 30** Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor,

Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenylamino, Benzyl oder Phenylethyl.

5

R³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl.

10

15

20

25

R⁴ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylamino oder Diethylaminosulfonyl.

30

m

steht besonders bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3.

- 5 **R⁵** steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, oder gegebenenfalls auch - für den Fall, daß m für 2 steht - zusammen mit einem zweiten Rest R⁵ für Ethan-1,2-diyl (Dimethylen), Propan-1,3-diyl (Trimethylen) oder Butan-1,4-diyl (Tetramethylen).
- 10 **R⁶** steht besonders bevorzugt für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Acetyloxy, Propionyloxy, n- oder i-Butyroyloxy, Methoxycarbonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, n- oder i-Propoxycarbonyloxy, Methylaminocarbonyloxy, Ethylaminocarbonyloxy, n- oder i-Propylaminocarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy oder Butinyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenoxy, Phenylthio, Benzoyloxy, Benzoylmethoxy, Phenylsulfonyloxy, Phenylmethoxy, Phenylmethylthio oder Benzyl.
- 20
- 25 **R⁷** steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thio-carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxy-
- 30

carbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

- 5 **R⁸** steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch
Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl,
Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls
durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl,
Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor,
10 Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclo-
pentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentyl-
methyl oder Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro,
Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-
Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-
15 Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder
Benzyl.
- R⁹** steht besonders bevorzugt für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenen-
falls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy
substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy,
20 Acetyloxy, Propionyloxy, n- oder i-Butyroyloxy, Methoxycarbonyloxy,
Ethoxycarbonyloxy, n- oder i-Propoxycarbonyloxy, Methylaminocarbonyl-
oxy, Ethylaminocarbonyloxy, n- oder i-Propylaminocarbonyloxy, Methyl-
sulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, für jeweils gege-
25 benenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyloxy,
Butenyloxy, Propinyloxy oder Butinyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls
durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-,
i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-,
s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes
30 Phenylmethoxy, Benzoyloxy, Benzoylmethoxy oder Phenylsulfonyloxy.

- 5 **R¹⁰** steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thio-
carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano,
Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes
Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Acetyl, Propionyl, n-
oder i-Butyryl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy,
Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio,
Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio.
- 10 **R¹¹** steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch
Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl,
Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, oder für jeweils gegebenenfalls
durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclo-
propyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.
- 15 **R¹²** steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch
Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl,
Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, oder für jeweils gegebenenfalls
durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclo-
propyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.
- 20 **R¹³** steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Fluor, Chlor,
Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom,
Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s-
oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy,
25 Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio,
Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl,
Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder
i-Propylsulfonyl.

- A steht ganz besonders bevorzugt für eine Einfachbindung oder für Methylen (CH_2), Dimethylen (Ethan-1,2-diyl, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) oder Ethyliden (Ethan-1,1-diyl, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$).
- 5 R¹ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl oder Cyclopropylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.
- 10
- 15 R² steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino oder Diethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl oder Cyclopropylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenylamino oder Benzyl.
- 20
- 25 R³ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino,
- 30

n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylamino-sulfonyl oder Diethylaminosulfonyl.

5 **R⁴** steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, 10 n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylamino-sulfonyl oder Diethylaminosulfonyl.

m steht ganz besonders bevorzugt für die Zahlen 0, 1 oder 2.

15 **R⁵** steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, oder gegebenenfalls auch - für den Fall, daß m für 2 steht - zusammen mit einem zweiten Rest **R⁵** für Ethan-1,2-diyl (Dimethylen).

20 **R⁶** steht ganz besonders bevorzugt für Hydroxy.

25 **R⁷** steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl.

30 **R⁸** steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor

- 5 substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl oder Cyclopropylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.
- 10 **R⁹** steht ganz besonders bevorzugt für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Acetyloxy, Propionyloxy, Methoxycarbonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, Methylaminocarbonyloxy, Ethylaminocarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy oder Butinyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenylmethoxy, Benzoyloxy, Benzoylmethoxy oder Phenylsulfonyloxy.
- 15 **R¹⁰** steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Acetyl, Propionyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio.
- 20 **R¹¹** steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl.
- 25 **R¹²** steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n-
- 30

oder i-Propyl, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl.

5 R^{13} steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl.

10

R^3 steht am meisten bevorzugt für (2-)-Chlor oder (2)-Trifluormethyl.

R^4 steht am meisten bevorzugt für Wasserstoff, (4-)-Chlor oder (4)-Methylsulfonyl.

15

Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

20

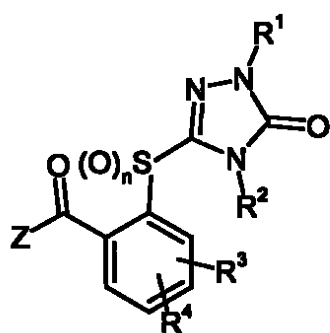
Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

25

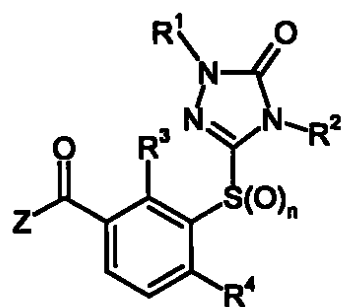
Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I-1) bis (I-6) seien ganz besonders hervorgehoben:

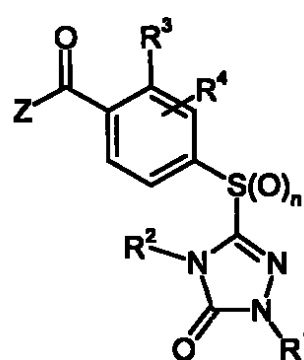
111
H3



(I-1)

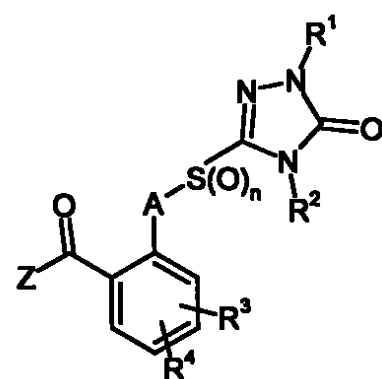


(I-2)

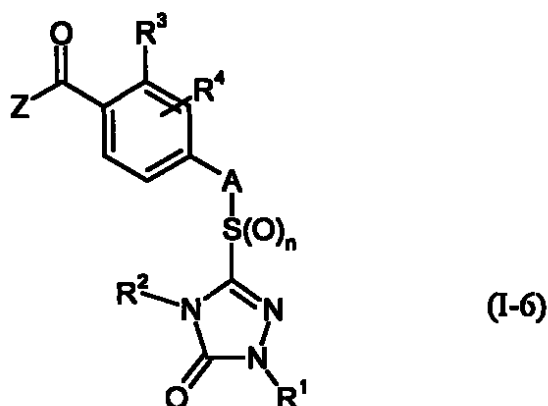
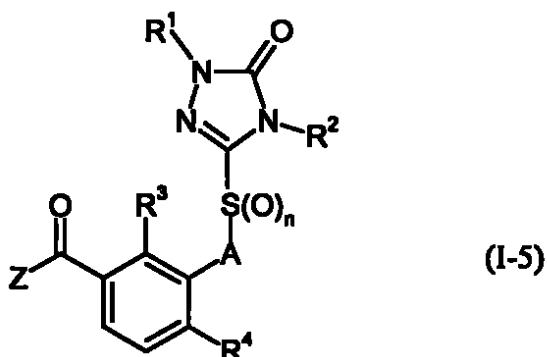


(I-3)

5



(I-4)



- 5 n , A , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und Z haben hierbei die oben als ganz besonders bevorzugt angegebenen Bedeutungen.

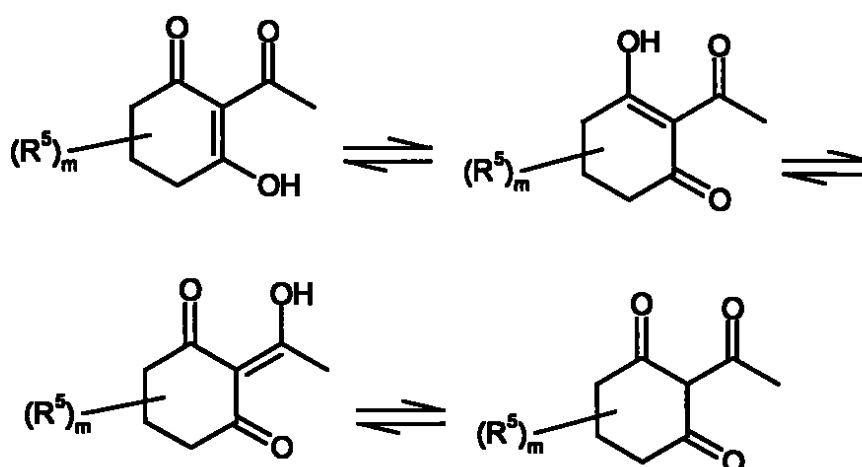
10 Insbesondere hervorzuheben sind die Verbindungen der Formeln (I-1) bis (I-6), bei denen Z für Z^1 steht und Z^1 die oben als ganz besonders bevorzugt angegebene Bedeutung hat.

15 Insbesondere hervorzuheben sind weiter die Verbindungen der Formeln (I-1) bis (I-6), bei denen Z für Z^2 steht und Z^2 die oben als ganz besonders bevorzugt angegebene Bedeutung hat.

Insbesondere hervorzuheben sind weiter die Verbindungen der Formeln (I-1) bis (I-6), bei denen Z für Z^3 steht und Z^3 die oben als ganz besonders bevorzugt angegebene Bedeutung hat.

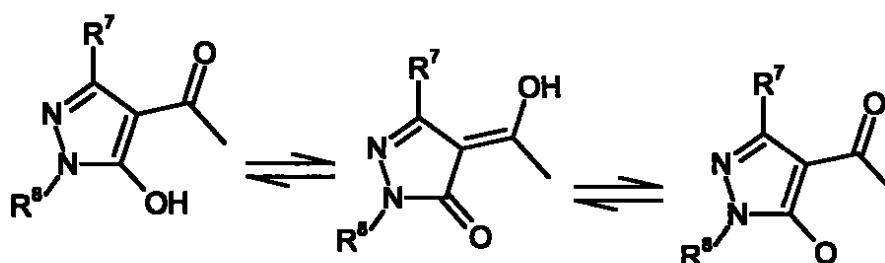
Die folgenden tautomeren Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kommen in Betracht:

5 Im Fall von $Z=Z^1$, wenn R^6 für Hydroxy steht:

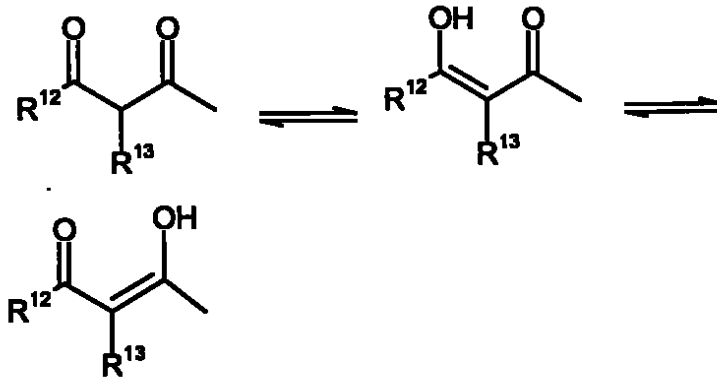


Im Fall von $Z=Z^2$, wenn R^9 für Hydroxy steht:

10



Im Fall von $Z=Z^4$:



Weitere tautomere Formen existieren in Abhängigkeit von den Substituenten und sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

5

Gegenstand der Erfindung sind gegebenenfalls vorzugsweise auch Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C₁-C₄-Alkyl-ammonium-, Di-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tetra-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-sulfonium-, C₅- oder C₆-Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C₁-C₂-alkyl)-benzyl-ammonium-Salze von Verbindungen der Formel (I), in welcher n, A, R¹, R², R³, R⁴ und Z die oben als bevorzugt angegebenen Bedeutungen haben.

15

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangs- oder Zwischenprodukte. Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen beliebig kombiniert werden.

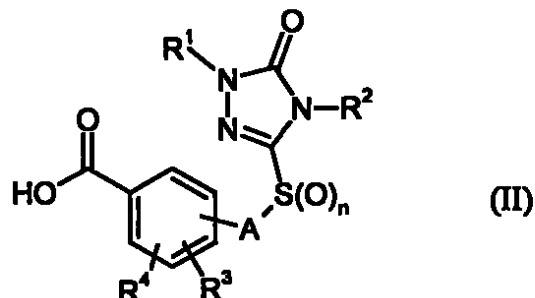
20

Die neuen substituierten Arylketone der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich durch starke und selektive herbizide Wirksamkeit aus.

Man erhält die neuen substituierten Arylketone der allgemeinen Formel (I), wenn man

25

(a) substituierte Benzoesäuren der allgemeinen Formel (II)



in welcher

5 n, A, R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben

- oder reaktionsfähige Derivate hiervon, wie z.B. entsprechende Säurehalogenide, Säurecyanide oder Ester -

10 mit Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



in welcher

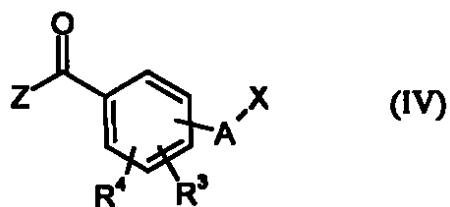
Z die oben angegebene Bedeutung hat,

15

gegebenenfalls in Gegenwart eines Dehydratisierungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

20 oder wenn man

(b) Halogenalkyl-arylketone der allgemeinen Formel (IV)

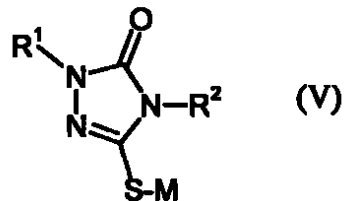


in welcher

A, R³, R⁴ und Z die oben angegebene Bedeutung haben und

5 X für Halogen steht,

mit Verbindungen der allgemeinen Formel (V)



in welcher

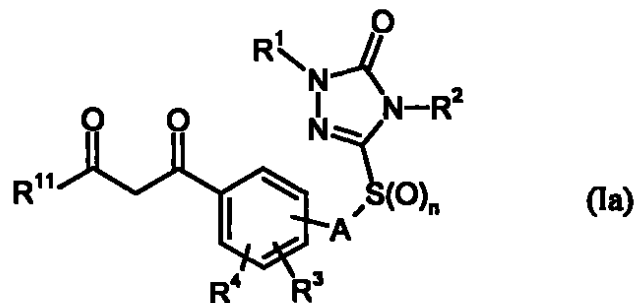
10

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und

M für Wasserstoff oder ein Metall-äquivalent steht,

15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,
oder wenn man

(c) Benzoylketone der allgemeinen Formel (Ia)



20

in welcher

n, A, R¹, R², R³, R⁴ und R¹¹ die oben angegebene Bedeutung haben,

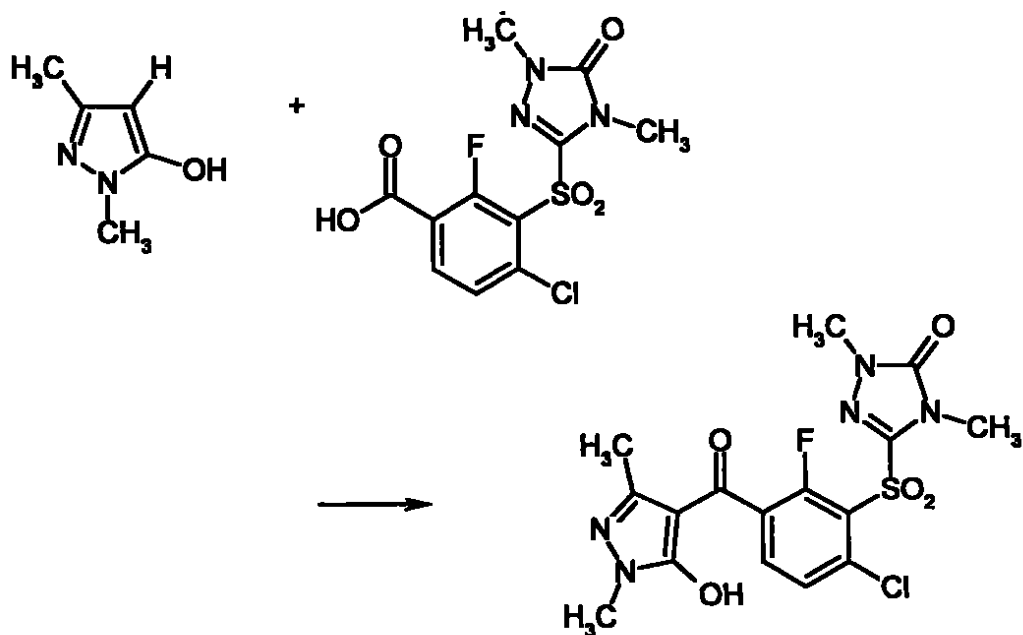
mit einem Orthoameisensäureester oder mit einem N,N-Dimethyl-formamid-acetal oder mit einem Cyanoameisensäureester oder mit Carbondisulfid (Schwefelkohlenstoff) und einem Alkylierungsmittel, und anschliessend mit Hydroxylamin oder einem Säureaddukt hiervon

gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel umgesetzt,

10 und gegebenenfalls im Anschluss an die Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b) oder (c) an den so erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) im Rahmen der Substituentendefinition auf übliche Weise Substitutions-, Oxidations- oder Reduktionsreaktionen durchführt und/oder die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) auf übliche Weise in salzartige Verbindungen überführt.

15

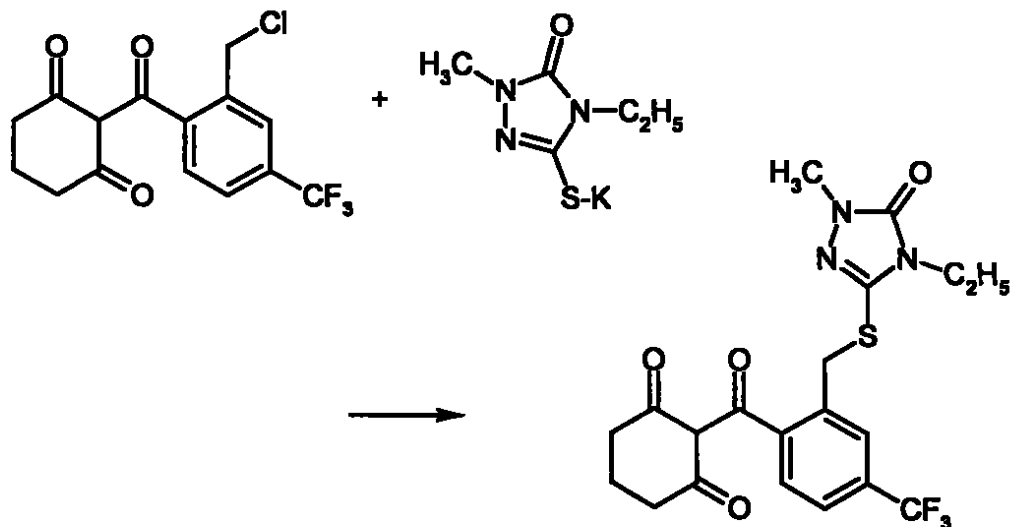
Verwendet man beispielsweise 4-Chlor-3-[(1,4-dimethyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfonyl]-2-fluor-benzoesäure und 1,3-Dimethyl-5-hydroxy-pyrazol als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



20

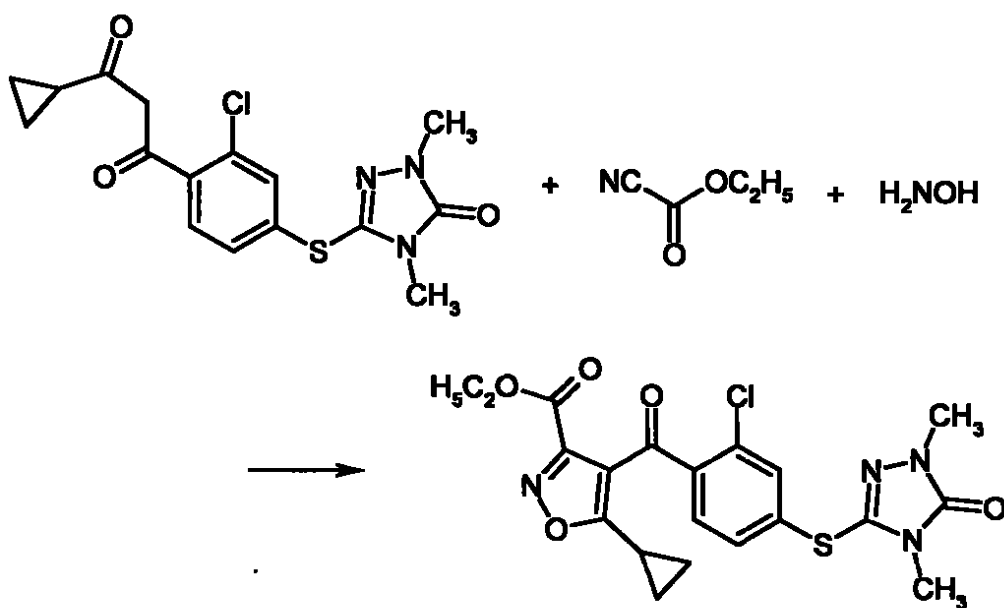
Verwendet man beispielsweise 2-(2-Chlormethyl-4-trifluormethyl-benzoyl)-1,3-cyclohexan-1,3-dion und 4-Ethyl-2-methyl-5-mercaptop-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

5



Verwendet man beispielsweise 1-[2-Chlor-4-[(4,5-dihydro-1,4-dimethyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanyl]-phenyl]-3-cyclopropyl-1,3-propandion, Cyanoameisensäure-ethylester und Hydroxylamin als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

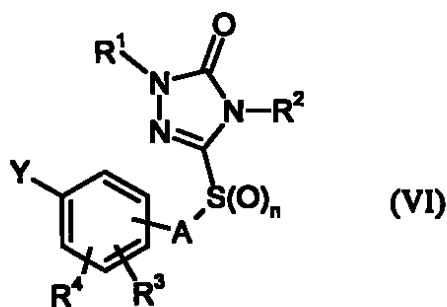
10



Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Benzoesäuren sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (II) haben n, A, R¹, R², R³ und R⁴ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben
5 im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt für n, A, R¹, R², R³ und R⁴ angegeben worden sind.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (II) sind bekannt und/oder können nach
10 an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. WO-A-96/35680).

Man erhält die substituierten Benzoesäuren der allgemeinen Formel (II), wenn man substituierte Benzoesäurederivate der allgemeinen Formel (VI)



15 in welcher

n, A, R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben und

Y für Cyano oder Alkoxycarbonyl (insbesondere Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl) steht,
20

mit Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart eines Hydrolysehilfsmittel, wie z.B. Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure oder Natronlauge, und gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, wie z.B. Dioxan, bei Temperaturen zwischen
25 50°C und 120°C umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die Vorprodukte der allgemeinen Formel (VI) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. WO-A-96/35680, Herstellungsbeispiele).

- 5 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Verbindungen sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (III) hat Z vorzugsweise diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt für Z angegeben
10 worden ist.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

15

- Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Halogenalkyl-arylketone sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (IV) haben A, R³, R⁴ und Z vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben
20 im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt für A, R³, R⁴ und Z angegeben worden sind; X steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere für Chlor oder Brom.

- 25 Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP-A-90369, EP-A-93488, EP-A-399732, EP-A-480641, EP-A-609798, EP-A-763524, DE-A-2126720, WO-A-93/03722, WO-A-97/38977, US-A-3978127, US-A-4837333).

- 30 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Verbindungen

sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (V) haben R^1 und R^2 vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt für R^1 und R^2 angegeben worden sind; M steht vorzugsweise für Wasserstoff oder für ein Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, Magnesium- oder Calcium-äquivalent, insbesondere für Wasserstoff, Natrium oder Kalium.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (V) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. J. Med. Chem. 35 (1992), 2573-2581; US-A-3767666).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Benzoylketone sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (Ia) haben n, A, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^{11} vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt für n, A, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^{11} angegeben worden sind.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (Ia) sind erfindungsgemäße, neue Verbindungen; sie können nach den erfindungsgemäßen Verfahren (a) oder (b) hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) zur Herstellung der neuen substituierten Arylketone der allgemeinen Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung eines Dehydratisierungsmittels durchgeführt. Es kommen hierbei die üblichen zur Bindung von Wasser geeigneten Chemikalien in Betracht.

Als Beispiele hierfür seien Dicyclohexylcarbodiimid und Carbonyl-bis-imidazol genannt.

Als besonders gut geeignetes Dehydratisierungsmittel sei Dicyclohexylcarbodiimid genannt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren (a) zur Herstellung der neuen substituierten Benzoylcyclohexandione der allgemeinen Formel (I) wird gegebenenfalls unter Verwendung eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittels durchgeführt.

- 10 Als Beispiele hierfür seien Natriumcyanid, Kaliumcyanid, Acetoncyanhydrin, 2-Cyano-2-(trimethylsilyloxy)-propan und Trimethylsilylcyanid genannt.

Als besonders gut geeignetes weiteres Reaktionshilfsmittel sei Trimethylsilylcyanid genannt.

- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren (a) zur Herstellung der neuen substituierten Benzoylcyclohexandione der allgemeinen Formel (I) wird gegebenenfalls unter Verwendung eines weiteren Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als weitere Reaktionshilfsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren kommen im allgemeinen basische organische Stickstoffverbindungen, wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, 20 Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-diisopropylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethyl-pyridin, 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 4-Dimethylamino-pyridin, N-Methyl-piperidin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]-octan (DABCO), 25 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), oder 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]-undec-7-en (DBU) in Betracht.

- 30 Das erfindungsgemäße Verfahren (c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) wird gegebenenfalls unter Verwendung von Orthoameisensäureestern oder N,N-Dimethyl-formamid-acetalen durchgeführt. Diese Verbindungen enthalten vorzugsweise Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl oder Ethyl.

Als Beispiele seien Orthoameisensäure-trimethylester, Orthoameisensäure-triethylester, N,N-Dimethyl-formamid-dimethylacetal und N,N-Dimethyl-formamid-diethylacetal genannt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren (c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) wird gegebenenfalls unter Verwendung von Cyanoameisensäureestern durchgeführt. Diese Verbindungen enthalten vorzugsweise Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl oder Ethyl. Als Beispiele seien Cyanoameisensäure-methylester und Cyanoameisensäureethylester genannt.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) wird gegebenenfalls unter Verwendung von (Carbondisulfid und) Alkylierungsmitteln durchgeführt. Diese Verbindungen enthalten vorzugsweise Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl oder Ethyl. Als Beispiele seien

15 Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Dimethylsulfat, Ethylchlorid, Ethylbromid, Ethyljodid und Diethylsulfat genannt.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) werden unter Verwendung von Hydroxylamin oder einem Säureaddukt hiervon durchgeführt. Als bevorzugtes Säureaddukt sei Hydroxylamin-Hydrochlorid genannt.

25

Die erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden vorzugsweise unter Verwendung eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als Reaktionshilfsmittel für die erfindungsgemäße Verfahren (b) und (c) kommen im allgemeinen die üblichen anorganischen oder organischen Basen oder Säureakzeptoren in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetall- -acetate, -amide, -carbonate, -hydrogencarbonate, -hydride, -hydroxide oder -alkanolate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Calcium-acetat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-amid, Natrium-, Kalium- oder Calcium-carbonat, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrogencarbonat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrid, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder

30

Calcium-hydroxid, Natrium- oder Kalium- -methanolat, -ethanolat, -n- oder -i-propanolat, -n-, -i-, -s- oder -t-butanolat; weiterhin auch basische organische Stickstoffverbindungen, wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-diisopropylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethyl-pyridin, 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 4-Dimethylaminopyridin, N-Methyl-piperidin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]-octan (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), oder 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]-undec-7-en (DBU).

10

Die erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b) und (c) kommen vor allem inerte organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-ke-ton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether.

15

20

25

30

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b) und (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 120°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b) und (c) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, die erfindungsgemäßen Verfahren unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - durchzuführen.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b) und (c) werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird im allgemeinen mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung wird nach üblichen Methoden durchgeführt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliantes, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.

5

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

10

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea.

15

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

20

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

25

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen Kulturen sowohl im Vorauf- als auch im Nachauf-Verfahren.

30

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum-erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische

Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfit-ablaugen und Methylcellulose.

5

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

10

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

15

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

20

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

25

Acetochlor, Acifluorfen(-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim(-sodium), Ametryne, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Benazolin(-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron(-methyl), Bentazon, Benzfendizone, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop(-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac(-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacil, Butoxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Car-

30

fentrazone(-ethyl), Chlomethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron(-ethyl),
Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinidon(-ethyl), Cinmethylin, Cinosulf-
uron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop(-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clo-
pyralid, Clopyrasulfuron(-methyl), Cloransulam(-methyl), Cumyluron, Cyanazine,
5 Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop(-butyl), 2,4-D, 2,4-
DB, 2,4-DP, Desmedipham, Diallylate, Dicamba, Diclofop(-methyl), Diclosulam, Di-
ethatyl(-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate,
Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphen-
amid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethal-
fluralin, Ethametsulfuron(-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Eto-
benzanid, Fenoxaprop(-P-ethyl), Fentrazamide, Flamprop(-isopropyl), Flamprop(-
isopropyl-L), Flamprop(-methyl), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop(-P-butyl),
Fluazolate, Flucarbazone(-sodium), Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac(-pentyl),
Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoro-
15 glycofen(-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurpysulfuron(-methyl, -sodium),
Flurenol(-butyl), Fluridone, Fluroxypyr(-meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Flu-
thiacet(-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Glufosinate(-ammonium), Glyphosate(-
isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop(-ethoxyethyl), Haloxyfop(-P-methyl),
Hexazinone, Imazamethabenz(-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic,
20 Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron(-methyl, -sodium),
Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Is-
oxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, MCPP, Mefenacet, Mesotrione,
Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron,
(alpha-)Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron(-methyl),
25 Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Nor-
flurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclo-
mefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pendralin, Pent-
oxazone, Pethoxamid, Phenmedipham, Picolinafen, Piperophos, Pretilachlor, Primi-
sulfuron(-methyl), Procarbazone(-sodium), Prometryn, Propachlor, Propanil, Propa-
30 quizafop, Propisochlor, Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen(-ethyl),
Pyrazolate, Pyrazosulfuron(-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Py-

5 ridate, Pyriminobac(-methyl), Pyriithiobac(-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quin-
oclamine, Quizalofop(-P-ethyl), Quizalofop(-P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim,
Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron(-methyl), Sulfosate,
Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxym, Terbuthylazine, Terbutryn,
Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron(-methyl), Thio-
bencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron(-methyl), Tri-
clopyp, Tridiphane, Trifluralin und Triflusulfuron, Tritosulfuron.

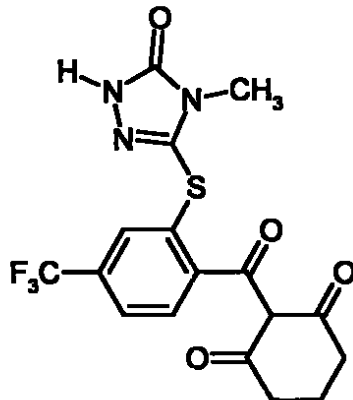
10 Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden,
Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzen-
nährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

15 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus
durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige
Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt
werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen,
Sprühen, Streuen.

20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen
der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden einge-
arbeitet werden.

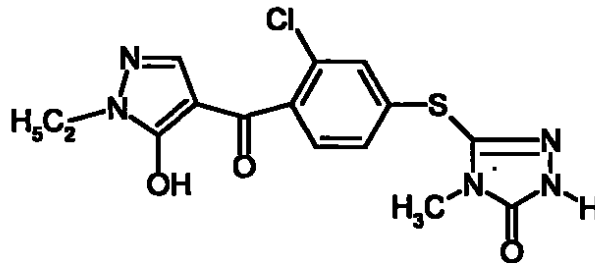
25 Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie
hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen
liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Boden-
fläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

30 Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus
den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:**Beispiel 1**

5 (Verfahren (a))

10 Eine Mischung aus 0,80 g (2,5 mMol) 2-[(4-Methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanyl]-4-trifluormethyl-benzoesäure, 0,28 g (2,5 mMol) 1,3-Cyclohexandion und 0,63 g (3,1 mMol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid wird 48 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Danach gibt man 0,7 ml (5 mMol) Triethylamin und einen Tropfen Trimethylsilylcyanid dazu und rührt die Mischung weitere 24 Stunden. Danach wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und der Rückstand mit 10%iger wässriger Natriumcarbonat-Lösung verrührt. Dann wird filtriert, das Filtrat
15 zweimal mit Diethylether gewaschen, mit 2N Salzsäure angesäuert und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 0,7 g (68% der Theorie) 2-[[4-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanyl]-4-trifluormethyl-benzoyl]-1,3-cyclohexandion als Öl (log P = 2,00).

Beispiel 2

(Verfahren (a))

- 5 Eine Mischung aus 1,45 g (5 mMol) 2-Chlor-4-[(4-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanyl]-benzoesäure, 0,70 g (6 mMol) 1-Ethyl-5-hydroxypyrazol, 1,3 g (6 mMol) Dicyclohexylcarbodiimid und 100 ml Methylenchlorid wird 16 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Anschliessend wird filtriert, das Filtrat mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt, der Rückstand in 50 ml Dioxan aufgenommen und mit 1,4 g (10 mMol) Kaliumcarbonat und 3 Tropfen Trimethylsilylcyanid 60 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Dann wird die Mischung in 150 ml Wasser aufgenommen und zweimal mit Methylenchlorid geschüttelt. Zur wässrigen Phase werden dann 100 ml Methylenchlorid gegeben und die Mischung wird unter Rühren mit Salzsäure angesäuert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, der Rückstand mit Diethylether digeriert und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

- 20 Man erhält 0,90 g (47 % der Theorie) 5-[3-Chlor-[4-(1-ethyl-5-hydroxy-1H-pyrazol-4-yl)-carbonyl]-phenylsulfanyl]-4-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 216°C.

- 25 Analog zu den Beispielen 1 und 2 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) hergestellt werden.

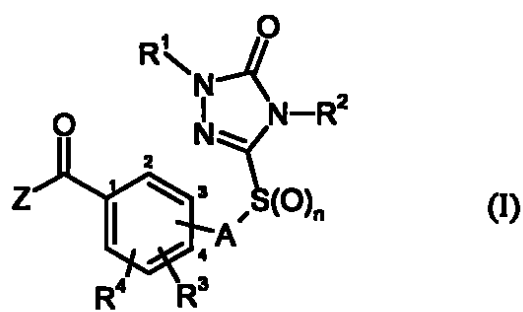
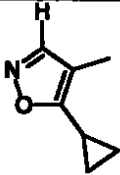
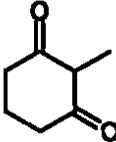
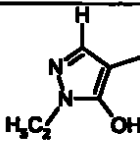
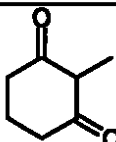
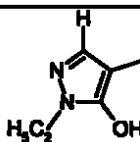
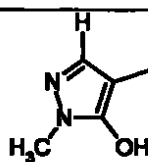
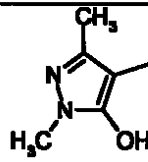
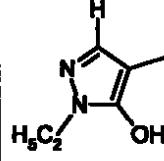
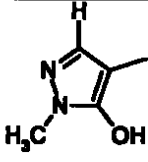
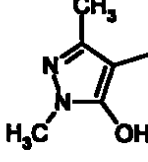
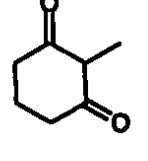
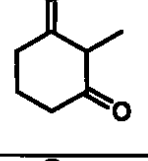
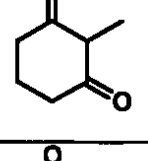
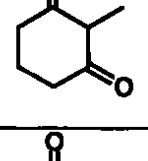
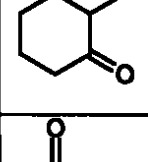
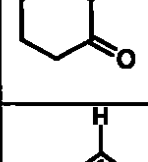
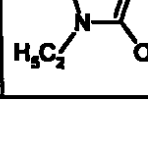
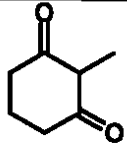
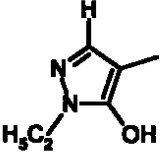
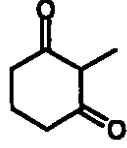
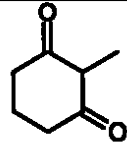
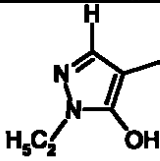
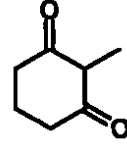
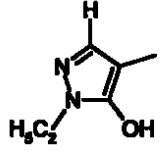
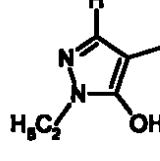
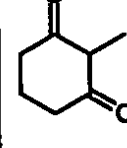
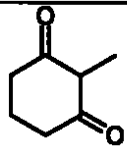
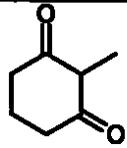
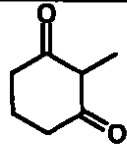
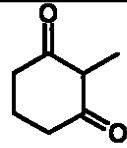
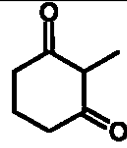
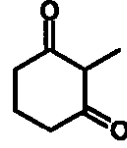
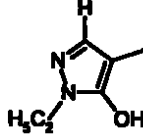
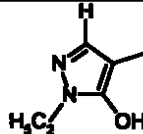
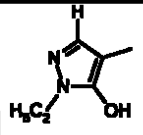
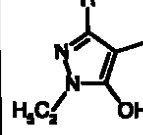


Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

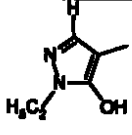
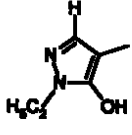
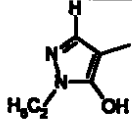
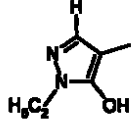
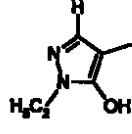
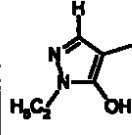
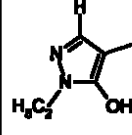
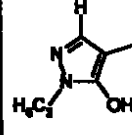
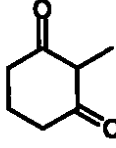
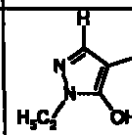
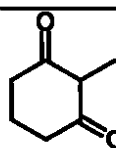
Bsp.- Nr.	n	(Position) A	R ¹	R ²	(Position) R ³	(Position) R ⁴	Z	Physikal. Daten
3	0	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		
4	0	(4) -	H	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 98°C
5	0	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 137°C
6	0	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,08 ^{a)}
7	2	(4) -	H	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 213°C
8	0	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 140°C
9	0	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 1,34 ^{a)}
10	2	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 164°C

Bsp.- Nr.	n	(Position) A	R ¹	R ²	(Position) R ³	(Position) R ⁴	Z	Physikal. Daten
11	2	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 187°C
12	2	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 225°C
13	2	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,09 ^{a)}
14	2	(4) -	H	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 1,88 ^{a)}
15	0	(2) -	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		
16	0	(2) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		
17	0	(2) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		
18	0	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		Fp.: 187°C
19	0	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,61 ^{a)}

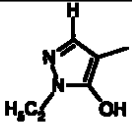
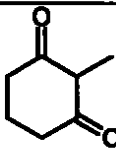
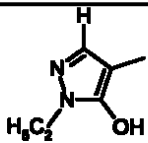
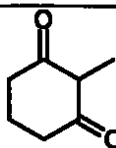
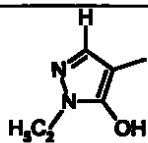
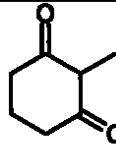
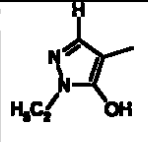
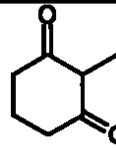
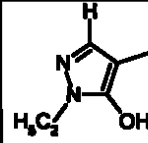
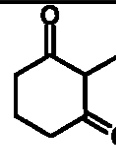
Bsp.- Nr.	n	(Position) A	R ¹	R ²	(Position) R ³	(Position) R ⁴	Z	Physikal. Daten
20	0	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 2,24 ^{a)}
21	0	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,82 ^{a)}
22	1	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,60 ^{a)}
23	2	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 2,09 ^{a)}
24	2	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,62 ^{a)}
25	2	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,87 ^{a)}
26	2	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,45 ^{a)}
27	1	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,42 ^{a)}
28	1	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,61 ^{a)}

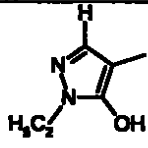
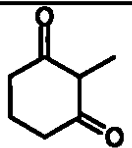
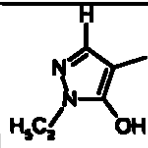
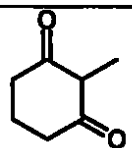
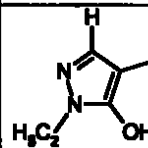
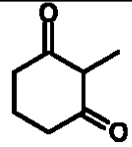
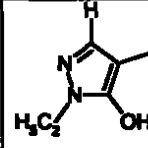
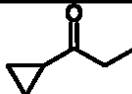
Bsp.- Nr.	n	(Position) A	R ¹	R ²	(Position) R ³	(Position) R ⁴	Z	Physikal. Daten
29	0	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
30	1	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
31	2	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
32	0	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
33	1	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
34	2	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
35	0	(3) CH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
36	1	(3) CH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
37	2	(3) CH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
38	0	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		

HVS

Bsp.- Nr.	n	(Position) A	R ¹	R ²	(Position) R ³	(Position) R ⁴	Z	Physikal. Daten
39	1	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
40	2	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
41	0	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
42	1	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
43	2	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
44	0	(3) CH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
45	1	(3) CH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
46	2	(3) CH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
47	0	(4) -	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	-		
48	0	(4) -	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	-		
49	0	(4) -	n-C ₃ H ₇	CH ₃	(2) Cl	-		

[Handwritten signature]

Bsp.- Nr.	n	(Position) A	R ¹	R ²	(Position) R ³	(Position) R ⁴	Z	Physikal. Daten
50	0	(4) -	n-C ₃ H ₇	CH ₃	(2) Cl	-		
51	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		
52	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		
53	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		
54	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		
55	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		
56	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		
57	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		
58	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		
59	0	(4) -	H		(2) Cl	-		

Bsp.- Nr.	n	(Position) A	R ¹	R ²	(Position) R ³	(Position) R ⁴	Z	Physikal. Daten
60	0	(4) -	H		(2) Cl	-		
61	0	(4) -	H	OC ₂ H ₅	(2) Cl	-		
62	0	(4) -	H	OC ₂ H ₅	(2) Cl	-		
63	0	(4) -	CH ₃		(2) Cl	-		
64	0	(4) -	CH ₃		(2) Cl	-		
65	0	(4) -	CH ₃	OC ₂ H ₅	(2) Cl	-		
66	0	(4) -	CH ₃	OC ₂ H ₅	(2) Cl	-		
67	0	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		

Die Bestimmung der in Tabelle 1 angegebenen logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

707

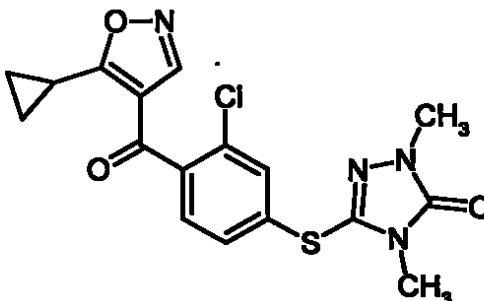
(a) Eluenten für die Bestimmung im sauren Bereich: 0,1 % wässrige Phosphorsäure, Acetonitril; linearer Gradient von 10% Acetonitril bis 90 % Acetonitril - entsprechende Messergebnisse sind in Tabelle 1 mit a) markiert.

- 5 (b) Eluenten für die Bestimmung im neutralen Bereich: 0,01-molare wässrige Phosphatpuffer-Lösung, Acetonitril; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril - entsprechende Messergebnisse sind in Tabelle 1 mit b) markiert.

10 Die Eichung erfolgte mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren logP-Werte bekannt sind (Bestimmung der logP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

15 Die lambda-max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima der chromatographischen Signale ermittelt.

Die oben in Tabelle 1 als Beispiel 3 aufgeführte Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:



20 (Verfahren (c))

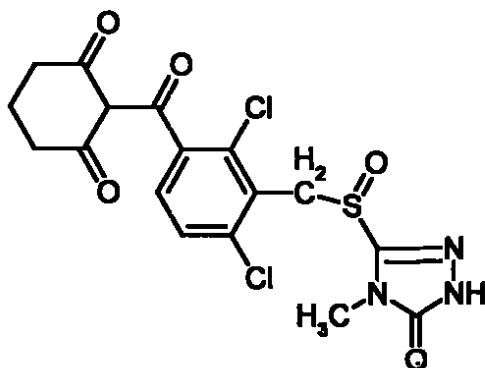
Eine Mischung aus 5,0 g (13,7 mMol) 1-[2-Chlor-4-[(4,5-dihydro-1,4-dimethyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanyl]-phenyl]-3-cyclopropyl-1,3-propandion (vgl. Beispiel 67), 1,5 g (17 mMol) N,N-Dimethyl-formamid-dimethylacetal und 50 ml Toluol wird 18 Stunden bei 90°C gerührt und anschliessend im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Der Rückstand wird in 50 ml Ethanol aufgenommen und mit 0,95 g

25

(13,7 mMol) Hydroxylamin-Hydrochlorid versetzt. Die Reaktionsmischung wird dann 2 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt und anschliessend im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Der Rückstand wird mit Wasser / Methylenchlorid geschüttelt, die organische Phase mit gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand durch Säulenchromatografie (Kieselgel, Cyclohexan / Essigsäureethylester, Vol.: 7:3) gereinigt.

Man erhält 0,13 g (2,5 % der Theorie) 5-[3-Chlor-4-[(5-cyclopropyl-isoxazol-4-yl)-carbonyl]-phenylsulfanyl]-2,4-dihydro-2,4-dimethyl-3H-1,2,4-triazol-3-on.

Die oben in Tabelle 1 als Beispiel 22 aufgeführte Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

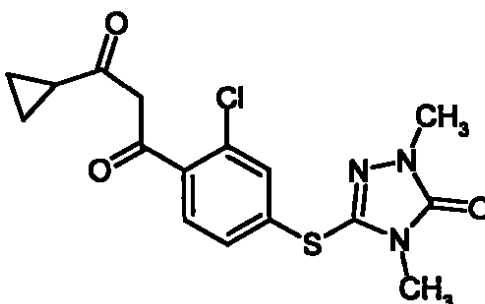


(Folgeumsetzung)

1,4 g (3 mMol) 2-[2,4-Dichlor-3-[(4-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanylmethyl]-benzoyl]-1,3-cyclohexandion (vgl Beispiel 18) werden in 100 ml Methylenchlorid vorgelegt und mit 0,35 g (7,5 mMol) Ameisensäure, 1,1 g wässrigem Hydrogenperoxid (30%ig, d.h. 9 mMol H₂O₂) sowie einer Spatelspitze Ammoniummolybdat versetzt. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt, anschliessend mit Wasser, dann mit 1N-Natronlauge, wieder mit Wasser und schliesslich mit gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 1,0 g (75 % der Theorie) 2-[2,4-Dichlor-3-[(4-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfinylmethyl]-benzoyl]-1,3-cyclohexandion.

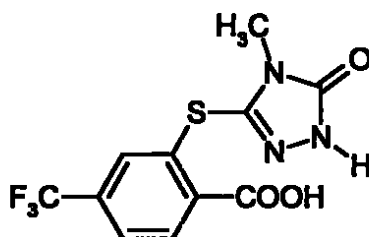
- 5 Die oben in Tabelle 1 als Beispiel 67 aufgeführte Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:



(Verfahren (a))

- 10 3,7 g (44 mMol) Cyclopropyl-methylketon werden in 80 ml Aceton vorgelegt und mit 1,32 g Natriumhydrid (75%ig, 44 mMol NaH) versetzt. Die Mischung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt und dann mit einer Suspension von 8,0 g (22 mMol) 2-Chlor-4-[(4,5-dihydro-1,4-dimethyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfonyl]-benzoesäure-(2,2-dimethyl-propylester) - vgl. Beispiel (II-4) - und 1 g Di-
- 15 benzo-18-krone-6 in 40 ml Aceton versetzt. Die Reaktionsmischung wird 60 Minuten unter Rückfluss erhitzt, nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit etwa der gleichen Volumenmenge gesättigter wässriger Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und dann mit Essigsäureethylester geschüttelt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel unter ver-
- 20 mindertem Druck sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 6,0 g (75 % der Theorie) 1-[2-Chlor-4-[(4,5-dihydro-1,4-dimethyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfonyl]-phenyl]-3-cyclopropyl-1,3-propandion.

Ausgangsstoffe der Formel (II):**Beispiel (II-1)**

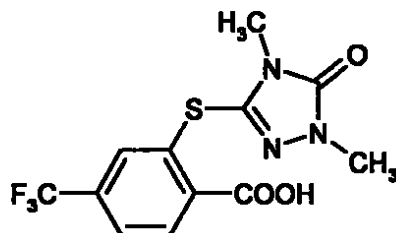
5

Eine Mischung aus 2,0 g (6,7 mMol) 2-[(4-Methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanyl]-4-trifluormethyl-benzonitril und 25 ml 48 %iger wässriger Bromwasserstoffsäure wird 5 Stunden auf 40°C erwärmt. Die gelbe Suspension wird mit 10 ml Wasser verdünnt und filtriert. Der Rückstand wird bei 50°C mit 40 ml gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung verrührt und vom ungelösten Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wird mit 2N-Salzsäure angesäuert, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

10

Man erhält 1,0 g (47 % der Theorie) 2-[(4-Methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanyl]-4-trifluormethyl-benzoesäure vom Schmelzpunkt 229°C.

15

Beispiel (II-2)

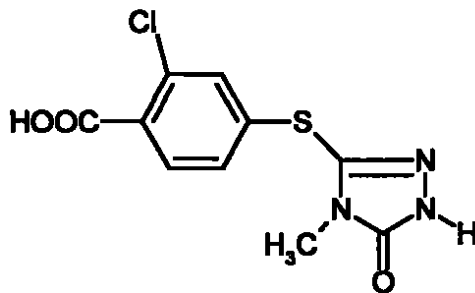
20

Eine Mischung aus 3,0 g (9,5 mMol) 2-[(1,4-Dimethyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanyl]-4-trifluormethyl-benzonitril und 30 ml 48 %iger wässriger Bromwasserstoffsäure werden 12 Stunden auf 95°C erwärmt. Die Suspension wird mit 20 ml Wasser verdünnt und filtriert. Der Rückstand wird bei 50°C mit 40 ml gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung verrührt und vom ungelösten

Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wird mit 2N-Salzsäure angesäuert, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

5 Man erhält 1,85 g (58 % der Theorie) 2-[(1,4-Dimethyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanyl]-4-trifluormethyl-benzoesäure vom Schmelzpunkt 211°C.

Beispiel (II-3)

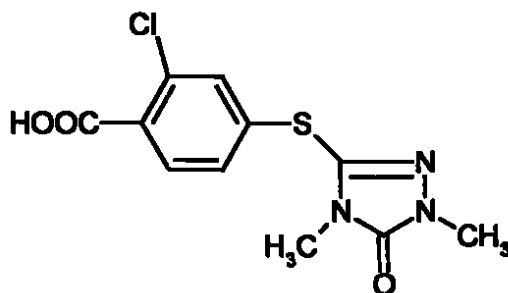


10 5,4 g (15 mMol) 2-Chlor-4-[(4,5-dihydro-4-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanyl]-benzoesäure-(2,2-dimethyl-propylester) werden in einer Mischung aus 50 ml Dioxan, 50 ml Wasser und 1,2 g (30 mMol) Natriumhydroxid 60 Minuten auf 80°C erhitzt. Dann wird mit 100 ml Wasser verdünnt und mit konz. Salzsäure auf pH=2 angesäuert und anschließend mit Methylenchlorid versetzt. Das hierbei
15 kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.



Man erhält 2,9 g (67 % der Theorie) 2-Chlor-4-[(4,5-dihydro-4-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanyl]-benzoesäure vom Schmelzpunkt 236°C.

20 Beispiel (II-4)



7,4 g (20 mMol) 2-Chlor-4-[(4,5-dihydro-1,4-dimethyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanyl]-benzoesäure-(2,2-dimethyl-propylester) werden in einer Mischung aus Dioxan, 50 ml Wasser und 1 g (25 mMol) Natriumhydroxid 60 Minuten unter Rühren auf 80°C erhitzt. Dann wird im Wasserstrahlvakuum auf etwas das halbe Volumen eingeeengt, mit 100 ml Wasser verdünnt und mit 10%iger Salzsäure angesäuert. Das hierbei kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 4,9 g (81 % der Theorie) 2-Chlor-4-[(4,5-dihydro-1,4-dimethyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanyl]-benzoesäure vom Schmelzpunkt 222°C.

Analog zu den Beispielen (II-1) bis (II-4) können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel (II) hergestellt werden.

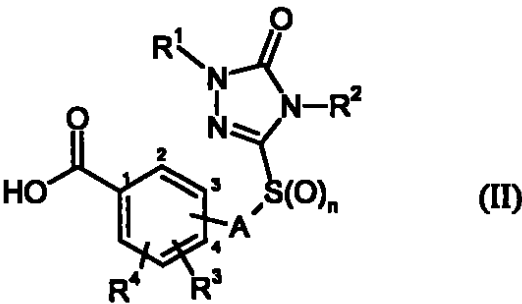
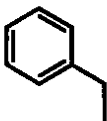
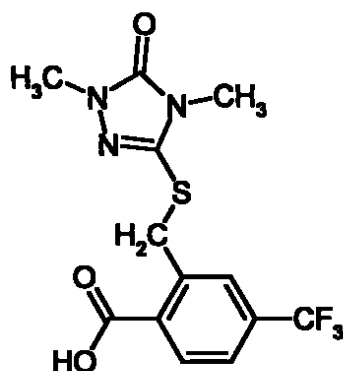


Tabelle 2: Beispiele für die Verbindungen der Formel (II)

Bsp.-Nr.	n	(Position) A	R ¹	R ²	(Position) R ³	(Position) R ⁴	Physikal. Daten
II-5	2	(4) -	H	CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 285°C
II-6	2	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 298°C
II-7	0	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl	Fp.: 227°C

Bsp.- Nr.	n	(Position) A	R ¹	R ²	(Position) R ³	(Position) R ⁴	Physikal. Daten
II-8	0	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl	Fp.: 203°C
II-9	0	(2) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-	logP = 1,94 ^{a)}
II-10	0	(4) -	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 168°C
II-11	0	(4) -	n-C ₃ H ₇	CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 172°C
II-12	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 160°C
II-13	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 153°C
II-14	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 172°C
II-15	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 177°C

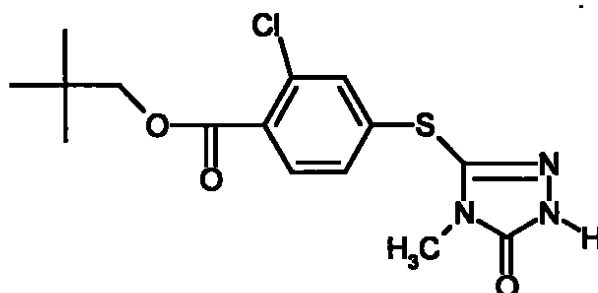
Die oben in Tabelle 2 als Beispiel (II-9) aufgeführte Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:



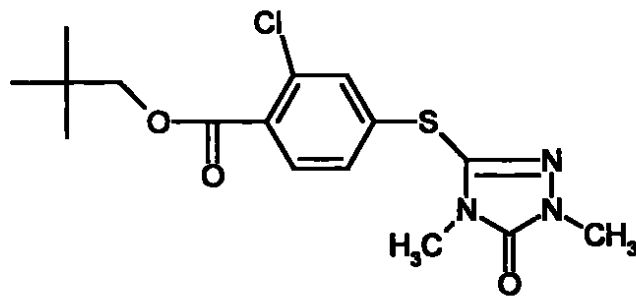
H9

11,5 g (31,9 mMol) 2-[(4,5-Dihydro-1,4-dimethyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanylmethyl]-4-trifluormethyl-benzoesäure-methylester werden in 200 ml Cyclohexan vorgelegt, mit 50 ml 2-Methoxy-ethanol und dann mit 1,8 g Kaliumhydroxid versetzt. Die Reaktionsmischung wird 2 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt und anschliessend auf 200 ml Wasser gegossen. Nach Schütteln mit 2N-Salzsäure wird das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 7,5 g (68 % der Theorie) 2-[(4,5-Dihydro-1,4-dimethyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanylmethyl]-4-trifluormethyl-benzoesäure.

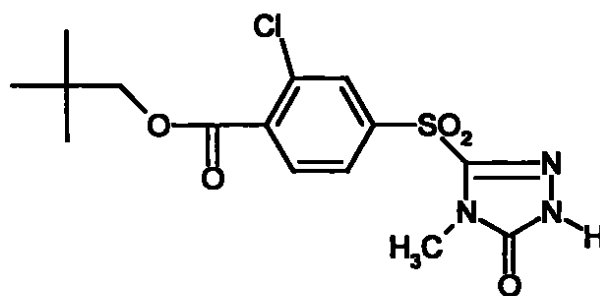
Vorprodukte der Formel (VI):**Beispiel (VI-1)**

- 5 48,4 g (0,20 Mol) 4-Amino-2-chlor-benzoesäure-neopentylester (vgl. DE-A-2 445 529) werden in 100 ml Wasser aufgenommen und unter Rühren tropfenweise mit 100 g konz. Salzsäure versetzt. Eine Lösung von 14,1 g (0,20 Mol) Natriumnitrit in 40 ml Wasser wird bei -5°C unter Rühren zu obiger Mischung tropfenweise gegeben. Die so erhaltene Lösung wird dann zu einer Mischung aus 26,2 g (0,20 Mol) 10 5-Mercapto-4-methyl-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-on, 8,0 g (0,20 Mol) Natriumhydroxid, 40,8 g (0,3 Mol) Natriumacetat-trihydrat, 2 g Kupfer-(II)-chlorid-dihydrat, 300 ml Wasser und 300 ml Methylenchlorid unter starkem Rühren schnell zuge-
15 tropft, wobei Temperaturanstieg bis etwa 30°C und Gasentwicklung zu beobachten sind. Nach 30 Minuten Rühren wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und der Rückstand aus Diisopropylether umkristallisiert.
- 20 Man erhält 26,7 g (37 % der Theorie) 2-Chlor-4-[(4,5-dihydro-4-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanyl]-benzoesäure-(2,2-dimethyl-propylester) vom Schmelzpunkt 138°C.

Beispiel (VI-2)

21,4 g (60 mMol) 2-Chlor-4-[(4,5-dihydro-4-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-
5 sulfanyl]-benzoesäure-(2,2-dimethyl-propylester) werden in 150 ml Aceton aufge-
nommen und mit 13,8 g (0,1 Mol) Kaliumcarbonat und 14,2 g (0,1 Mol) Iodmethan
16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dann wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt,
der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und mit 1N-Salzsäure schwach
sauer gestellt. Die organische Phase wird noch einmal mit Wasser und mit gesättigter
10 wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und
filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, der Rückstand mit
Petrolether digeriert und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

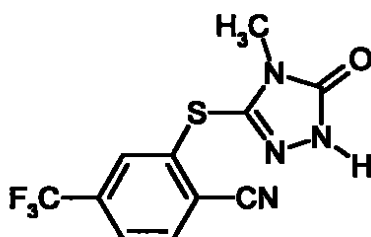
Man erhält 20,5 g (92 % der Theorie) 2-Chlor-4-[(4,5-dihydro-1,4-dimethyl-5-oxo-
15 1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanyl]-benzoesäure-(2,2-dimethyl-propylester) vom
Schmelzpunkt 101°C.

Beispiel (VI-3)

3,6 g (10 mMol) 2-Chlor-4-[(4,5-dihydro-4-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanyl]-benzoesäure-(2,2-dimethyl-propylester) werden in 150 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit 10 g 3-Chlor-perbenzoesäure versetzt. Nach 16 Stunden Rühren bei 20°C wird mit wässriger Natriumhydrogensulfit-Lösung, dann mit Wasser und schliesslich mit gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, der Rückstand mit Diethylether digeriert und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 3,3 g (85 % der Theorie) 2-Chlor-4-[(4,5-dihydro-4-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfonyl]-benzoesäure-(2,2-dimethyl-propylester) vom Schmelzpunkt 177°C.

Beispiel (VI-4)



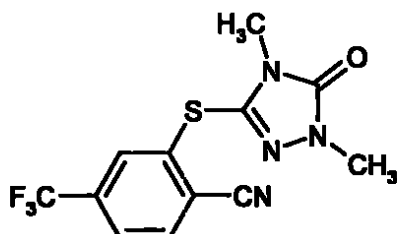
15

Zu einer Mischung aus 10 g (76 mMol) 4-Methyl-5-sulfanyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on und 22,5 g (163 mMol) Kaliumcarbonat in 100 ml Dimethylsulfoxid gibt man innerhalb von 2 Stunden 14 g (65 mMol) 2-Nitro-4-trifluormethyl-benzonitril. Nach 4-stündigem Rühren bei 50°C wird der grösste Teil des Lösungsmittels im Vakuum entfernt und der Rückstand auf Wasser ausgetragen. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, getrocknet und aus n-Propanol umkristallisiert.

20

Man erhält 6,5 g (33 % der Theorie) 2-[(4-Methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanyl]-4-trifluormethyl-benzonitril vom Schmelzpunkt 182°C (unter Zers.).

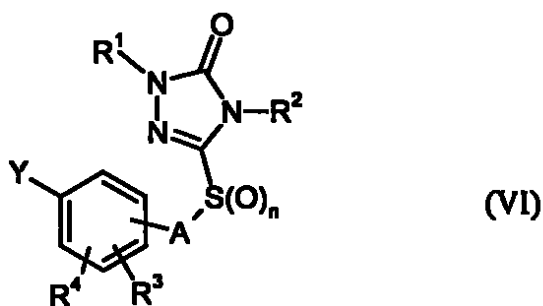
25

Beispiel (VI-5)

5 Zu einer Mischung aus 5,0 g (16,7 mMol) 2-[(4-Methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanyl]-4-trifluormethyl-benzonitril und 4,6 g (33,4 mMol) Kaliumcarbonat in 50 ml Acetonitril gibt man 2,5 g (17,6 mMol) Iodmethan und erwärmt die Reaktionsmischung 6 Stunden auf 50°C. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand in Wasser und Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Man erhält 5,1 g (97 % der Theorie) 2-[(1,4-Dimethyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-sulfanyl]-4-trifluormethyl-benzonitril vom Schmelzpunkt 113°C.

15 Analog zu den Beispielen (VI-1) bis (VI-5) können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) hergestellt werden.



159

Tabelle 3: Beispiele für die Verbindungen der Formel (VI)

Bsp.- Nr.	n	(Position) A	R ¹	R ²	(Position) R ³	(Position) R ⁴	Y	Physikal. Daten
VI-6	2	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 114°C
VI-7	0	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		Fp.: 111°C
VI-8	0	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 2,12 ^{a)}
VI-9	0	(4) -	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 3,80 ^{a)}
VI-10	0	(4) -	n-C ₃ H ₇	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 4,19 ^{a)}
VI-11	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 3,92 ^{a)}
VI-12	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 3,70 ^{a)}
VI-13	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 4,27 ^{a)}
VI-14	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 4,51 ^{a)}
VI-15	0	(2) -	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-	CN	Fp.: 113°C
VI-16		(2) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		logP = 2,48 ^{a)}

Anwendungsbeispiele:Beispiel A

Pre-emergence-Test

- 5 Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach 24 Stunden wird der Boden so mit der Wirkstoffzubereitung besprüht, daß die jeweils gewünschte Wirkstoffmenge pro Flächeneinheit ausgebracht wird. Die Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 Liter Wasser pro Hektar die jeweils gewünschte Wirkstoffmenge ausgebracht wird.

20 Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 % = totale Vernichtung

25 In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1 und 15 bei teilweise guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Baumwolle, Mais, Soja und Weizen, starke Wirkung gegen Unkräuter.

Beispiel B

Post-emergence-Test

- 5 **Lösungsmittel:** 5 Gewichtsteile Aceton
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 bis 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

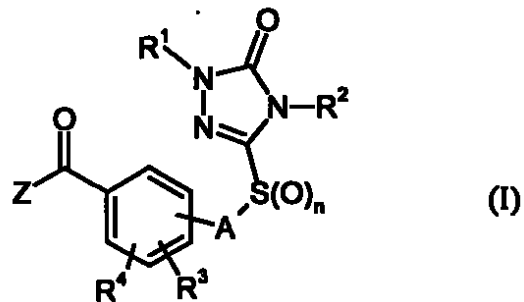
20 Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

25 In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1 und 15 bei guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Mais, starke Wirkung gegen Unkräuter.

Patentansprüche**1. Substituierte Arylketone der allgemeinen Formel (I)**

5

in welcher

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

A für eine Einfachbindung oder für Alkandiyl steht,

10

R¹ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl oder Arylalkyl steht,

15

R² für Wasserstoff, Amino, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyl, Alkinyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylamino oder Arylalkyl steht,

20

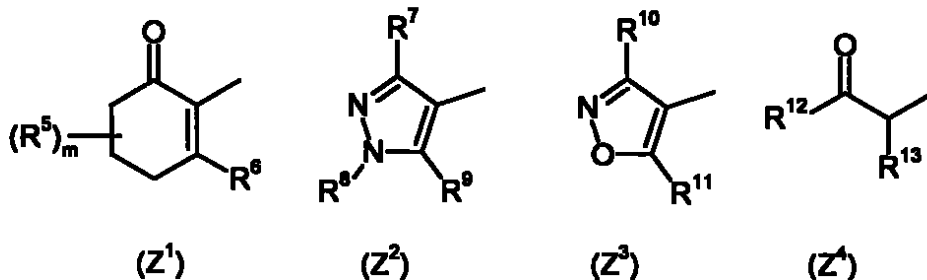
R³ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Dialkylaminosulfonyl steht,

25

R⁴ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkyl-

carbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Dialkylaminosulfonyl steht, und

5 Z für eine der nachstehenden Gruppierungen steht



wobei

m für die Zahlen 0 bis 6 steht,

10

R^5 für Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkylthio steht, oder - für den Fall, daß m für 2 steht - zusammen mit einem zweiten Rest R^5 für Alkandiyl (Alkylen) steht,

15

R^6 für Hydroxy, Formyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Aryloxy, Arylthio, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy, Arylsulfonyloxy, Arylalkoxy oder Arylalkylthio steht,

20

R^7 für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxycarbonyl oder Cycloalkyl steht,

- R⁸** für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl oder Arylalkyl steht,
- 5 **R⁹** für Hydroxy, Formyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, Alkylcarbonyloxy, Alkoxy carbonyloxy, Alkylamino carbonyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Arylalkoxy, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy oder Arylsulfonyloxy steht,
- 10 **R¹⁰** für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxy carbonyl oder Alkylthio steht,
- 15 **R¹¹** für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl steht,
- R¹²** für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl steht, und
- 20 **R¹³** für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxy carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl steht,
- 25 einschließlich aller möglichen tautomeren Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und der möglichen Salze der Verbindungen der allgemeinen Formel (I).
2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- 30 **A** für eine Einfachbindung oder für Alkandiyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

- 5 **R¹** für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,
- 15 **R²** für Wasserstoff, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl, Alkenyloxy, Alkynyl oder Alkynyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Aryl, Arylamino oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 25 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,
- 30 **R³** für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder

166

C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Di-alkylamino oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht, und

5

R⁴ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Di-alkylamino oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht.

10

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

15

m für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4 steht,

R⁵ für Halogen oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder gegebenenfalls auch - für den Fall, daß m für 2 steht - zusammen mit einem zweiten Rest R⁵ für Alkandiyl (Alkylen) mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

20

R⁶ für Hydroxy, Formyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylcarbonyloxy, Alkoxy-carbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy oder Alkylsulfonyloxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Aryloxy, Arylthio, Arylcarbonyloxy,

25

30

Arylcarbonylalkoxy, Arylsulfonyloxy, Arylalkoxy oder Arylalkylthio Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

- 5 **R⁷** für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- 10
- R⁸** für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,
- 15
- 20
- R⁹** für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkoxy, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy oder Alkylsulfonyloxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyloxy oder Alkynyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-
- 25
- 30

5

Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Arylalkoxy, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy oder Arylsulfonyloxy mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

10

R¹⁰ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,

15

R¹¹ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

20

R¹² für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, und

25

R¹³ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht.

30

4. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- A für eine Einfachbindung oder für Alkandiyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,
- 5 R¹ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, 10 Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl steht, 15
- 20 R² für Wasserstoff, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i- oder s-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyl, Butinyl, Propinyloxy oder Butinyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes 25 Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-
- 30

Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenylamino, Benzyl oder Phenylethyl steht,

5 R³ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl steht, und

10

15

20 R⁴ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylamino oder Diethylaminosulfonyl steht.

25

30 5. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß

- m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,
- 5 R^5 für Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, oder gegebenenfalls auch - für den Fall, daß m für 2 steht - zusammen mit einem zweiten Rest R^5 für Ethan-1,2-diyl (Dimethylen), Propan-1,3-diyl (Trimethylen) oder Butan-1,4-diyl (Tetramethylen) steht,
- 10 R^6 für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Acetyloxy, Propionyloxy, n- oder i-Butyroyloxy, Methoxycarbonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, n- oder i-Propoxycarbonyloxy, Methylaminocarbonyloxy, Ethylaminocarbonyloxy, n- oder i-Propylaminocarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy oder Butinyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Tri-
- 20 fluormethoxy substituiertes Phenoxy, Phenylthio, Benzoyloxy, Benzoylmethoxy, Phenylsulfonyloxy, Phenylmethoxy, Phenylmethylthio oder Benzyl steht,
- 25 R^7 für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s-
- 30

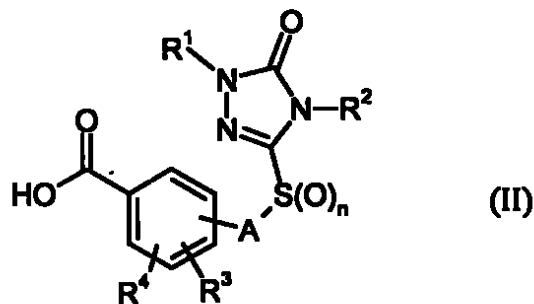
- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,
- 5
- 10 R^8 für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- 15
- 20
- 25 R^9 für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Acetyloxy, Propionyloxy, n- oder i-Butyroyloxy, Methoxycarbonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, n- oder i-Propoxycarbonyloxy, Methylaminocarbonyloxy, Ethylaminocarbonyloxy, n- oder i-Propylaminocarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy oder
- 30

- 5 Butinyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenylmethoxy, Benzoyloxy, Benzoylmethoxy oder Phenylsulfonyloxy steht,
- 10 R¹⁰ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio steht,
- 15
- 20 R¹¹ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,
- 25
- R¹² für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht, und
- 30 R¹³ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-

5 Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl steht.

6. Verfahren zum Herstellen von Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man

10 (a) substituierte Benzoesäuren der allgemeinen Formel (II)



in welcher

15 n, A, R¹, R², R³ und R⁴ die in einem der Ansprüche 1, 2 und 4 angegebene Bedeutung haben

oder reaktionsfähige Derivate hiervon

mit Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

20 $Z-H$ (III)

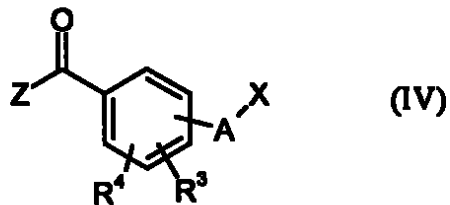
in welcher

Z die in einem der Ansprüche 1, 3 und 5 angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Dehydratisierungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

5 oder daß man

(b) Halogenalkyl-arylketone der allgemeinen Formel (IV)



in welcher

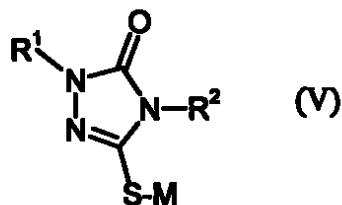
10

A, R³, R⁴ und Z die in einem der Ansprüche 1 bis 5 angegebene Bedeutung haben und

X für Halogen steht,

15

mit Verbindungen der allgemeinen Formel (V)



in welcher

20

R¹ und R² die in einem der Ansprüche 1, 2 und 4 angegebene Bedeutung haben und

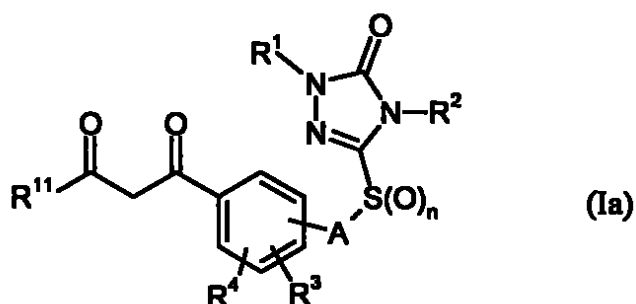
M für Wasserstoff oder ein Metall-äquivalent steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder daß man

5

(c) Benzoylketone der allgemeinen Formel (Ia)



in welcher

10

n , A , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^{11} die in einem der Ansprüche 1 bis 5 angegebene Bedeutung haben,

mit einem Orthoameisensäureester oder mit einem N,N-Dimethyl-formamid-acetal oder mit einem Cyanoameisensäureester oder mit Carbondisulfid (Schwefelkohlenstoff) und einem Alkylierungsmittel, und anschliessend mit Hydroxylamin oder einem Säureaddukt hiervon

15

gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel umgesetzt,

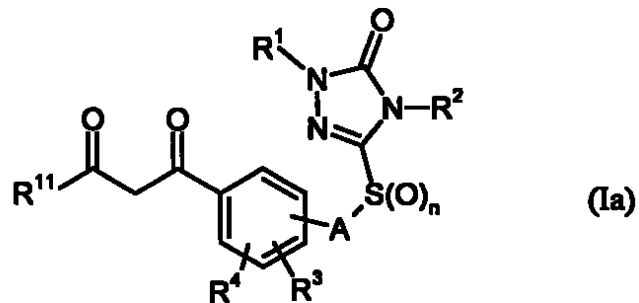
20

und gegebenenfalls im Anschluss an die Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b) oder (c) an den so erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) im Rahmen der Substituentendefinition auf übliche Weise Substitutions-, Oxidations- oder Reduktionsreaktionen durchführt

25

und/oder die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) auf übliche Weise in salzartige Verbindungen überführt.

7. Benzoylketone der allgemeinen Formel (Ia)



5

in welcher

n, A, R¹, R², R³, R⁴ und R¹¹ die in einem der Ansprüche 1 bis 5 angegebene Bedeutung haben.

10

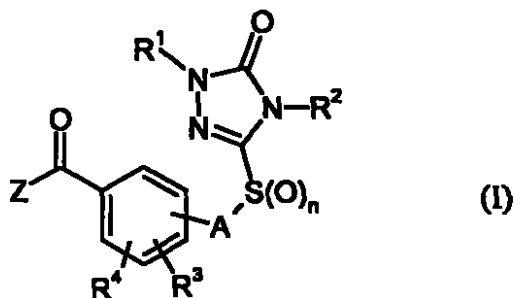
8. Verwendung von mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Bekämpfen von unerwünschten Pflanzen.

9. Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 und üblichen Streckmitteln.

15

Substituierte ArylketoneZusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue substituierte Arylketone der allgemeinen Formel (I)



in welcher

n, A, R¹, R², R³, R⁴ und Z die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben,

Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

A3
129

TRADUCCION: Se traduce la carátula, la descripción y las reivindicaciones anexas a una copia de la solicitud de patente Alemana No. 199 46 853.2 escrita en Alemán, para el invento denominado: **ARILCETONAS SUBSTITUIDAS.**

REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA

(emblema)

CERTIFICADO DE PRIORIDAD REFERENTE A LA PRESENTACION DE UNA SOLICITUD DE PATENTE

Expediente No. : 199 46 853.2

Fecha de presentación : 30 DE SEPTIEMBRE DE 1999

Nombre del Solicitante : BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Leverkusen/Alemania

Título del Invento : ARILCETONAS SUBSTITUIDAS

Clasificación : C 07D, A01N

Las piezas anexas son una reproducción fiel y exacta de la documentación original de esta solicitud.

Munich, el día 29 de Junio de 2000.

OFICINA ALEMANA DE PATENTES Y MARCA

El Presidente

Por Delegación

((firma ilegible))

Im Auftrag

Cinta tricolor y Sello de Oblea

-2-

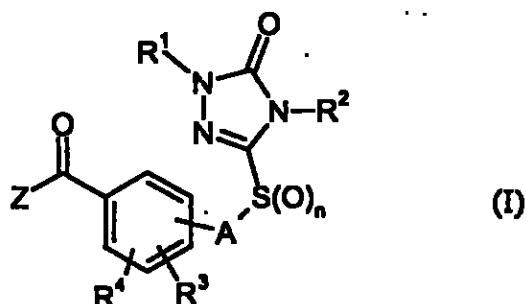
ARILCETONAS SUBSTITUIDAS.

La invención se refiere a nuevas arilcetonas substituidas, a procedimientos para su obtención y a su empleo como herbicidas.

Se sabe ya que determinadas arilcetonas substituidas presentan propiedades herbicidas (véanse las EP-A-090262, EP-A-135191, EP-A-186118, EP-A-186119, EP-A-186120, EP-A-319075, EP-A-352543, EP-A-418175, EP-A-487357, EP-A-527036, EP-A-527037, EP-A-560483, EP-A-609797, EP-A-609798, EP-A-625505, EP-A-625508, EP-A-636622, US-A-5804532, US-A-5834402, US-A-5846906, US-A-5863865, WO-A-96/26192, WO-A-96/26193, WO-A-96/26200, WO-A-96/26206, WO-A-97/27187, WO-A-97/35850, WO-A-97/41105, WO-A-97/41116, WO-A-97/41117, WO-A-97/41118, WO-A-97/43270, WO-A-97/46530, WO-A-98/28981, WO-A-98/31681, WO-A-98/31682, WO-A-99/03856, WO-A-99/07688). Sin embargo el efecto de estos compuestos no es satisfactorio desde todos los puntos de vista.

Se han encontrado ahora nuevas arilcetonas substituidas de la fórmula general

(I)



en la que

n significa los números 0, 1 o 2,

A significa un enlace sencillo o significa alcanodiilo,

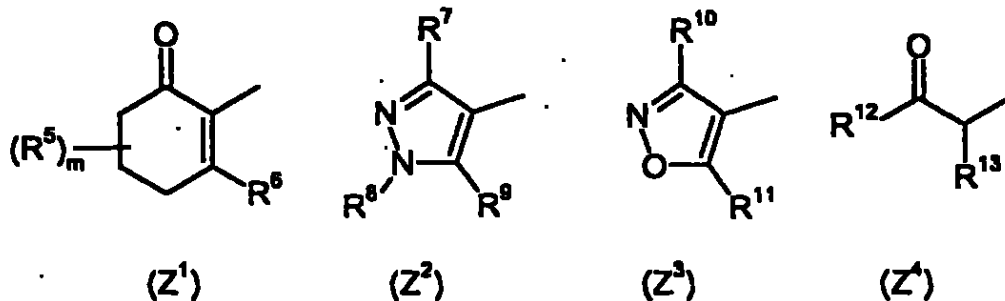
R^1 significa hidrógeno o significa alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo o arilalquilo substituidos respectivamente en caso dado,

R^2 significa hidrógeno, amino, o significa alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquenilo, alqueniloxi, alquinilo, alquiniloxi, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, arilamino o arilalquilo substituidos respectivamente en caso dado,

R^3 significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxicarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino o dialquilaminosul-fonilo substituidos respectivamente en caso dado,

R^4 significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxicarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino o dialquilaminosul-fonilo substituidos respectivamente en caso dado, y

Z significa uno de los agrupamientos siguientes



donde

m significa los números 0 hasta 6,

R^5 significa halógeno o significa alquilo o alquiltio substituidos respectivamente en caso dado, o -en el caso en que m signifique 2- significa, junto con un segundo resto R^5 , alcanodiilo (alquileno),

176
172

- R⁶ significa hidroxilo, formiloxi, o significa alcoxi, alquiltio, alquilcarboniloxi, alcoxycarboniloxi, alquilaminocarboniloxi, alquilsulfoniloxi, alquenciloxi, alquinioloxi, ariloxi, ariltio, arilcarboniloxi, arilcarbonilalcoxi, arilsulfoniloxi, arilalcoxi o arilalquiltio substituidos respectivamente en caso dado,
- R⁷ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alcoxycarbonilo o cicloalquilo substituidos respectivamente en caso dado,
- R⁸ significa hidrógeno o significa alquilo, alquencilo, alquiniol, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, o arilalquilo substituidos respectivamente en caso dado,
- R⁹ significa hidroxilo, formiloxi, o significa alcoxi, alquilcarboniloxi, alcoxycarboniloxi, alquilaminocarboniloxi, alquilsulfoniloxi, alquenciloxi, alquinioloxi, arilalcoxi, arilcarboniloxi, arilcarbonilalcoxi o arilsulfoniloxi substituidos respectivamente en caso dado,
- R¹⁰ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxycarbonilo o alquiltio substituidos respectivamente en caso dado,
- R¹¹ significa hidrógeno o significa alquilo o cicloalquilo substituidos respectivamente en caso dado,
- R¹² significa hidrógeno o significa alquilo o cicloalquilo substituidos respectivamente en caso dado, y
- R¹³ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alcoxi, alcoxycarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo o alquilsulfonilo substituidos respectivamente en caso dado,
- con inclusión de todas las posibles formas tautómeras de los compuestos de la fórmula general (I) y de las sales posibles de los compuestos de la fórmula general (I)-.

177
183

En las definiciones las cadenas hidrocarbonadas, tales como alquilo o alcanodiilo —incluso en combinación con heteroátomos, como en alcoxi— son respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada.

Los substituyentes preferentes o bien los intervalos preferentes de los restos existentes en las fórmulas anteriormente indicadas y que se indicarán a continuación, se definen seguidamente.

Preferentemente,

A significa un enlace sencillo o significa alcanodiilo con 1 a 6 átomos de carbono.

Preferentemente,

R¹ significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alquenilo o alquinilo con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, significa cicloalquilo o cicloalquilalquilo con respectivamente 3 a 6 átomos de carbono en el grupo cicloalquilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o significa arilo o arilalquilo con respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en los grupos arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

R² significa hidrógeno, amino, significa alquilo, alcoxi, alquilamino, o dialquilamino con, respectivamente, 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4

átomos de carbono, significa alquenilo, alqueniloxi, alquinilo o alquiniloxi con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, significa cicloalquilo o cicloalquilalquilo con respectivamente 3 a 6 átomos de carbono en el grupo cicloalquilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o significa arilo, arilamino o arilalquilo con respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en el grupo arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

R³ significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxycarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino, o dialquilaminosul-fonilo con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

R⁴ significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxycarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino o dialquilaminosulfonilo con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

-7-

Preferentemente,

m significa los números 0, 1, 2, 3 o 4.

Preferentemente,

R^5 significa halógeno o significa alquilo o alquiltio con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o en caso dado -significa también, cuando m signifique 2- junto con un segundo resto R^5 , alcanodiilo (alquilen) con 2 a 6 átomos de carbono.

Preferentemente,

R^6 significa hidroxí, formiloxi o significa alcoxi, alquiltio, alquilcarboniloxi, alcoxi-carboniloxi, alquilaminocarboniloxi o alquilsulfoniloxi con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alquéniloxi o alquíniloxi con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, o significa ariloxi, ariltio, arilcarboniloxi, arilcarbonilalcoxi, arilsulfoniloxi, arilalcoxi o arilalquiltio con respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en el grupo arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

R^7 significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, significa alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo o alcóxicarbonilo con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

R⁸ significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alquenilo o alquinilo con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, significa cicloalquilo o cicloalquilalquilo con respectivamente 3 a 6 átomos de carbono en el grupo cicloalquilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o significa arilo o arilalquilo con respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en el grupo arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

R⁹ significa hidroxi, formiloxi, significa alcoxi, alquilcarboniloxi, alcoxycarboniloxi, alquilaminocarboniloxi o alquilsulfoniloxi con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alqueniloxi o alquiniloxi con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, o significa arilalcoxi, arilcarboniloxi, arilcarbonilalcoxi o arilsulfoniloxi con respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en el grupo arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de

-9-

carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógeno-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

R¹⁰ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxicarbonilo o alquiltio con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

R¹¹ significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

R¹² significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente,

R¹³ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alcoxi, alcoxicarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo o alquilsulfonilo con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

De forma especialmente preferente,

A significa un enlace sencillo o significa alcanodiilo con 1 a 4 átomos de carbono.

De forma especialmente preferente,

R¹ significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propinilo o butinilo substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropilmetilo, ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo o ciclohexilmetilo substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metilo o por etilo, o significa fenilo, bencilo o feniletilo substituídos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluórmtilo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-, s- o t-butoxi, por difluórmtoxi o por trifluórmtoxi.

De forma especialmente preferente,

R² significa hidrógeno, amino, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, o s-butilamino, dimetilamino o dietilamino substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propeniloxi, buteniloxi, propinilo, butinilo, propiniloxi o butiniloxi substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropilmetilo, ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo o ciclohexilmetilo substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metilo o por etilo, o significa fenilo, fenilamino, bencilo o feniletilo substituídos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluórmtilo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-, s- o t-butoxi,

por difluórmoxi o por trifluórmoxi.

De forma especialmente preferente,

R^3 significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, acetilo, propionilo, n- o i-butirola, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n- o i-propoxicarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino, dietilamino, dimetilaminosulfonilo o dietilaminosulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi.

De forma especialmente preferente,

R^4 significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, acetilo, propionilo, n- o i-butirola, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n- o i-propoxicarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino, dietilamino, dimetilamino o dietilaminosulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi.

De forma especialmente preferente,

m significa los números 0, 1, 2 o 3.

De forma especialmente preferente,

R^5 significa flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio substituidos

respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, o en caso dado también —cuando m signifique 2- significa junto con un segundo resto R^5 , etano-1-2-diilo (dimetileno), propano-1,3-diilo (trimetileno) o butano-1,4-diilo (tetrametileno).

De forma especialmente preferente,

R^6 significa hidroxilo, formiloxi, significa metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, acetiloxi, propioniloxi, n- o i-butiroliloxi, metoxycarboniloxi, etoxycarboniloxi, n- o i-propoxycarboniloxi, metilaminocarboniloxi, etilaminocarboniloxi, n- o i-propilaminocarboniloxi, metilsulfoniloxi, etilsulfoniloxi, n- o i-propilsulfoniloxi substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, significa propeniloxi, buteniloxi, propiniloxi o butiniloxi substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, o significa fenoxi, feniltio, benciloxi, bencilmetoxi, fenilsulfoniloxi, fenilmetoxi, fenilmetiltio o bencilo substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluórmétilo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-, s- o t-butoxi, por difluórmétoxi o por trifluórmétoxi.

De forma especialmente preferente,

R^7 significa hidrógeno, ciano, carbamilo, tiocarbamilo, flúor, cloro, bromo, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo, metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, n- o i-propoxycarbonilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por metoxi o por etoxi o significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo substitui-

J91

-13-

dos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo o por etilo.

De forma especialmente preferente,

R⁸ significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propinilo o butinilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropilmetilo, ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo o ciclohexilmetilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo o por etilo, o significa fenilo o bencilo substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluórmtilo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-, s- o t-butoxi, por difluórmtilo o por trifluórmtilo.

De forma especialmente preferente,

R⁹ significa hidroxi, formiloxi, significa metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, acetiloxi, propioniloxi, n- o i-butiroliloxi, metoxicarboniloxi, etoxicarboniloxi, n- o i-propoxicarboniloxi, metilaminocarboniloxi, etilaminocarboniloxi, n- o i-propilaminocarboniloxi, metilsulfoniloxi, etilsulfoniloxi, n- o i-propilsulfoniloxi substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, significa propeniloxi, buteniloxi, propiniloxi o butiniloxi substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, o significa fenilmetoxi, benciloxi, benzoilmetoxi, o fenilsulfoniloxi substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluórmtilo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-,

s- o t-butoxi, por difluórmetoxi o por trifluórmetoxi.

De forma especialmente preferente,

R¹⁰ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, acetilo, propionilo, n- o i-buti-roilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n- o i-propoxicarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi.

De forma especialmente preferente,

R¹¹ significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi o por etoxi, o significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo o por etilo.

De forma especialmente preferente,

R¹² significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi o por etoxi o significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo o por etilo.

De forma especialmente preferente,

R¹³ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n- o i-propoxicarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propil-sulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo substituidos respecti-

vamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi o por etoxi.

De forma muy especialmente preferente,

A significa un enlace sencillo o significa metileno (CH_2), dimetileno (etano-1,2-diilo, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) o etilideno (etano-1,1-diilo, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$).

De forma muy especialmente preferente,

R^1 significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propinilo o butinilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor o por cloro, significa ciclopropilo o ciclopropilmetilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro o por metilo, o significa fenilo o bencilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por trifluórmtilo, por metoxi, por difluórmtilo o por trifluórmtilo.

De forma muy especialmente preferente,

R^2 significa hidrógeno, amino, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, dimetilamino o dietilamino substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propinilo o butinilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor o por cloro, significa ciclopropilo o ciclopropilmetilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, o por metilo, o significa fenilo, fenilamino o bencilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por trifluórmtilo, por metoxi, por difluórmtilo o por trifluórmtilo.

De forma muy especialmente preferente,

R^3 significa hidrógeno, nitro, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro, bromo, o

significa metilo, etilo, n- o i-propilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, dimetilamino, dietilamino, dimetilaminosulfonilo o dietilaminosulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi.

De forma muy especialmente preferente,

R⁴ significa hidrógeno, nitro, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, dimetilamino, dietilamino, dimetilaminosulfonilo o dietilaminosulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi.

De forma muy especialmente preferente,

m significa los números 0, 1 o 2.

De forma muy especialmente preferente,

R⁵ significa metilo, etilo, n- o i-propilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio substituidos respectivamente en caso dado por flúor o por cloro, o en caso dado también — cuando m signifique 2- junto con un segundo resto R⁵, significa etano-1,2-diilo (dimetileno).

De forma muy especialmente preferente,

R⁶ significa hidroxí.

De forma muy especialmente preferente,

R⁷ significa hidrógeno, ciano, flúor, cloro, bromo, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n- o i-propoxicarbonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, o significa ciclopropilo

substituido en caso dado por flúor, por cloro o por metilo.

De forma muy especialmente preferente,

R⁸ significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propinilo o butinilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor o por cloro, significa ciclopropilo o ciclopropilmetilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro o por metilo, o significa fenilo o bencilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por metilo, por trifluórmtilo, por metoxi, por etoxi, por difluórmtilo o por trifluórmtilo.

De forma muy especialmente preferente,

R⁹ significa hidroxil, formiloxil, significa metoxil, etoxil, n- o i-propoxil, acetiloxil, propeniloxil, metoxicarboniloxil, etoxicarboniloxil, metilaminocarboniloxil, etilaminocarboniloxil, metilsulfoniloxil, etilsulfoniloxil substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por metoxil o por etoxil, significa propeniloxil, buteniloxil, propiniloxil o butiniloxil substituidos respectivamente en caso dado por flúor o por cloro, o significa fenilmetoxil, benzoiloxil, benzoilmetoxil o fenilsulfoniloxil substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por trifluórmtilo, por metoxil, por difluórmtilo o por trifluórmtilo.

De forma muy especialmente preferente,

R¹⁰ significa hidrógeno, ciano, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, acetilo, propionilo, metoxil, etoxil, n- o i-propoxil, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por metoxil o por etoxil.

De forma muy especialmente preferente,

R¹¹ significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, o significa ciclopropilo substituido en caso dado por flúor, por cloro o por metilo.

De forma muy especialmente preferente,

R¹² significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, o significa ciclopropilo substituido en caso dado por flúor, por cloro o por metilo.

De forma muy especialmente preferente,

R¹³ significa hidrógeno, ciano, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro o por metoxi.

Del modo mas preferente,

R³ significa (2)-cloro o (2)-trifluormetilo.

Del modo mas preferente,

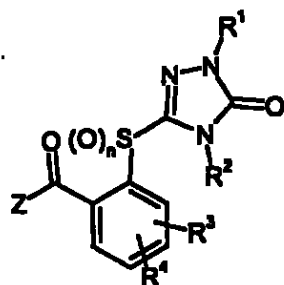
R⁴ significa hidrógeno, (4)-cloro o (4)-metilsulfonilo.

Según la invención son preferentes los compuestos de la fórmula (I) en los cuales se presenta una combinación de los significados indicados anteriormente de manera preferente.

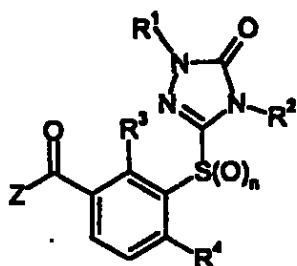
Según la invención son especialmente preferentes los compuestos de la fórmula (I) en los que se presenta una combinación de los significados indicados anteriormente de manera especialmente preferente.

Según la invención son muy especialmente preferentes los compuestos de la fórmula (I), en los que se presenta una combinación de los significados indicados anteriormente de manera muy especialmente preferente.

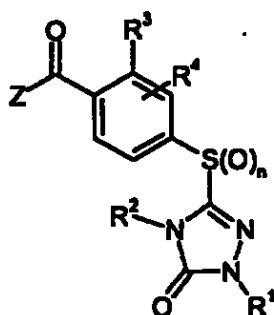
Deben señalarse de una manera muy especial los compuestos de las fórmulas generales (I-1) hasta (I-6):



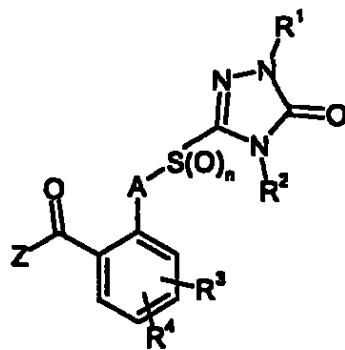
(I-1)



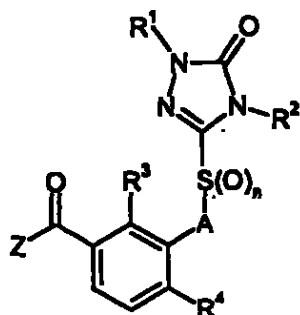
(I-2)



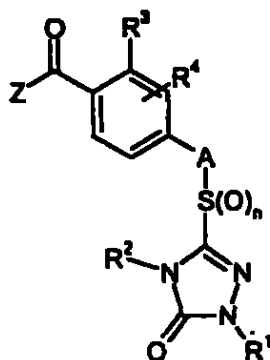
(I-3)



(I-4)



(I-5)



(I-6)

n, A, R¹, R², R³, R⁴ y Z tienen en este caso los significados indicados anteriormente como muy especialmente preferentes.

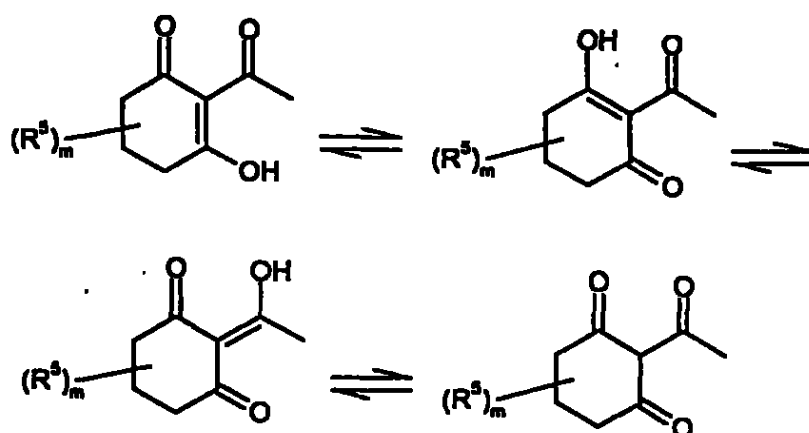
Deben señalarse especialmente los compuestos de las fórmulas (I-1) hasta (I-6), en los cuales Z significa Z¹ y Z¹ tiene el significado indicado anteriormente como muy especialmente preferente.

Deben señalarse especialmente además los compuestos de las fórmulas (I-1) hasta (I-6), en los cuales Z significa Z^2 y Z^2 tiene el significado indicado anteriormente como muy especialmente preferente.

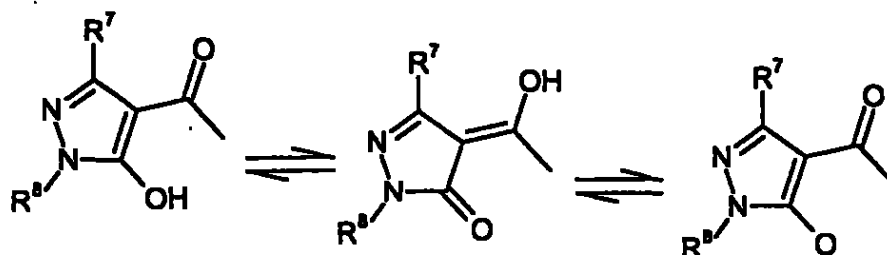
Deben señalarse especialmente además los compuestos de las fórmulas (I-1) hasta (I-6), en los cuales Z significa Z^3 y Z^3 tiene el significado indicado anteriormente como muy especialmente preferente.

Entran en consideración las siguientes formas tautómeras de los compuestos de la fórmula general (I):

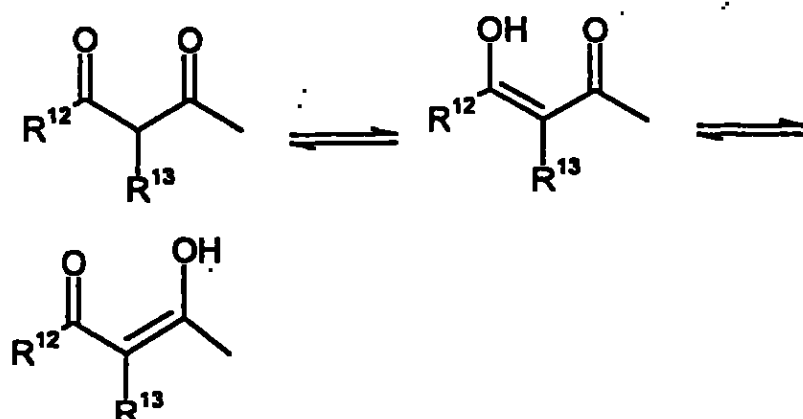
En el caso en que $Z = Z^1$, cuando R^6 signifique hidroxil:



En el caso en que $Z = Z^2$, cuando R^9 signifique hidroxil:



En el caso en que $Z = Z^4$:



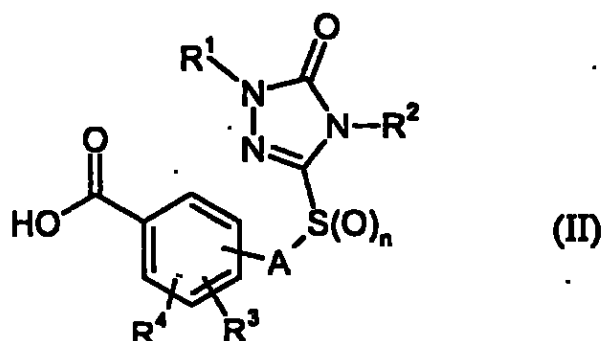
Existen otras formas tautómeras en función de los sustituyentes y constituyen igualmente un objeto de la invención.

El objeto de la invención son en caso dado, preferentemente también las sales de sodio, de potasio, de magnesio, de calcio, de amonio, de alquil-amonio con 1 a 4 átomos de carbono, de di-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amonio, de tri-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amonio, de tetra-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amonio, de tri-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-sulfonio, de cicloalquil-amonio con 5 o 6 átomos de carbono y de di-(alquilo con 1 a 2 átomos de carbono)-bencil-amonio de los compuestos de la fórmula (I), en la que n, A, R¹, R², R³, R⁴ y Z tienen los significados anteriormente indicados como preferentes.

Las definiciones de los restos dadas anteriormente de manera general o indicadas en los intervalos preferentes son válidas tanto para los productos finales de la fórmula (I) como también, de manera correspondiente, para los productos de partida o para los productos intermedios necesarios, respectivamente, para la obtención. Estas definiciones de los restos pueden combinarse arbitrariamente entre sí, es decir incluso entre los intervalos preferentes indicados.

Las nuevas arilcetonas substituidas de la fórmula general (I) se caracterizan por una actividad herbicida potente y selectiva.

Se obtienen las nuevas arilcetonas substituidas de la fórmula general (I), si
(a) se hacen reaccionar ácidos benzoicos substituidos de la fórmula general (II)



en la que

n , A , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 tienen el significado anteriormente indicado,

-o derivados reactivos de los mismos, tales como, por ejemplo, los correspondientes halogenuros de acilo, cianuros de ácido o ésteres-
con compuestos de la fórmula general (III)



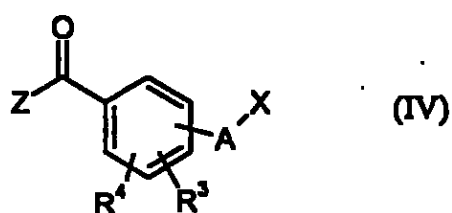
en la que

Z tiene el significado anteriormente indicado,

en caso dado en presencia de un agente deshidratante, en caso dado en presencia de uno o varios agentes auxiliares de la reacción y, en caso dado, en presencia de un diluyente,

o si

(b) se hacen reaccionar halógenoalquil-arilcetonas de la fórmula general (IV)

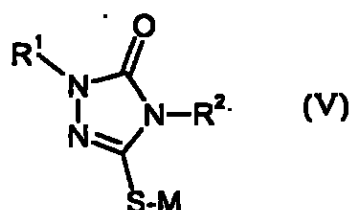


en la que

A, R³, R⁴ y Z tienen el significado anteriormente indicado y

X significa halógeno,

con compuestos de la fórmula general (V)



en la que

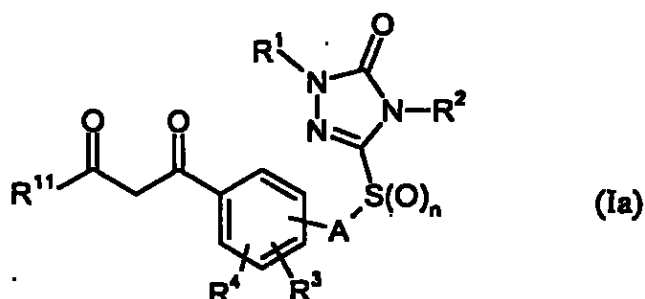
R¹ y R² tienen el significado anteriormente indicado y

M significa hidrógeno o un equivalente de metal,

en caso dado en presencia de un agente auxiliar de la reacción, y, en caso dado, en presencia de un diluyente,

o si

(c) se hacen reaccionar benzoilcetonas de la fórmula general (Ia)



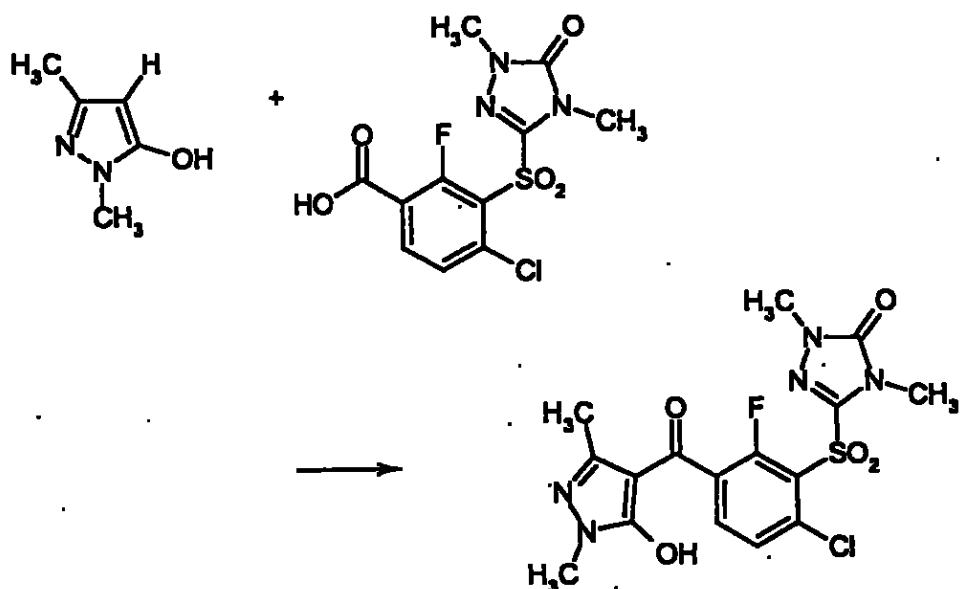
en la que

n, A, R¹, R², R³, R⁴ y R¹¹ tienen el significado anteriormente indicado,

con un éster del ácido ortofórmico o con N,N-dimetil-formamido-acetal o con un éster del ácido cianofórmico o con disulfuro de carbono (sulfuro de carbono) y con un agente de alquilación, y a continuación con hidroxilamina o con un aducto de ácido de la misma,

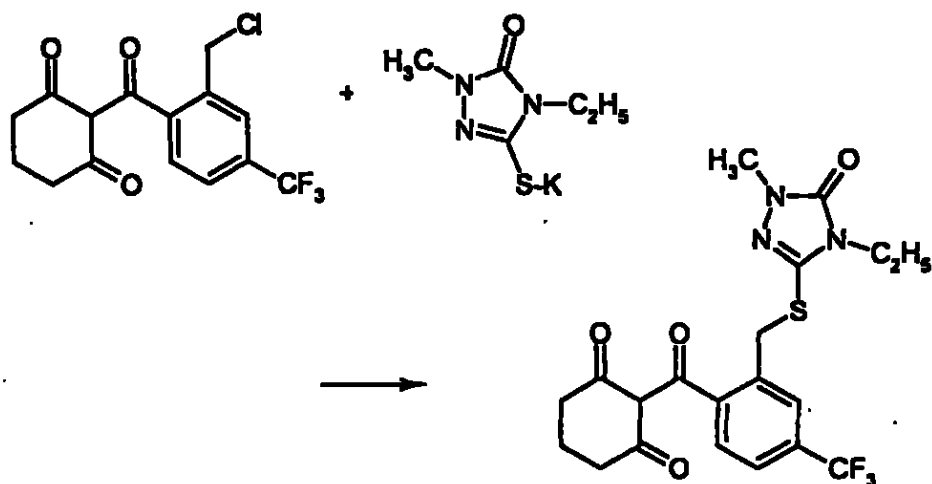
en caso dado en presencia de uno o varios agentes auxiliares de la reacción y, en caso dado, en presencia de uno o varios diluyentes, y, en caso dado después de la realización de los procedimientos (a), (b) o (c) según la invención se llevan a cabo en los compuestos, obtenidos de este modo, de la fórmula general (I) en el ámbito de la definición de los substituyentes, de manera usual, reacciones de substitución, de oxidación o de reducción y/o los compuestos de la fórmula general (I) se transforman, de manera usual, en compuestos de tipo salino.

Si se emplean, por ejemplo, el ácido 4-cloro-3-[(1,4-dimetil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfonil]-2-flúor-benzoico y 1,3-dimetil-5-hidroxipirazol como productos de partida, podrá esquematizarse el desarrollo de la reacción en el caso del procedimiento (a) según la invención por medio del esquema de fórmulas siguiente:

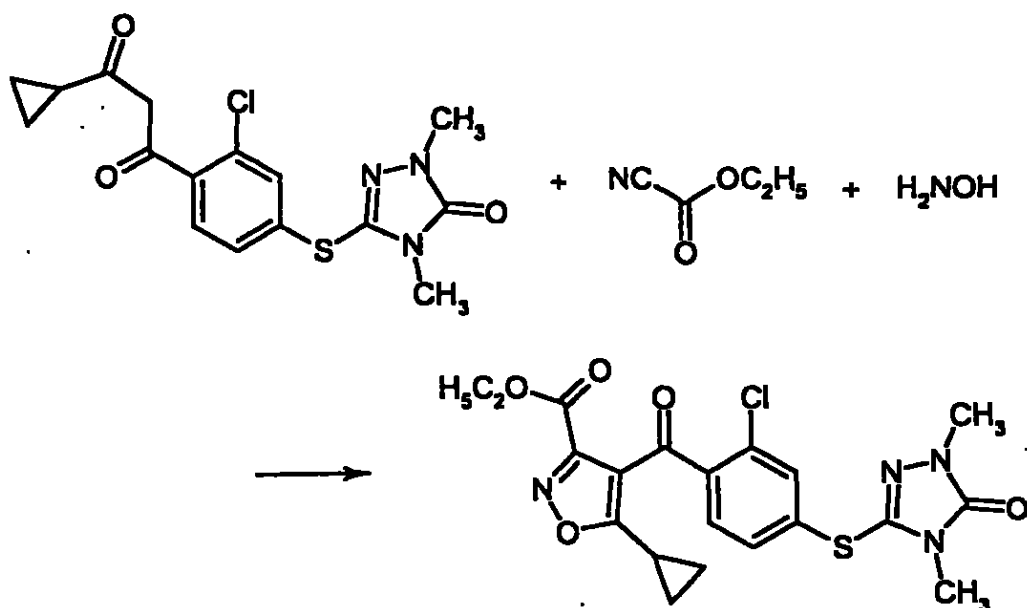


Si se emplean por ejemplo la 2-(2-clorometil-4-trifluórmetil-benzoil)-1,3-ciclohexano-1,3-diona y la 4-etil-2-metil-5-mercapto-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona como productos de partida, podrá esquematizarse el desarrollo de la reacción en el caso del procedimiento (b) según la invención por medio del esquema de fórmulas

siguiente:



Si se emplean por ejemplo la 1-[2-cloro-4-[(4,5-dihidro-1,4-dimetil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-fenil]-3-ciclopropil-1,3-propanodiona, el cianoformiato de etilo y la hidroxilamina como productos de partida, podrá esquematizarse el desarrollo de la reacción en el caso del procedimiento (c) según la invención por medio del esquema de fórmulas siguiente:

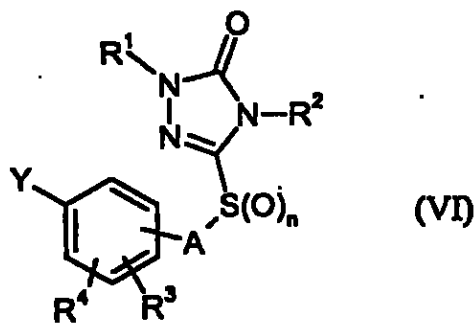


Los ácidos benzoicos substituidos, a ser empleados como productos de

partida en el caso del procedimiento (a) según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula general (I), están definidos en general por medio de la fórmula (II). En la fórmula general (II), n, A, R¹, R², R³ y R⁴ tienen preferentemente aquellos significados que ya han sido citados anteriormente como preferentes, especialmente preferentes o como muy especialmente preferentes para n, A, R¹, R², R³ y R⁴ en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula general (I) según la invención.

Los productos de partida de la fórmula general (II) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véase la WO-A-96/35680).

Se obtienen los ácidos benzoicos substituidos de la fórmula general (II), si se hacen reaccionar derivados substituidos del ácido benzoico de la fórmula general (VI)



en la que

n, A, R¹, R², R³ y R⁴ tienen el significado anteriormente indicado y

Y significa ciano o alcóxicarbonilo (especialmente metóxicarbonilo, etóxicarbonilo, n- o i-propóxicarbonilo, n-, i-, s- o t-butoxicarbonilo),

con agua, en caso dado en presencia de un agente auxiliar de la hidrólisis, tal como por ejemplo ácido bromhídrico, ácido sulfúrico o lejía de hidróxido de sodio y, en caso dado, en presencia de un disolvente orgánico, tal como por ejemplo dioxano, a temperaturas comprendidas entre 50°C y 120°C (véanse los ejemplos de obtención).

Los productos de partida de la fórmula general (VI) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véase la WO-A-96/35680, ejemplos de obtención).

Los compuestos a ser empleados además como productos de partida en el caso del procedimiento (a) según la invención, para la obtención de los compuestos de la fórmula general (I), están definidos en general por medio de la fórmula (III). En la fórmula general (III), Z tiene preferentemente aquel significado que ya ha sido indicado anteriormente como preferente, como especialmente preferente o como muy especialmente preferente para Z, en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula general (I) según la invención.

Los productos de partida de la fórmula general (III) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos.

Las halógenoalquil-arilcetonas, a ser empleadas como productos de partida en el caso del procedimiento (b) según la invención, para la obtención de los compuestos de la fórmula general (I), están definidas en general por medio de la fórmula (IV). En la fórmula general (IV), A, R³, R⁴ y Z tienen preferentemente aquellos significados que ya han sido citados anteriormente de manera preferente, de manera especialmente preferente y de manera muy especialmente preferente para A, R³, R⁴ y Z en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula general (I) según la invención; preferentemente X significa flúor, cloro, bromo o yodo, especialmente significa cloro o bromo.

Los productos de partida de la fórmula general (IV) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véanse las EP-A-90369, EP-A-93488, EP-A-399732, EP-A-480641, EP-A-609798, EP-A-763524, DE-A-2126720, WO-A-93/03722, WO-A-97/38977, US-A-3978127, US-A-4837333).

Los compuestos a ser empleados además como productos de partida en el

caso del procedimiento (b) según la invención, para la obtención de los compuestos de la fórmula general (I), están definidos en general por medio de la fórmula (V). En la fórmula general (V), R^1 y R^2 tienen preferentemente aquellos significados que ya han sido citados anteriormente de manera preferente, de manera especialmente preferente o de manera muy especialmente preferente para R^1 y R^2 en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula general (I) según la invención; preferentemente M significa hidrógeno o significa un equivalente de litio, de sodio, de potasio, de rubidio, de cesio, de magnesio o de calcio, especialmente significa hidrógeno, sodio o potasio.

Los productos de partida de la fórmula general (V) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véase J. Med. Chem. 35 (1992), 2573-2581; US-A-3767666).

Las benzoilcetonas, a ser empleadas como productos de partida en el caso del procedimiento (c) según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula general (I), están definidas en general por medio de la fórmula (Ia). En la fórmula general (Ia), n, A, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^{11} tienen preferentemente aquellos significados que ya han sido citados anteriormente de manera preferente, de manera especialmente preferente o de manera muy especialmente preferente para n, A, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^{11} en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula general (I) según la invención.

Los productos de partida de la fórmula general (Ia) son compuestos nuevos, que corresponden a la invención; éstos pueden prepararse según los procedimientos (a) o (b) según la invención.

El procedimiento (a) según la invención para la obtención de las nuevas arilcetonas substituidas de la fórmula general (I) se lleva a cabo preferentemente con empleo de un agente deshidratante. En este caso entran en consideración los

productos químicos usuales, adecuados para el enlace de agua.

Como ejemplos a este respecto pueden citarse dicitclohexilcarbodiimida y carbonil-bis-imidazol.

Puede citarse la dicitclohexilcarbodiimida como agente deshidratante adecuado de una manera especialmente buena.

El procedimiento (a) según la invención para la obtención de las nuevas arilcetonas substituidas de la fórmula general (I) se lleva a cabo, en caso dado, con empleo de uno o varios agentes auxiliares de la reacción. Como ejemplo a este respecto puede citarse cianuro de sodio, cianuro de potasio, cianhidrina de acetona, 2-ciano-2-(trimetilsililoxi)-propano y cianuro de trimetilsililo.

Puede citarse el cianuro de trimetilsililo a modo de otro agente auxiliar de la reacción adecuado de una manera especialmente buena.

El procedimiento (a) según la invención para la obtención de las nuevas arilcetonas substituidas de la fórmula general (I) se lleva a cabo en caso dado con empleo de otro agente auxiliar de la reacción. A modo de otros agentes auxiliares de la reacción para el procedimiento según la invención entran en consideración, en general, compuestos orgánicos nitrogenados básicos, tales como por ejemplo trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, etil-diisopropilamina, N,N-dimetil-ciclohexilamina, dicitclohexilamina, etil-dicitclohexilamina, N,N-dimetil-anilina, N,N-dimetil-bencilamina, piridina, 2-metil-, 3-metil-, 4-metil-, 2,4-dimetil-, 2,6-dimetil-, 3,4-dimetil- y 3,5-dimetil-piridina, 5-etil-2-metil-piridina, 4-dimetil-aminopiridina, N-metil-piperidina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]-octano (DABCO), 1,5-diazabicyclo[4,3,0]-non-5-eno (DBN) o 1,8-diazabicyclo[5,4,0]-undec-7-eno (DBU).

El procedimiento (c) según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula (I) se lleva a cabo, en caso dado, con empleo de ésteres del ácido ortofórmico o de N,N-dimetil-formamido-acetales. Estos compuestos contienen,

preferentemente, grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metilo o etilo. Como ejemplos pueden citarse ortoformiato de trimetilo, ortoformiato de trietilo, N,N-dimetil-formamido-dimetilacetal y N,N-dimetil-formamido-dietil-acetal.

El procedimiento (c) según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula (I) se lleva a cabo, en caso dado, con empleo de ésteres del ácido cianofórmico. Estos compuestos contienen, preferentemente, grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metilo o etilo. Como ejemplos pueden citarse cianoformiato de metilo y cianoformiato de etilo.

El procedimiento (c) según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula (I) se lleva a cabo, en caso dado, con empleo de (disulfuro de carbono y) agentes de alquilación. Estos compuestos contienen, preferentemente, grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metilo o etilo. Como ejemplos pueden citarse cloruro de metilo, bromuro de metilo, yoduro de metilo, sulfato de dimetilo, cloruro de etilo, bromuro de etilo, yoduro de etilo y sulfato de dietilo.

El procedimiento (c) según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula (I) se lleva a cabo con empleo de hidroxilamina o de un aducto con ácido de la misma. Como aducto con ácido preferente puede citarse el hidrocloreuro de hidroxilamina.

Los procedimientos (b) y (c) según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula general (I) se llevan a cabo, preferentemente, con empleo de un agente auxiliar de la reacción. Como agentes auxiliares de la reacción para los procedimientos (b) y (c) según la invención entran en consideración, en general, las bases o aceptores de ácido inorgánicos u orgánicos usuales. A éstos pertenecen, preferentemente, acetatos, amidas, carbonatos, bicarbonatos, hidruros, hidróxidos o alcanolatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos tales como, por ejemplo, acetato de sodio, de potasio o de calcio, amida de litio, de sodio, de potasio

o de calcio, carbonato de sodio, de potasio o de calcio, bicarbonato de sodio, de potasio o de calcio, hidruro de litio, de sodio, de potasio o de calcio, hidróxido de litio, de sodio, de potasio o de calcio, metanolato, etanolato, n- o i-propanolato, n-, i-, s- o t-butanolato de sodio o de potasio; además también compuestos orgánicos nitrogenados básicos, tales como, por ejemplo, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, etil-diisopropilamina, N,N-dimetil-ciclohexilamina, diciticlohexilamina, etil-diciticlohexilamina, N,N-dimetil-anilina, N,N-dimetil-bencilamina, piridina, 2-metil-, 3-metil-, 4-metil-, 2,4-dimetil-, 2,6-dimetil-, 3,4-dimetil- y 3,5-dimetil-piridina, 5-etil-2-metil-piridina, 4-dimetilaminopiridina, N-metil-piperidina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]-octano (DABCO) 1,5-diazabicyclo[4,3,0]-non-5-eno (DBN), o 1,8-diazabicyclo[5,4,0]-undec-7-eno (DBU).

Los procedimientos según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula general (I) se llevan a cabo, preferentemente, con empleo de diluyentes. Como diluyentes para la realización de los procedimientos (a), (b) y (c) según la invención entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen, especialmente, hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, en caso dado halogenados, tales como, por ejemplo, bencina, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno, éter de petróleo, hexano, ciclohexano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono; éteres, tales como dietiléter, diisopropiléter, dioxano, tetrahidrofurano o etilenglicoldimetil- o -dietiléter; cetonas, tales como acetona, butanona o metil-isobutil-cetona; nitrilos, tales como acetonitrilo, propionitrilo o butironitrilo; amidas, tales como N,N- dimetilformamida, N,N-dimetil-acetamida, N-metil-formanilida, N-metil-pirrolidona o hexametilfósforotriamida; ésteres tales como acetato de metilo o acetato de etilo, sulfóxidos, tal como dimetil-sulfóxido, alcoholes, tales como metanol, etanol, n- o i-propanol, etilenglicolmono-metiléter, etilenglicolmonoetiléter, dietilenglicolmono-metiléter, dietilenglicolmono-

etiléter.

Las temperaturas de la reacción en la realización de los procedimientos (a), (b) y (c) según la invención pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 0°C y 150°C, preferentemente entre 10°C y 120°C.

Los procedimientos (a), (b) y (c) según la invención se llevan a cabo en general bajo presión normal. No obstante es posible también llevar a cabo los procedimientos según la invención bajo presión mas elevada o a presión mas reducida —en general comprendida entre 0,1 bar y 10 bares—.

Para la realización de los procedimientos (a), (b) y (c) según la invención se emplearán los productos de partida, en general, en cantidades aproximadamente equimolares. No obstante es posible también emplear uno de los componentes en un exceso mayor. La reacción se lleva a cabo, en general, en un diluyente adecuado y la mezcla de la reacción se agita en general durante varias horas a la temperatura necesaria. La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales (véanse los ejemplos de obtención).

Los productos activos según la invención se pueden emplear como defoliantes, desecantes, agentes herbicidas y especialmente como agentes para eliminar las malas hierbas. Por malas hierbas, en el más amplio sentido, se han de entender las plantas que crecen en lugares donde son indeseadas. El hecho de que las sustancias, según la invención, actúen como herbicidas totales o selectivos, depende esencialmente de la cantidad empleada

Los productos activos según la invención pueden emplearse por ejemplo en las plantas siguientes:

Malas hierbas dicotiledóneas de las clases: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea,

Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

Cultivos dicotiledóneos de las clases: Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.

Malas hierbas monocotiledóneas de las clases: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

Cultivos monocotiledóneos de las clases: Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea. El empleo de los productos activos según la invención, no está sin embargo, limitado en forma alguna estas clases, sino que se extienden en igual forma también sobre otras plantas.

Los compuestos son adecuados, en función de la concentración, para combatir totalmente las hierbas malas, por ejemplo, en instalaciones industriales y viarias y en caminos y plazas, con y sin crecimiento de árboles. Del mismo modo, se pueden emplear los compuestos para combatir las hierbas malas en cultivos permanentes, por ejemplo, en instalaciones forestales, de árboles de adorno, de árboles frutales, de viñedos, de árboles cítricos, de nogales, de plátanos, de café, de té, de goma de palmas

de aceite, de cacao, de frutos de bayas y de lúpulo, sobre trazados ornamentales y deportivos y en superficies de prados y para combatir las hierbas malas en forma selectiva en los cultivos mono-anales.

Los compuestos según la invención de la fórmula (I) son adecuados especialmente para combatir de manera selectiva las malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas en cultivos monocotiledóneos, tanto en el procedimiento de pre-brote como en el procedimiento de post-brote.

Los productos activos se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos pulverizables, suspensiones, polvos, medios de espolvoreo, pastas, polvos solubles, granulados, concentrados en suspensión-emulsión, materiales naturales y sintéticos impregnados con el producto activo, así como micro-encapsulados en materiales polímeros.

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo, mediante mezcla de los productos activos con materiales extendedores, esto es, con disolventes líquidos y/o excipientes sólidos, en caso dado, empleando agentes tensioactivos, esto es, emulsionantes y/o dispersantes y/o medios generadores de espuma.

En el caso de emplear agua como material de carga se puede emplear, por ejemplo, también disolventes orgánicos como agentes disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran especialmente en consideración: los hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, los hidrocarburos aromáticos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los cloroben-cenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o las parafinas, por ejemplo, las fracciones de petróleo crudo, los aceites minerales y vegetales, los alcoholes tales como butanol, o glicol, así como sus ésteres y éteres, las cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutylcetona, o ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así

como el agua.

Como excipientes sólidos entran en consideración: por ejemplo, sales de amonio y los minerales naturales molturados, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulgita, montmorillonita o tierras de diatoméas y minerales sintéticos molturados, tales como ácido silícico, altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como excipientes sólidos para granulados entran en consideración: por ejemplo, minerales naturales quebrados y fraccionados tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de materiales orgánicos, tales como serrines, cáscaras de nuez de coco, panochas de maíz y tallos de tabaco; como emulsionantes y/o generadores de espuma entran en consideración: por ejemplo, los emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilenados de ácidos grasos, éteres polioxietilenados de alcoholes grasos, tales como por ejemplo alquilarilpoliglicoléter, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de albúmina; como dispersantes entran en consideración: por ejemplo, lixivitaciones sulfiticas de lignina y metilcelulosa.

En las formulaciones se pueden emplear adhesivos tales como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos pulverulentos, granulados o en forma de latex, tales como goma arábica, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, así como fosfolípidos naturales, tales como cefalina y lecitina, y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

Se pueden emplear colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul ferrocianico y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, colorantes azoicos y de ftalocianina metálicos y nutrientes en trazas, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Las formulaciones contienen, por lo general, entre un 0,1 hasta un 95 % en peso

de producto activo, preferentemente entre un 0,5 y un 90 %.

Los productos activos según la invención pueden encontrar aplicación como tales o en sus formulaciones también en mezcla con herbicidas conocidos para la lucha contra las malas hierbas, siendo posibles preparados listos para su empleo o mezclas de tanque.

Para las mezclas entran en consideración herbicidas conocidos, por ejemplo:

Acetochlor, Acifluorfen(-sodio), Aclonifen, Alachlor, Alloxymid(-sodio), Ametryne, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Benazolin(-etilo), Benfuresate, Bensulfuron(-metilo), Bentazon, Benzfendizone, Benzo-bicyclon, Benzofenap, Benzoylprop(-etilo), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac(-sodio) Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacol, Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone(-etilo), Chlome-thoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron(-etilo), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Conidon(-etilo) Cinnethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop(-propargilo), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron(-metilo), Cloransulam(-metilo), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosul-famuron, Cycloxydim, Cyhalofop(-butilo), 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Desmedipham, Diallylate, Dicamba, Diclofop(-metilo), Diclosulam, Diethatyl(-etilo), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epoprodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron(-metilo), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop(-P-etilo), Fentrazamide, Flamprop(-isopropilo), Flamprop(-isopropilo-L), Flamprop(-metilo), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop(-P-butilo), Fluazolate, Flucarbazone(-sodio), Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac(-pentilo), Flumioxazin, Flumipropyn, Flume-tsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen(-etilo), Flupoxam, Flupropacil,

Flupyrulfuron(-metilo, -sodio), Flurenol(-butilo), Fluridone, Fluroxypyr(-meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet(-metilo), Fluthiamide, Fomesafen, Glufosinate (-amonio), Glyphosate(-isopropilamonio), Halosafen, Haloxyfop(-etoxietilo), Haloxyfop(-P-metilo), Hexazinone, Imazamethabenz(-metilo), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron(-metilo, -sodio), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, MCPP, Mefenacet, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alfa-)Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron(-metilo); Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, ácido pelargónico, Pendimethalin, Pendralin, Pentoxazone, Pethoxamid, Phenmedipham, Picolinafen, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron(-metilo), Procarbazon(-sodio), Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen(-etilo), Pyrazolate, Pyrazosulfuron(-etilo), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyriminobac(-metilo), Pyrithiobac(-sodio), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop(-P-etilo), Quizalofop(-P-tefurilo), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron(-metilo), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxym, Terbutylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron(-metilo), Thiobencarb, Tiocarbamil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron(-metilo), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin y Triflurosulfuron, Tritosulfuron.

También es posible una mezcla con otras sustancias activas conocidas, tales como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, sustancias protectoras contra la ingestión por pájaros, sustancias nutrientes de las plantas y medios mejoradores de la

estructura del terreno.

Los productos activos pueden emplearse como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas a partir de los mismos mediante diluciones ulteriores, tales como soluciones listas para su empleo, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y granulados. El empleo se lleva a cabo en forma usual por ejemplo mediante riego, pulverización, aspersión, esparcido.

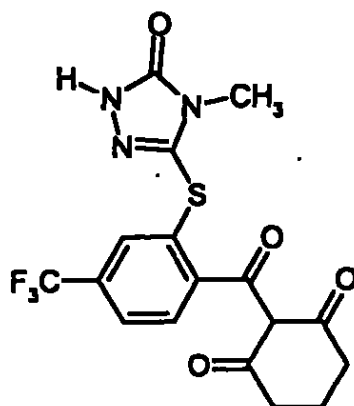
Los productos activos según la invención pueden aplicarse tanto antes como después del brote de las plantas. También pueden incorporarse, en el suelo antes de la siembra.

La cantidad de producto activo empleada puede oscilar dentro de un amplio margen. Esta depende fundamentalmente del tipo del efecto deseado. En general las cantidades empleadas se sitúa entre 1 g y 10 kg de producto activo por hectárea de superficie del terreno, preferentemente entre 5 g y 5 kg por hectárea.

La obtención y el empleo de las sustancias activas según la invención se deducen de los ejemplos siguientes:

Ejemplos de obtención:

Ejemplo 1.



(Procedimiento (a)).

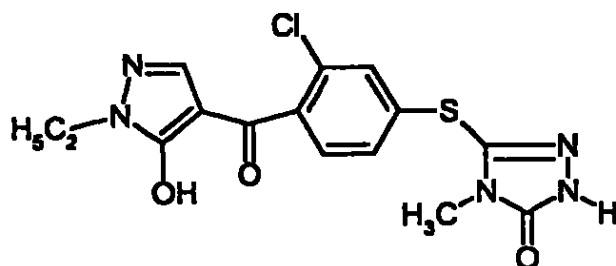
Se agita durante 48 horas a temperatura ambiente (aproximadamente a 20°C),

212

-40-

una mezcla constituida por 0,80 g (2,5 mmoles) del ácido 2-[(4-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-4-trifluórmethyl-benzoico, 0,28 g (2,5 mmoles) de 1,3-ciclohexanodiona y 0,63 g (3,1 mmoles) de N,N'-díciclohexilcarbodiimida. A continuación se añaden 0,7 ml (5 mmoles) de trietilamina y una gota de cianuro de trimetilsililo y se agita la mezcla durante otras 24 horas. A continuación se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua y el residuo se agita con solución acuosa al 10 % de carbonato de sodio. A continuación se filtra, el filtrado se lava dos veces con dietiléter, se acidifica con ácido clorhídrico 2N y se extrae con diclorometano. Tras secado de la fase orgánica sobre sulfato de magnesio y eliminación del disolvente en vacío, se obtienen 0,7 g (68 % de la teoría) de la 2-[2-[(4-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-4-trifluórmethyl-benzoil]-1,3-ciclohexanodiona en forma de aceite (log P = 2,00).

Ejemplo 2.



(Procedimiento (a)).

Se agita durante 16 horas a temperatura ambiente (aproximadamente a 20°C), una mezcla constituida por 1,45 g (5 mmoles) del ácido 2-cloro-4-[(4-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-benzoico, 0,70 g (6 mmoles) de 1-etil-5-hidroxi-pirazol, 1,3 g (6 mmoles) de díciclohexilcarbodiimida y 100 ml de cloruro de metileno. A continuación se filtra, el filtrado se lava con agua, se seca con sulfato de sodio y se filtra. El filtrado se concentra por evaporación, el residuo se recoge en 50 ml de dioxano y se calienta durante 60 minutos a reflujo con 1,4 g (10 mmoles) de

carbonato de potasio y 3 gotas de cianuro de trimetilsililo. A continuación se recoge la mezcla en 150 ml de agua y se sacude tres veces con cloruro de metileno. Se añaden a la fase acuosa a continuación 100 ml de cloruro de metileno y la mezcla se acidifica, bajo agitación, con ácido clorhídrico. La fase orgánica se separa, se seca con sulfato de sodio y se filtra. El filtrado se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua, el residuo se digiere con dietiléter y el producto cristalino formado se aísla mediante filtración por succión.

Se obtienen 0,90 g (47 % de la teoría) de la 5-[3-cloro-[4-(1-etil-5-hidroxi-1H-pirazol-4-il)]-carbonil]-fenilsulfanil]-4-metil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona con un punto de fusión de 216°C.

De manera análoga a la de los ejemplos 1 y 2 así como de acuerdo con la descripción general de los procedimientos de obtención según la invención pueden prepararse por ejemplo también los compuestos de la fórmula general (I) indicados en la tabla 1 siguiente.

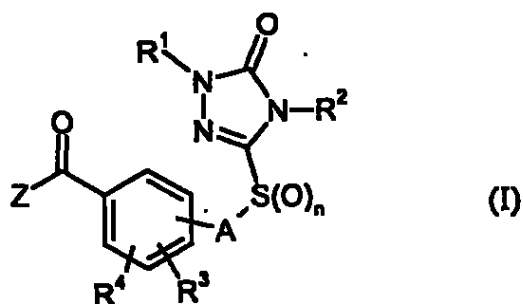
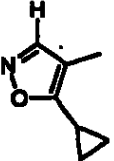
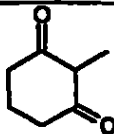
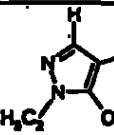
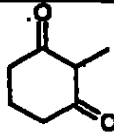
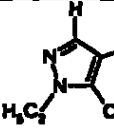
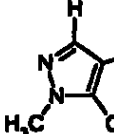
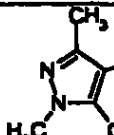
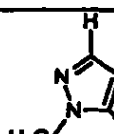
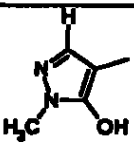
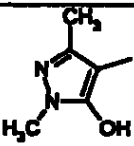
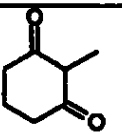
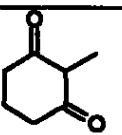
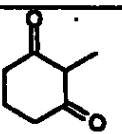
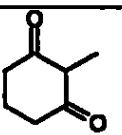
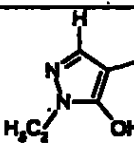
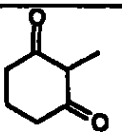
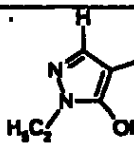
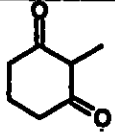
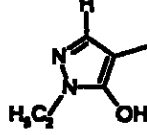
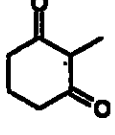
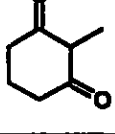
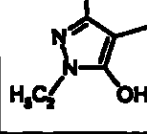
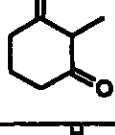
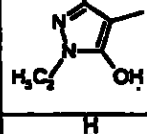
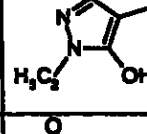
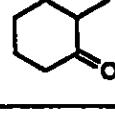


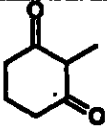
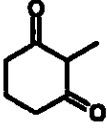
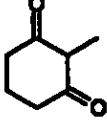
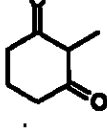
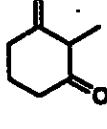
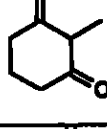
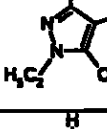
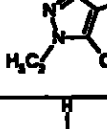
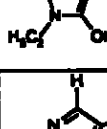
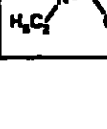
Tabla 1: Ejemplos de los compuestos de la fórmula (I).

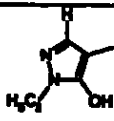
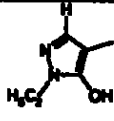
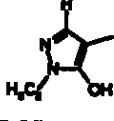
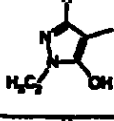
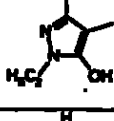
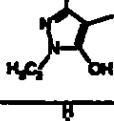
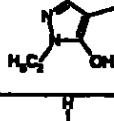
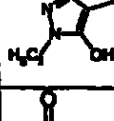
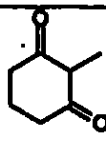
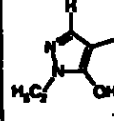
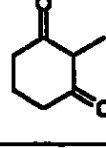
Ej. n°	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Z	Datos físicos
3	0	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		
4	0	(4) -	H	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 98°C
5	0	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 137°C
6	0	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,08 ^{a)}
7	2	(4) -	H	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 213°C
8	0	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 140°C
9	0	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 1,34 ^{a)}
10	2	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 164°C

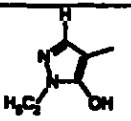
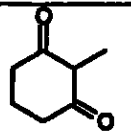
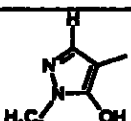
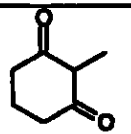
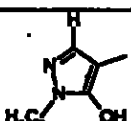
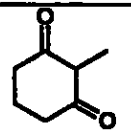
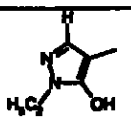
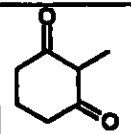
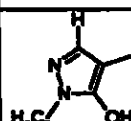
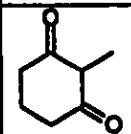
Ej. n°	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Z	Datos físicos
11	2	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 187°C
12	2	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 225°C
13	2	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,09 ^{a)}
14	2	(4) -	H	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 1,88 ^{a)}
15	0	(2) -	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		
16	0	(2) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		logP = 2,41 ^{a)}
17	0	(2) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		logP = 2,16 ^{a)}
18	0	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		Fp.: 187°C
19	0	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,61 ^{a)}

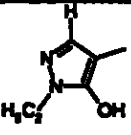
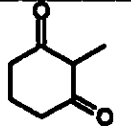
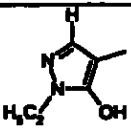
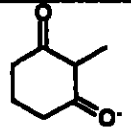
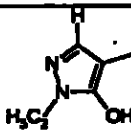
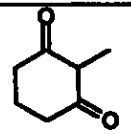
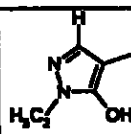
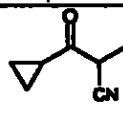
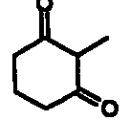
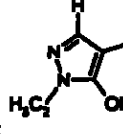
216
222

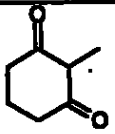
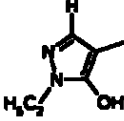
Ej. n°	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Z	Datos físicos
20	0	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 2,24 ^{a)}
21	0	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,82 ^{a)}
22	1	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,60 ^{a)}
23	2	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 2,09 ^{a)}
24	2	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,62 ^{a)}
25	2	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,87 ^{a)}
26	2	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,45 ^{a)}
27	1	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,42 ^{a)}
28	1	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 1,61 ^{a)}

Ej. n°	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Z	Datos físicos
29	0	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
30	1	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
31	2	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
32	0	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
33	1	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
34	2	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
35	0	(3) CH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
36	1	(3) CH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
37	2	(3) CH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
38	0	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		

Ej. n°	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Z	Datos físicos
39	1	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
40	2	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
41	0	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
42	1	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
43	2	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
44	0	(3) CH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
45	1	(3) CH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
46	2	(3) CH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
47	0	(4) -	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,34 ⁿ⁾
48	0	(4) -	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 150°C
49	0	(4) -	n-C ₃ H ₇	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,63 ⁿ⁾

Ej. n°	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Z	Datos físicos
50	0	(4) -	n-C ₃ H ₇	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,14 ^{a)}
51	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,47 ^{a)}
52	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,00 ^{a)}
53	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,37 ^{a)}
54	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 1,90 ^{a)}
55	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,72 ^{a)}
56	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,22 ^{a)}
57	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 3,04 ^{a)}
58	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 2,55 ^{a)}
59	0	(4) -	H		(2) Cl	-		

Ej. nº	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Z	Datos físicos
60	0	(4) -	H		(2) Cl	-		
61	0	(4) -	H	OC ₂ H ₅	(2) Cl	-		
62	0	(4) -	H	OC ₂ H ₅	(2) Cl	-		
63	0	(4) -	CH ₃		(2) Cl	-		
64	0	(4) -	CH ₃		(2) Cl	-		
65	0	(4) -	CH ₃	OC ₂ H ₅	(2) Cl	-		
66	0	(4) -	CH ₃	OC ₂ H ₅	(2) Cl	-		
67	0	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		
68	2	(2) -	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		logP = 1,85 ^{a)}
69	2	(2) -	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		logP = 1,72 ^{a)}

Ej. n°	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Z	Datos físicos
70	1	(2) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		logP = 1,95 ^{a)}
71	1	(2) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		logP = 1,77 ^{a)}

La determinación de los valores logP- indicados en la tabla 1 se llevó a cabo según la Directiva EEC 79/831 anexo V.A8 mediante HPLC (cromatografía líquida de alta resolución) en una columna con inversión de fases (C18). Temperatura: 43°C.

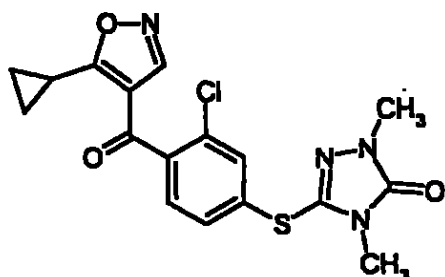
(a) Eluyentes para la determinación en el intervalo ácido: ácido fosfórico acuoso al 0,1 %, acetonitrilo; gradiente lineal desde 10 % de acetonitrilo hasta 90 % de acetonitrilo –los resultados de medida correspondientes se han marcado en la tabla 1 con ^{a)}.

(b) Eluyentes para la determinación en el intervalo neutro: solución acuosa de tampón de fosfato 0,01 molar, acetonitrilo; gradiente lineal desde 10 % de acetonitrilo hasta 90 % de acetonitrilo – los resultados de medida correspondientes se han marcado en la tabla 1 con ^{b)}.

El calibrado se llevó a cabo con alcano-2-onas no ramificadas (con 3 hasta 16 átomos de carbono), cuyos valores logP- son conocidos (determinación de los valores logP- por medio de los tiempos de retención mediante interpolación lineal entre dos alcanonas sucesivas).

Los valores lambda máximos se determinaron por medio de los espectros de UV desde 200 nm hasta 400 nm en los máximos de las señales cromatográficas.

El compuesto indicado en la tabla 1 anterior como ejemplo 3 puede prepararse, por ejemplo, de la manera siguiente:

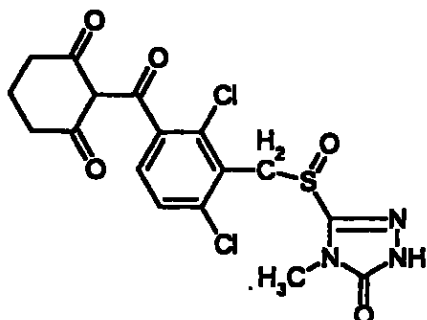


(Procedimiento (c)).

Se agita durante 18 horas a 90°C una mezcla constituida por 5,0 g (13,7 mmoles) de la 1-[2-cloro-4-[(4,5-dihidro-1,4-dimetil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-fenil]-3-ciclopropil-1,3-propanodiona (véase el ejemplo 67), 1,5 g (17 mmoles) de N,N-dimetil-formamida-dimetilacetal y 50 ml de tolueno y a continuación se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua. El residuo se recoge en 50 ml de etanol y se combina con 0,95 g (13,7 mmoles) de hidrocloruro de hidroxilamina. La mezcla de la reacción se agita durante 2 horas a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) y a continuación se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua. El residuo se sacude con agua/cloruro de metileno, la fase orgánica se lava con solución acuosa saturada de cloruro de sodio, se seca con sulfato de sodio y se filtra. El filtrado se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua y el residuo se cromatografía en columna (gel de sílice, ciclohexano/acetato de etilo, volumen: 7:3).

Se obtienen 0,13 g (2,5 % de la teoría) de la 5-[3-cloro-4-[(5-ciclopropylisoxazol-4-il)-carbonil]-fenilsulfanil]-2,4-dihidro-2,4-dimetil-3H-1,2,4-triazol-3-ona.

El compuesto indicado anteriormente en la tabla 1, ejemplo 22 puede prepararse, por ejemplo, de la manera siguiente:

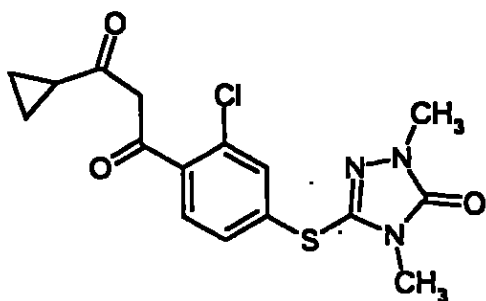


(Reacción subsiguiente).

Se disponen 1,4 g (3 mmoles) de 2-[2,4-dicloro-3-[(4-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanilmetil]-benzoil]-1,3-ciclohexanodiona (véase el ejemplo 18) en 100 ml de cloruro de metileno y se combinan con 0,35 g (7,5 mmoles) de ácido fórmico, 1,1 g de peróxido de hidrógeno acuoso (al 30 %, es decir 9 mmoles de H_2O_2) así como una punta de espátula de molibdato de amonio. La mezcla de la reacción se agita durante 24 horas a temperatura ambiente (aproximadamente $20^\circ C$), a continuación se lava con agua, seguidamente con lejía de hidróxido de sodio 1N y de nuevo con agua y finalmente con solución acuosa saturada de cloruro de sodio, se seca con sulfato de sodio y se filtra. El disolvente se elimina cuidadosamente por destilación del filtrado a presión reducida.

Se obtiene 1,0 g (75 % de la teoría) de la 2-[2,4-dicloro-3-[(4-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfinilmetil]-benzoil]-1,3-ciclohexanodiona.

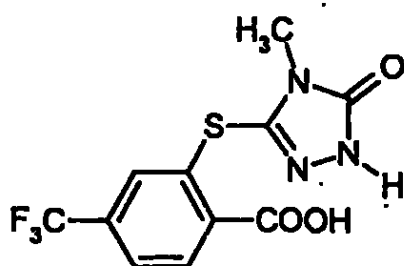
El compuesto indicado anteriormente en la tabla 1 como ejemplo 67 puede prepararse, por ejemplo, de la manera siguiente:



(Procedimiento (a)).

Se disponen 3,7 g (44 mmoles) de ciclopropil-metilcetona en 80 ml de acetona y se combinan con 1,32 g de hidruro de sodio (al 75 %, 44 mmoles de NaH). La mezcla se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) y a continuación se combina con una suspensión de 8,0 g (22 mmoles) de 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-1,4-dimetil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-benzoato de (2,2-dimetil-propilo) -véase el ejemplo (II-4)- y 1 g de dibenzo-18-corona-6 en 40 ml de acetona. La mezcla de la reacción se calienta a reflujo durante 60 minutos, a continuación se refrigera hasta temperatura ambiente, se combina con una cantidad en volumen aproximadamente igual de solución acuosa saturada de cloruro de amonio y seguidamente se sacude con acetato de etilo. La fase orgánica se seca con sulfato de sodio y se filtra. El disolvente se elimina cuidadosamente por destilación del filtrado bajo presión reducida.

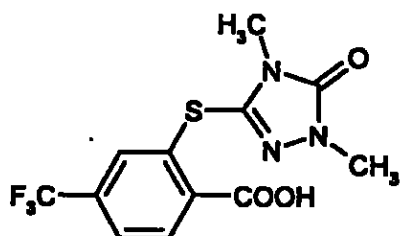
Se obtienen 6,0 g (75 % de la teoría) de la 1-[2-cloro-4-[(4,5-dihidro-1,4-dimetil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-fenil]-3-ciclopropil-1,3-propanodiona.

Productos de partida de la fórmula (II):**Ejemplo (II-1).**

Se calienta durante 5 horas a 40°C una mezcla constituida por 2,0 g (6,7 mmoles) de 2-[(4-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-4-trifluórmethyl-benzonitrilo y 25 ml de solución acuosa al 48 % de ácido bromhídrico. La suspensión amarilla se diluye con 10 ml de agua y se filtra. El residuo se agita, a 50°C, con 40 ml de solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio y se separa por filtración del producto sólido no disuelto. El filtrado se acidifica con ácido clorhídrico 2N, el precipitado formado se separa por filtración y se seca en vacío.

Se obtiene 1,0 g (47 % de la teoría) del ácido 2-[(4-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-4-trifluórmethyl-benzoico con un punto de fusión de 229°C.

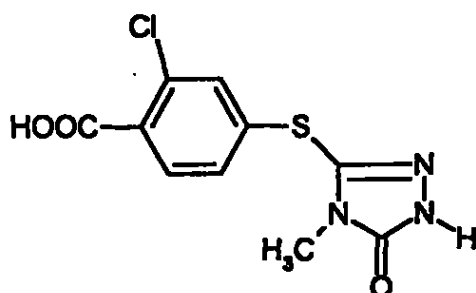
Ejemplo (II-2).



Se calientan durante 12 horas a 95°C una mezcla constituida por 3,0 g (9,5 mmoles) de 2-[(1,4-dimetil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-4-trifluórmethyl-benzonitrilo y 30 ml de ácido bromhídrico acuoso al 48 %. La suspensión se diluye con 20 ml de agua y se filtra. El residuo se agita, a 50°C, con 40 ml de solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio y se separa por filtración del producto sólido no disuelto. El filtrado se acidifica con ácido clorhídrico 2N, el precipitado formado se separa por filtración y se seca en vacío.

Se obtienen 1,85 g (58 % de la teoría) del ácido 2-[(1,4-dimetil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-4-trifluórmethyl-benzoico con un punto de fusión de 211°C.

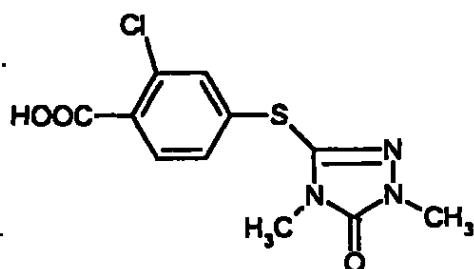
Ejemplo (II-3).



Se calientan 5,4 g (15 mmoles) del 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-4-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-benzoato de (2,2-dimetil-propilo) en una mezcla constituida por 50 ml de dioxano, 50 ml de agua y 1,2 g (30 mmoles) de hidróxido de sodio durante 60 minutos a 80°C. A continuación se diluye con 100 ml de agua y se acidifica a pH=2 con ácido clorhídrico concentrado y a continuación se combina con cloruro de metileno. El producto cristalino formado en este caso se aísla mediante filtración por succión.

Se obtienen 2,9 g (67 % de la teoría) del ácido 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-4-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-benzoico con un punto de fusión de 236°C.

Ejemplo (II-4).



Se calientan durante 60 minutos bajo agitación, hasta 80°C, 7,4 g (20 mmoles) del 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-1,4-dimetil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-benzoato de (2,2-dimetil-propilo) en una mezcla constituida por dioxano, 50 ml

de agua y 1 g (15 mmoles) de hidróxido de sodio. A continuación se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua aproximadamente hasta la mitad de su volumen, se diluye con 100 ml de agua y se acidifica con ácido clorhídrico al 10 %. El producto cristalino formado en este caso se aísla mediante filtración por succión.

Se obtienen 4,9 g (81 % de la teoría) del ácido 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-1,4-dimetil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-benzoico con un punto de fusión de 222°C.

De manera análoga a la de los ejemplos (II-1) hasta (II-4) pueden prepararse por ejemplo también los compuestos de la fórmula general (II) indicados en la tabla 2 siguiente.

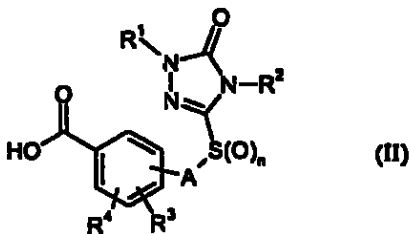
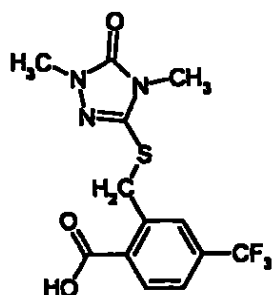


Tabla 2: Ejemplos de compuestos de la fórmula (II).

Ej. n°	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Datos físicos
II-5	2	(4) -	H	CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 285°C
II-6	2	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 298°C
II-7	0	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl	Fp.: 227°C
II-8	0	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl	Fp.: 203°C

Ej. n°	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Datos físicos
II-9	0	(2) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-	logP = 1,94 ^{a)}
II-10	0	(4) -	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 168°C
II-11	0	(4) -	n-C ₃ H ₇	CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 172°C
II-12	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 160°C
II-13	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 153°C
II-14	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 172°C
II-15	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-	Fp.: 177°C

El compuesto indicado en la tabla 2 anterior como ejemplo (II-9) puede prepararse por ejemplo de la manera siguiente:



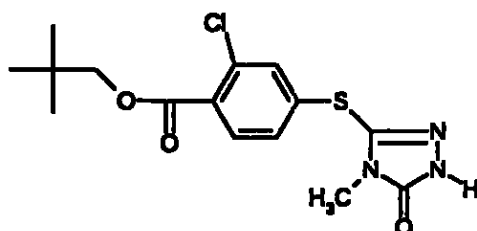
Se disponen 11,5 g (31,9 mmoles) del 2-[(4,5-dihidro-1,4-dimetil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanilmetil]-4-trifluormetil-benzoato de metilo en 200 ml de ciclohexano, se combinan con 50 ml de 2-metoxi-etanol y a continuación con 1,8 g de hidróxido de potasio. La mezcla de la reacción se agita durante 2 horas a temperatura ambiente (aproximadamente a 20°C) y a continuación se vierte sobre .

200 ml de agua. Tras sacudida con ácido clorhídrico 2N se aísla el producto cristalino formado mediante filtración por succión.

Se obtienen 7,5 g (68 % de la teoría) del ácido 2-[(4,5-dihidro-1,4-dimetil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanilmetil]-4-trifluórmetil-benzoico.

Productos de partida de la fórmula (VI):

Ejemplo (VI-1).

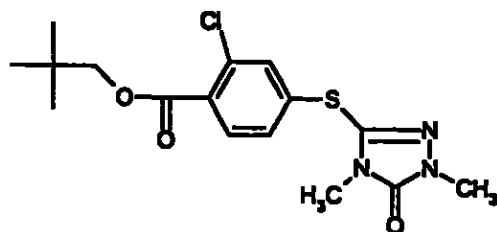


Se recogen 48,4 g (0,20 moles) de 4-amino-2-cloro-benzoato de neopentilo (véase la DE-A-2 445 529) en 100 ml de agua y se combinan, bajo agitación, gota a gota, con 100 g de ácido sulfúrico concentrado. Se añade, gota a gota, una solución de 14,1 g (0,20 moles) de nitrito de sodio en 40 ml de agua a -5°C bajo agitación a la mezcla anterior. La solución obtenida de este modo se añade rápidamente, gota a gota, bajo viva agitación, a una mezcla constituida por 26,2 g (0,20 moles) de 5-mercapto-4-metil-2,4-dihidro-1,2,4-triazol-3-ona, 8,0 g (0,20 moles) de hidróxido de sodio, 40,8 g (0,3 moles) de trihidrato de acetato de sodio, 2 g de dihidrato de cloruro de cobre (II), 300 ml de agua y 300 ml de cloruro de metileno, observándose aumentos de la temperatura de hasta aproximadamente 30°C y desprendimiento gaseoso. Al cabo de 30 minutos de agitación se separa la fase orgánica, se lava con agua, se seca con sulfato de sodio y se filtra. El filtrado se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua y el residuo se recristaliza en diisopropiléter.

Se obtienen 26,7 g (37 % de la teoría) del 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-4-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-benzoato de (2,2-dimetil-propilo) con un punto

de fusión de 138°C.

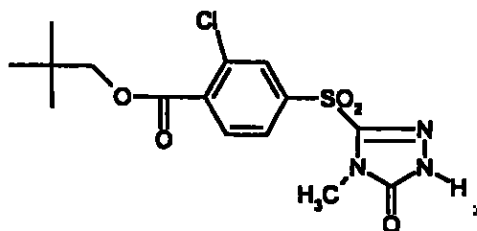
Ejemplo (VI-2).



Se recogen 21,4 g (60 mmoles) del 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-4-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-benzoato de (2,2-dimetil-propilo) en 150 ml de acetona y se calientan con 13,8 g (0,1 mol) de carbonato de potasio y 14,2 g (0,1 mol) de yodometano durante 16 horas a reflujo. A continuación se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua, el residuo se recoge en cloruro de metileno y se acidifica ligeramente con ácido clorhídrico 1N. La fase orgánica se lava de nuevo una vez con agua y con solución acuosa saturada de cloruro de sodio, se seca con sulfato de sodio y se filtra. El filtrado se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua, el residuo se digiere con éter de petróleo y el producto cristalino formado se aísla mediante filtración por succión.

Se obtienen 20,5 g (92 % de la teoría) del 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-4,4-dimetil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-benzoato de (2,2-dimetil-propilo) con un punto de fusión de 101°C.

Ejemplo (VI-3).

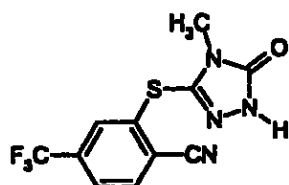


Se recogen 3,6 g (10 mmoles) del 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-4-metil-5-oxo-1H-

1,2,4-triazol-3-il)-sulfani]-benzoato de (2,2-dimetil-propilo) en 150 ml de cloruro de metileno y se combinan con 10 g de ácido 3-cloro-perbenzoico. Al cabo de 16 horas de agitación a 20°C se lava con con solución acuosa de bisulfito de sodio, a continuación con agua y finalmente co solución acuosa saturada de cloruro de sodio. La fase orgánica se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua, el residuo se digiere con dietiléter y el producto cristalino formado se aísla mediante filtración por succión.

Se obtienen 3,3 g (85 % de la teoría) del 2-cloro-4-[(4,5-dihidro-4-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfonil]-benzoato de (2,2-dimetil-propilo) con un punto de fusión de 177°C.

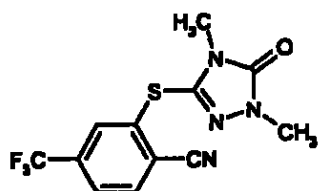
Ejemplo (VI-4).



Se agregan, a una mezcla formada por 10 g (76 mmoles) de 4-metil-5-sulfanil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona y 22,5 g (163 mmoles) de carbonato de potasio en 100 ml de dimetilsulfóxido, en el transcurso de 2 horas, 14 g (65 mmoles) de 2-nitro-4-trifluórmethyl-benzonitrilo. Al cabo de 4 horas de agitación a 50°C, se elimina la mayor parte del disolvente en vacío y el residuo se vierte sobre agua. El producto sólido precipitado se separa por filtración, se lava y se recrystaliza en n-propanol.

Se obtienen 6,5 g (33 % de la teoría) del 2-[(4-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-4-trifluórmethyl-benzonitrilo con un punto de fusión de 182°C (bajo descomposición).

Ejemplo (VI-5).



Se añaden, a una mezcla formada por 5,0 g (16,7 mmoles) de 2[(4-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-4-trifluórmethyl-benzonitrilo y 4,6 g (33,4 mmoles) de carbonato de potasio en 50 ml de acetonitrilo, 2,5 g (17,6 mmoles) de yodometano y se calienta la mezcla de la reacción durante 6 horas a 50°C. A continuación se elimina el disolvente en vacío y el residuo oleaginoso se recoge en agua y en diclorometano. La fase orgánica se separa, se seca sobre sulfato de magnesio y se libera del disolvente en vacío.

Se obtienen 5,1 g (97 % de la teoría) de 2-[(1,4-dimetil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-3-il)-sulfanil]-4-trifluórmethyl-benzonitrilo con un punto de fusión de 113°C.

De manera análoga a la de los ejemplos (VI-1) hasta (VI-5) pueden prepararse por ejemplo también los compuestos de la fórmula general (VI) indicados en la tabla 3 siguiente.

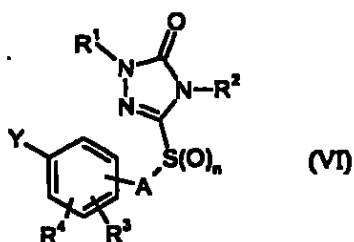


Tabla 3: Ejemplos de compuestos de la fórmula (VI).

Ej. n°	n	(Posición) A	R ¹	R ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	Y	Datos físicos
VI-6	2	(4) -	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	-		Fp.: 114°C
VI-7	0	(3) CH ₂	H	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		Fp.: 111°C
VI-8	0	(3) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl		logP = 2,12 ^{a)}
VI-9	0	(4) -	C ₂ H ₅	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 3,80 ^{a)}
VI-10	0	(4) -	n-C ₃ H ₇	CH ₃	(2) Cl	-		logP = 4,19 ^{a)}
VI-11	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 3,92 ^{a)}
VI-12	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 3,70 ^{a)}
VI-13	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 4,27 ^{a)}
VI-14	0	(4) -		CH ₃	(2) Cl	-		logP = 4,51 ^{a)}
VI-15	0	(2) -	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-	CN	Fp.: 113°C
VI-16		(2) CH ₂	CH ₃	CH ₃	(4) CF ₃	-		logP = 2,48 ^{a)}

Ejemplos de aplicación:**Ejemplo A.****Ensayo pre-brote.**

Disolvente: 5 Partes en peso de acetona.

Emulsionante: 1 Parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo, se mezcla 1 parte en peso de producto activo con la cantidad de disolvente indicada, se agrega la cantidad de emulsionante señalada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

Se siembran semillas de las plantas de ensayo en terreno normal. Al cabo de 24 horas, aproximadamente, se pulveriza el suelo con la preparación del producto activo de tal manera que se aplique, respectivamente, la cantidad de producto activo deseada por unidad de superficie. La concentración del caldo de pulverización se elegirá de tal modo que se aplique en 1.000 litros de agua por hectárea, respectivamente, la cantidad de producto activo deseada.

Al cabo de tres semanas se evalúa el grado de daños de las plantas en % de daños en comparación con el desarrollo del control no tratados.

Significan:

0 % = sin efecto (igual que los controles no tratados).

100 % = destrucción total.

En este ensayo muestran, por ejemplo, los compuestos según los ejemplos de obtención 1 y 15 con una compatibilidad parcialmente buena para con las plantas de cultivo, tal como, por ejemplo, algodón, maíz, soja y trigo, un potente efecto contra las malas hierbas.

Ejemplo B.

Ensayo de post-brote.

Disolvente: 5 Partes en peso de acetona.

Emulsionante: 1 Parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo, se mezcla 1 parte en peso de producto activo con la cantidad de disolvente indicada, se agrega la cantidad de emulsionante señalada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

Se pulverizan plantas de ensayo, que tienen una altura de 5 hasta 15 cm con la preparación del producto activo, de tal manera que, se apliquen respectivamente las cantidades de producto activo deseadas por unidad de superficie. La concentración de los caldos pulverizables se elige de tal forma que se aplique en 1.000 litros de agua/ha la cantidad deseada en cada caso de producto activo.

Al cabo de tres semanas se evalúa el grado de daños de las plantas en % de daños en comparación con el desarrollo de los controles sin tratar.

Significan:

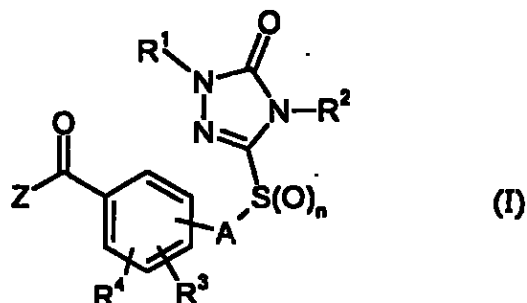
0 % = sin efecto (igual que los controles sin tratar).

100 % = destrucción total.

En este ensayo muestran, por ejemplo, los compuestos según los ejemplos de obtención 1 y 15, con una buena compatibilidad frente a las plantas de cultivo, tal como, por ejemplo, maíz, un potente efecto contra las malas hierbas.

REIVINDICACIONES

1.- Arilcetonas substituidas de la fórmula general (I)



en la que

n significa los números 0, 1 o 2,

A significa un enlace sencillo o significa alcanodiilo,

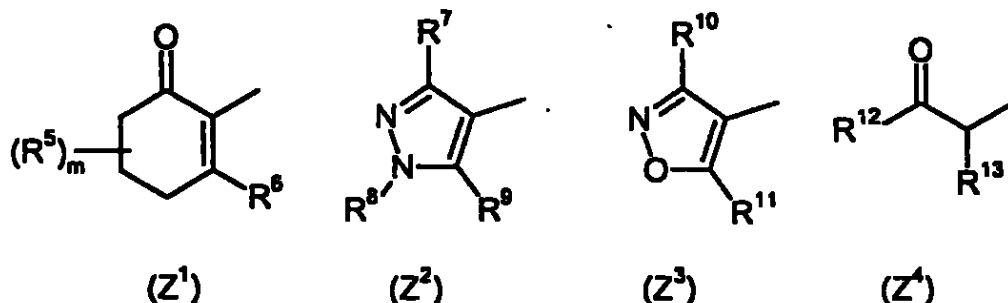
R¹ significa hidrógeno o significa alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo o arilalquilo substituidos respectivamente en caso dado,

R² significa hidrógeno, amino, o significa alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquenilo, alqueniloxi, alquinilo, alquiniloxi, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, arilamino o arilalquilo substituidos respectivamente en caso dado,

R³ significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxicarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino o dialquilaminosul-fonilo substituidos respectivamente en caso dado,

R⁴ significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxicarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino o dialquilaminosul-fonilo substituidos respectivamente en caso dado, y

Z significa uno de los agrupamientos siguientes



donde

m significa los números 0 hasta 6,

R⁵ significa halógeno o significa alquilo o alquiltio substituidos respectivamente en caso dado, o —en el caso en que m signifique 2— significa, junto con un segundo resto R⁵, alcanodiilo (alquileno),

R⁶ significa hidroxí, formiloxi, o significa alcoxi, alquiltio, alquilcarboniloxi, alcóxicarboniloxi, alquilaminocarboniloxi, alquilsulfoniloxi, alqueniloxi, alquiniloxi, ariloxi, ariltio, arilcarboniloxi, arilcarbonilalcoxi, arilsulfoniloxi, arilalcoxi o arilalquiltio substituidos respectivamente en caso dado,

R⁷ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alcóxicarbonilo o cicloalquilo substituidos respectivamente en caso dado,

R⁸ significa hidrógeno o significa alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, o arilalquilo substituidos respectivamente en caso dado,

R⁹ significa hidroxí, formiloxi, o significa alcoxi, alquilcarboniloxi, alcóxicarboniloxi, alquilaminocarboniloxi, alquilsulfoniloxi, alqueniloxi, alquiniloxi, arilalcoxi, arilcarboniloxi, arilearbonilalcoxi o arilsulfoniloxi substituidos respectivamente en caso dado,

R¹⁰ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa

alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxicarbonilo o alquiltio substituidos respectivamente en caso dado,

R¹¹ significa hidrógeno o significa alquilo o cicloalquilo substituidos respectivamente en caso dado,

R¹² significa hidrógeno o significa alquilo o cicloalquilo substituidos respectivamente en caso dado, y

R¹³ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alcoxi, alcoxicarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo o alquilsulfonilo substituidos respectivamente en caso dado,

con inclusión de todas las posibles formas tautómeras de los compuestos de la fórmula general (I) y de las sales posibles de los compuestos de la fórmula general (I).

2.- Compuestos según la reivindicación 1, caracterizados porque

A significa un enlace sencillo o significa alcanodiilo con 1 a 6 átomos de carbono,

R¹ significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alquenilo o alquinilo con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, significa cicloalquilo o cicloalquilalquilo con respectivamente 3 a 6 átomos de carbono en el grupo cicloalquilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o significa arilo o arilalquilo con respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en los grupos arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de

carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

R^2 significa hidrógeno, amino, significa alquilo, alcoxi, alquilamino, o dialquilamino con, respectivamente, 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alquenilo, alqueniloxi, alquinilo o alquiniloxi con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, significa cicloalquilo o cicloalquilalquilo con respectivamente 3 a 6 átomos de carbono en el grupo cicloalquilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o significa arilo, arilamino o arilalquilo con respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en el grupo arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

R^3 significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxicarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino, o dialquilaminosulfonilo con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, y

R^4 significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxicarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino o dialquilaminosulfonilo con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respec-

tivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

3.- Compuestos según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizados porque m significa los números 0, 1, 2, 3 o 4,

R⁵ significa halógeno o significa alquilo o alquiltio con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o en caso dado -significa también, cuando m signifique 2- junto con un segundo resto R⁵, alcanodiilo (alquileo) con 2 a 6 átomos de carbono,

R⁶ significa hidroxi, formiloxi, o significa alcoxi, alquiltio, alquilcarboniloxi, alcoxi-carboniloxi, alquilaminocarboniloxi o alquilsulfoniloxi con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alqueniloxi o alquiniloxi con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, o significa ariloxi, ariltio, arilcarboniloxi, arilcarbonilalcoxi, arilsulfoniloxi, arilalcoxi o arilalquiltio con respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en el grupo arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

R⁷ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, significa alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo o alcoxycarbonilo con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por

241
242

ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R⁸ significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alquenilo o alquinilo con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, significa cicloalquilo o cicloalquilalquilo con respectivamente 3 a 6 átomos de carbono en el grupo cicloalquilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o significa arilo o arilalquilo con respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en el grupo arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

R⁹ significa hidroxiloxi, formiloxi, significa alcoxi, alquilcarboniloxi, alcoxycarboniloxi, alquilaminocarboniloxi o alquilsulfoniloxi con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alqueniloxi o alquiniloxi con respectivamente 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por ciano o por halógeno, o significa arilalcoxi, arilcarboniloxi, arilcarbonilalcoxi o arilsulfoniloxi con respectivamente 6 o 10 átomos de carbono en el grupo arilo y, en caso dado, 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

R¹⁰ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alquilcarbonilo, alcoxi, alcoxycarbonilo o alquiltio con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

R¹¹ significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R¹² significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y

R¹³ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alcoxi, alcoxycarbonilo, alquiltio, alquilsulfinilo o alquilsulfonilo con respectivamente 1 a 6 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

4.- Compuestos según la reivindicación 1, caracterizados porque

A significa un enlace sencillo o significa alcanodiilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R¹ significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propinilo o butinilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropilmetilo, ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo o ciclohexilmetilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metilo o por etilo, o significa fenilo, bencilo o feniletilo substituidos respectivamente en caso dado por nitro,

por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluórmétilo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-, s- o t-butoxi, por difluórmétoxi o por trifluórmétoxi,

R² significa hidrógeno, amino, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, o s-butilamino, dimetilamino o dietilamino substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propeniloxi, buteniloxi, propinilo, butinilo, propiniloxi o butiniloxi substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropilmetilo, ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo o ciclohexilmetilo substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metilo o por etilo, o significa fenilo, fenilamino, bencilo o feniletilo substituídos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluórmétilo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-, s- o t-butoxi, por difluórmétoxi o por trifluórmétoxi,

R³ significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, acetilo, propionilo, n- o i-buti-roilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n- o i-propoxicarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino, dietilamino, dimetilaminosulfonilo o dietilaminosulfonilo substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, y

R^4 significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, acetilo, propionilo, n- o i-butirolilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, n- o i-propoxycarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino, dietilamino, dimetilamino o dietilaminosulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi.

5.- Compuestos según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque

m significa los números 0, 1, 2 o 3,

R^5 significa flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, o en caso dado también —cuando m signifique 2— significa junto con un segundo resto R^5 , etano-1,2-diilo (dimetileno), propano-1,3-diilo (trimetileno) o butano-1,4-diilo (tetrametileno),

R^6 significa hidroxilo, formiloxi, significa metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, acetiloxi, propioniloxi, n- o i-butiroliloxi, metoxycarboniloxi, etoxycarboniloxi, n- o i-propoxycarboniloxi, metilaminocarboniloxi, etilaminocarboniloxi, n- o i-propilaminocarboniloxi, metilsulfoniloxi, etilsulfoniloxi, n- o i-propilsulfoniloxi substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi o por etoxi, significa propeniloxi, buteniloxi, propiniloxi o butiniloxi substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, o

significa fenoxi, feniltio, benciloxi, bencilmetoxi, fenilsulfoniloxi, fenilmetoxi, fenilmetiltio o bencilo substituídos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluórmétilo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-, s- o t-butoxi, por difluórmétoxi o por trifluórmétoxi,

R⁷ significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro, bromo, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n- o i-propoxicarbonilo substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por metoxi o por etoxi o significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo o por etilo,

R⁸ significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propinilo o butinilo substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropilmetilo, ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo o ciclohexilmetilo substituídos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo o por etilo, o significa fenilo o bencilo substituídos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluórmétilo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-, s- o t-butoxi, por difluórmétoxi o por trifluórmétoxi,

R⁹ significa hidroxí, formiloxi, significa metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-

butoxi, acetiloxi, propioniloxi, n- o i-butiroliloxi, metoxycarboniloxi, etoxycarboniloxi, n- o i-propoxycarboniloxi, metilaminocarboniloxi, etilaminocarboniloxi, n- o i-propilaminocarboniloxi, metilsulfoniloxi, etilsulfoniloxi, n- o i-propilsulfoniloxi substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, significa propeniloxi, buteniloxi, propiniloxi o butiniloxi substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, o significa fenilmetoxi, benciloxi, benzoilmetoxi, o fenilsulfoniloxi substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por trifluórmtilo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por n-, i-, s- o t-butoxi, por difluórmtilo o por trifluórmtilo,

R¹⁰ significa hidrógeno, ciano, carbamilo, tiocarbamilo, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, acetilo, propionilo, n- o i-butirolilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, n- o i-propoxycarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi,

R¹¹ significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi o por etoxi, o significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo o por etilo,

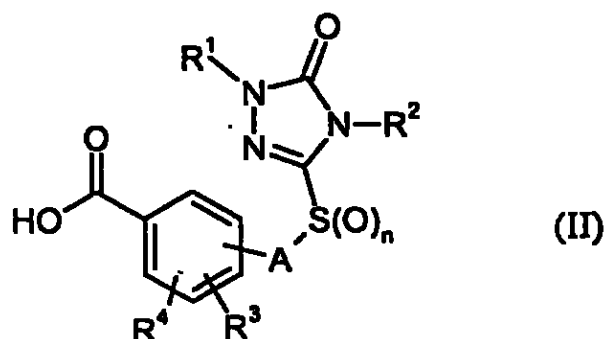
R¹² significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi o por etoxi o significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por

cloro, por bromo, por metilo o por etilo, y

R^{13} significa hidrógeno, ciano, carbamoilo, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n- o i-propoxicarbonilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metoxi o por etoxi.

6.- Procedimiento para la obtención de los compuestos según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque

(a) se hacen reaccionar ácidos benzoicos substituidos de la fórmula general (II)



en la que

n, A, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 tienen el significado indicado en una de las reivindicaciones 1, 2 y 4

o derivados reactivos de los mismos,

con compuestos de la fórmula general (III)



en la que

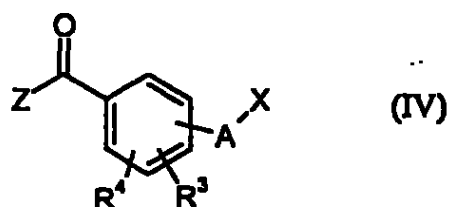
Z tiene el significado indicado en una de las reivindicaciones 1, 3 y 5

en caso dado en presencia de un agente deshidratante, en caso dado en presencia de

uno o varios agentes auxiliares de la reacción y, en caso dado, en presencia de un diluyente,

o porque

(b) se hacen reaccionar halógenoalquil-arilcetonas de la fórmula general (IV)

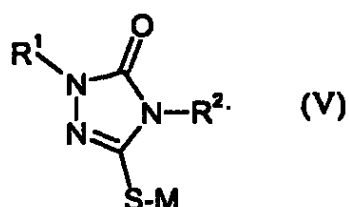


en la que

A, R³, R⁴ y Z tienen el significado indicado en una de las reivindicaciones 1 a 5 y

X significa halógeno,

con compuestos de la fórmula general (V)



en la que

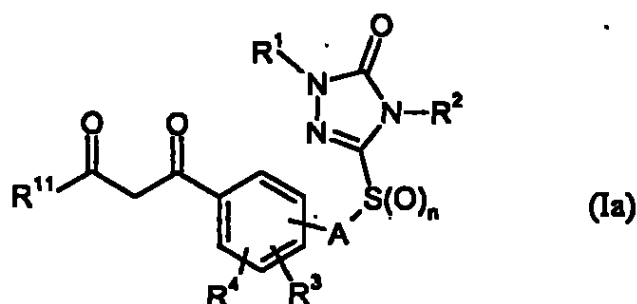
R¹ y R² tienen el significado indicado en una de las reivindicaciones 1, 2 y 4 y

M significa hidrógeno o un equivalente de metal,

en caso dado en presencia de un agente auxiliar de la reacción, y, en caso dado, en presencia de un diluyente,

o porque

(c) se hacen reaccionar benzoilcetonas de la fórmula general (Ia)



en la que

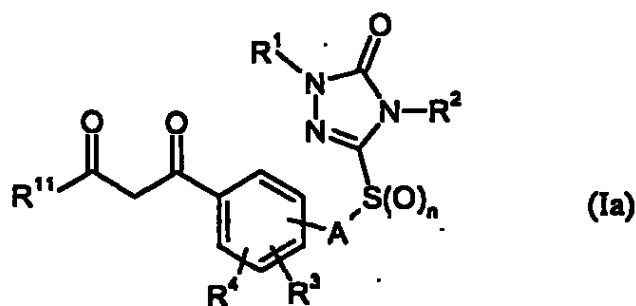
n, A, R¹, R², R³, R⁴ y R¹¹ tienen el significado indicado en una de las reivindicaciones 1 a 5,

con un éster del ácido ortoformico o con N,N-dimetil-formamido-acetal o con un éster del ácido cianoformico o con disulfuro de carbono (sulfuro de carbono) y con un agente de alquilación, y a continuación con hidroxilamina o con un aducto de ácido de la misma,

en caso dado en presencia de uno o varios agentes auxiliares de la reacción y, en caso dado, en presencia de uno o varios diluyentes,

y, en caso dado después de la realización de los procedimientos (a), (b) o (c) según la invención se llevan a cabo en los compuestos, obtenidos de este modo, de la fórmula general (I) en el ámbito de la definición de los sustituyentes, de manera usual, reacciones de sustitución, de oxidación o de reducción y/o los compuestos de la fórmula general (I) se transforman, de manera usual, en compuestos de tipo salino.

7.- Benzoilcetonas de la fórmula general (Ia)



en la que

n, A, R¹, R², R³, R⁴ y R¹¹ tienen el significado indicado en una de las reivindicaciones 1 a 5.

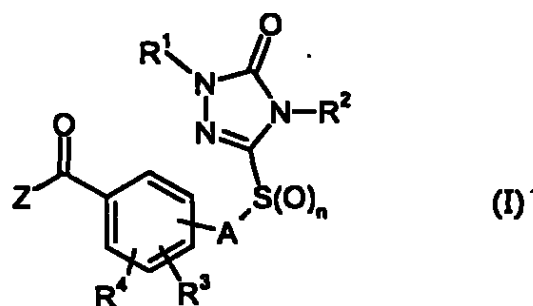
8.- Empleo de al menos un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 5, para la lucha contra las plantas indeseables.

9.- Agentes, caracterizados porque tienen un contenido en al menos un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 5 y extendedores usuales.

251
282

RESUMEN

La invención se refiere a nuevas arilcetonas, substituidas de la fórmula general (I)



en la que

n, A, R¹, R², R³, R⁴ y Z tienen el significado indicado en la descripción, a procedimientos para su obtención y a su empleo como herbicidas.



252
258

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

NIT : B00176089-2

Fecha: 2000-09-28 17:32:23
Pagada: 2000-09-28 17:32:23
Dependencia: 2000-09-28 17:32:23

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 52,338
FECHA : AGOSTO 22 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	No. PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00110-6	2879236	17,729,500.00

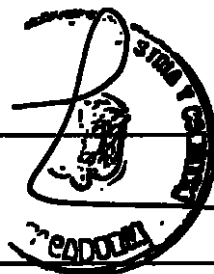
***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRANITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	608,000.00
	TOTAL :	608,000.00

SON: SEISCIENTOS OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____



Colo 00698-801-127-3

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

253



REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PATENTE DE INVENCION [X]

MODELO DE UTILIDAD []

- | | | | |
|---------|---|-----|-----|
| PAG 1 | • Nombre e identificación del Solicitante | 1 | [X] |
| | • Nombre e identificación del Inventor | 1 | [X] |
| | • Título o nombre de la Invención | 1 | [X] |
| PAG 2 | • Descripción | 2 | [X] |
| PAG 69 | • Reivindicaciones | 69 | [X] |
| PAG. 85 | • Resumen | 85 | [X] |
| PAG 258 | • Comprobante de Pago | 285 | [X] |
| | • Poder, cuando proceda | | [] |
| | • Copia de la primera solicitud de patente, si reivindica prioridad, señalándola expresamente | | [] |
| | • Firma del solicitante o apoderado | | [] |

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 []
- Poder, cuando proceda []
- Firma del solicitante o apoderado []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable

[Handwritten Signature]
Fec: 2009-09-28 17:22:53
Dependencia: 0000 MINISTERIO DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Conmutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 31 25 e-mail: info@ic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PRIMER EXAMEN DE FORMA

EXPEDIENTE 00-73868

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 París.

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 París; Concepto: 5 de enero de 1999 S.I.C.).

SI ☒ NO ☐ CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS

OBSERVACIONES

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.

Bogotá, D.C., 29 de septiembre del 2000

EXAMINADOR JURIDICO.

202022

261
255

PRIMER EXAMEN DE FORMA

Radicación no 0-73866

Concepto Técnico no 1945 Clasificación Internacional de Patentes A01N49/653

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 .
- SI ☒ NO ☐ Contiene el título o nombre de la invención .
- 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.
- 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)

Se debe indicar en el título el procedimiento de obtención y los agentes herbicidas

Bogotá, D.C., 24 de noviembre de 2000

EXAMINADOR TÉCNICO
Código 202001

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
1er examen de forma

256
262

CONCEPTO TÉCNICO No.1945
EXPEDIENTE No. 00-73866.

IPC: A01N43/653

Complementar el título con el procedimiento de obtención y los agentes herbicidas.

Examinador Técnico de Patentes
202001

Bogotá, D.C. 24 de noviembre de 2000

Expediente 00-73866

Auto 3463

LA JEFE DE DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TENIENDO EN CUENTA:

PRIMERO: Que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 13 y 14 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena y los artículos 3 y 4 del Decreto 117 de 1994.

SEGUNDO: Que el solicitante hizo manifestación expresa pidiendo que la solicitud sea publicada a los 18 meses contados a partir de la fecha de presentación de la solicitud, esto es el día 28 de Marzo del 2002.

DISPONE:

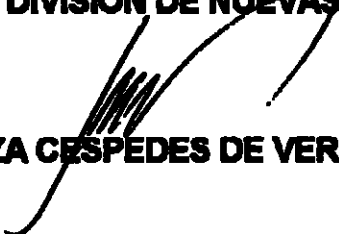
ARTICULO PRIMERO: Reconocer personería al doctor EMILIO FERRERO, como apoderado del solicitante, en los términos y para los efectos del poder conferido.

ARTICULO SEGUNDO: Enviar el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial, conforme lo establece el artículo 23 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, teniendo en cuenta la oportunidad señalada.

CUMPLASE

Dado en Bogotá D.C., a los _____.

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES,


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

Bogotá D.C., 14-07-2006 el extracto de esta solicitud fue publicado en el N° 58 (de fecha 30-07-02) de la Gaceta de la Propiedad Industrial. El término hábil señalado por la ley expiró el 25-10-02 y SI NO X se presentaron observaciones por parte de terceros.

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia