

74

ESCOBAR - URIBE ASOCIADOS
A B O G A D O S

Carrera 11A No. 94-76 Of. 305 - P.O. Box 94948, Bogotá, Colombia, S.A.
Tels: (571) 6162051 - 6162061 - 6161859 - 6161869
Fax: (571) 6161889

2426/P

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
E. S. D.

Re: Expediente No. 01.009.426

Solicitud de patente a nombre de
SYNGENTA PARTICIPATIONS AG

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Radicación: 01039426 06000002 Folios: 94
Fecha (RSD): 2001-02-26 15:56:44
Tramite: 632 PATENTES D 1 REGISTRO/ 329 COMPLETOS
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Yo, JIMENA ESCOBAR URIBE, identificada como aparece al pie de mi firma, obrando como apoderada de la sociedad SYNGENTA PARTICIPATIONS AG, solicitante de la patente de la referencia, anexo al presente memorial los siguientes documentos:

1. Copia certificada de la solicitud de Patente Número 275/00 ✓
presentada en Suiza el día 10 de febrero de 2000 a nombre de NOVARTIS AG, con la debida traducción de lo pertinente, incluyendo el capítulo reivindicatorio correspondiente.

A este mismo respecto, debe tenerse en cuenta que en la segunda página de la copia en mención, la Oficina de Patentes correspondiente certificó la fecha de presentación de esa solicitud, cumpliéndose de esta forma todos y cada uno de los requisitos establecidos en el inciso segundo del artículo 10 de la decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina.

2. Documento de traspaso de derecho de prioridad, debidamente legalizado y traducido, suscrito por la sociedad NOVARTIS AG a favor de la sociedad SYNGENTA PARTICIPATIONS AG, solicitante de la patente de la referencia.

Señor Superintendente,


JIMENA ESCOBAR URIBE
C.C.39.779.452 de usaquén
T.P. 68228

25 27

TRADUCCION OFICIAL No. 043/2001 hecha el día 15 de febrero de 2001 por Luz Helena Villamil Jiménez, traductora oficial con cédula de ciudadanía No. 41.750.053 de Bogotá y con certificado de idoneidad de fecha 17 de febrero de 2000, de un documento escrito en Inglés el cual para su identificación se sella con el sello de la traductora.

TRASPASO DE DERECHO DE PRIORIDAD

CO Caso PH/5 -31322A

Cesión de Derechos de Prioridad

Yo/Nosotros, los abajo firmantes

**Novartis AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basilea
Sulza**

cedemos a Syngenta Participations AG, un cuerpo social organizado de conformidad con las leyes de Sulza, de Schwarzwaldallee 215, 4058 Basilea, Sulza, el derecho de prioridad para Colombia

respecto del invento revelado y reivindicado en mi (nuestra) solicitud(es) de patente adelante identificada, y en consecuencia de ello, autorizamos a Syngenta Participations AG para presentar en Colombia

en su nombre una solicitud de patente correspondiente a mi (nuestra) solicitud de patente presentada

en Sulza

en Febrero 10, 2000 bajo el No. 275/00

reivindicando la prioridad de mi (nuestra) solicitud(es) de patente arriba mencionada(s) de conformidad con las disposiciones del Convenio Internacional.

Lugar y fecha: Basilea, Sulza, Diciembre 12, 2000

Novartis AG

**_____(firmado)
Hans-Rudolph Haus
Administrador de Patentes y Marcas**

**_____(firmado)
Henriette Brunner
Administradora de Patentes y Marcas**

Luz Helena Villamil J.
TRADUCTORA OFICIAL

Atestación

Yo, el abajo firmante notario público en Basilea, Suiza, certifico por la presente que las firmas anteriores son las firmas genuinas del Sr, Hans Rudolph Haus, ciudadano de Hottwil, Suiza, residente en Olsberg, Suiza, y la Sra. Henriette Brunner, ciudadana de Röschenz, Suiza, residente en Basilea, Suiza, ambos en representación de Novartis AG en Basilea, Suiza, el primero como apoderado y la segunda como apoderada, ambos con firmas conjuntas. La autenticidad de las firmas se estableció por comparación.

BASILEA, este 3 (tres) de enero de 2001 (dosmiluno).

(sello en tinta)

Firma del notario.

Legalización

Por la presente certificamos que la firma del Sr. Dr. M. Staehelin, notario público en Basilea, Suiza, a quien personalmente conozco, es genuina.

Leg. Prot. Nr. 34 / 2001

Basilea: Enero 4, 2001

No. 164

Cancillería Estatal del

Cantón de Basilea - Ciudad :

(sello en tinta)

(firmado)

Heidi Fischer :

CERTIFICACION CONSULAR

Expedida bajo el No. 0010 el 5 de enero de 2001 por el Segundo Secretario Encargado de las funciones consulares de la Embajada de Colombia en Berna, Suiza, por medio de la cual se autentica la firma de la señora Heidi Fischer, quien legalizó el documento en su calidad de Oficial de la Cancillería del Cantón de Basilea. Esta certificación consular fue legalizada al respaldo por el Ministerio de Relaciones Exteriores bajo el número el 404168 18 de enero de 2001.

La anterior es traducción fiel y completa del documento inicialmente identificado, de la cual se conserva copia en este archivo para su confrontación.

LUZ HELENA VILLAMIL J.
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
INGLÉS - ESPAÑOL - INGLÉS

CERTIFICADO DE IDONEIDAD - FEB 17/2000

Luz Helena Villamil

Luz Helena Villamil Jiménez
Certificado de Idoneidad
Febrero 17 de 2000

Atestación

Yo, el suscrito, en virtud de las facultades conferidas por el Poder Judicial de la Federación, en el caso de la presente, certifico que el Sr. [Nombre] ha sido designado como [Cargo] en el [Ente], de conformidad con lo establecido en el artículo [Artículo] del [Ley].

En la ciudad de [Ciudad], a los [Día] de [Mes] de [Año].

Atestado en [Lugar], a los [Día] de [Mes] de [Año].

Por el presente, se certifica que el Sr. [Nombre] ha sido designado como [Cargo] en el [Ente], de conformidad con lo establecido en el artículo [Artículo] del [Ley].

En la ciudad de [Ciudad], a los [Día] de [Mes] de [Año].

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
2001 FEB 20 A/11:53

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTÁ D.C.

RECEPCION DE DOCUMENTOS

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

18 8 3

COYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESHERRERA
LAS FUENTES INTERNAS

En la ciudad de [Ciudad], a los [Día] de [Mes] de [Año].



Case

PH/5 -31322A

2426

27

28

Assignment of Priority Rights

I / We, the undersigned

**Novartis AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel
Switzerland**

assign to Syngenta Participations AG, a body corporate organized according to the laws of Switzerland, of Schwarzwaldallee 215, 4058 Basel, Switzerland, the right of priority

for Colombia

in respect of the invention disclosed and claimed in my (our) patent application(s) hereinafter identified, and in consequence thereof, authorize Syngenta Participations AG to file

in Colombia

in its name a patent application corresponding to my (our) patent application(s) filed

in Switzerland

on February 10, 2000 under No. 275/00

while claiming the priority of my (our) above named patent application(s) in conformity with the dispositions of the International Convention.

Place and Date: Basel, Switzerland, December 12, 2000

Novartis AG

Hans-Rudolf Haus
Patent and Trademark Administrator

Henriette Brunner
Patent and Trademark Administrator

LUZ HELENA VILLAMIL J.
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
INGLES - ESPANOL - INGLES

CERTIFICADO DE IDONEIDAD - FEB. 17/2000



Consulado de Colombia

Berna

AUTENTICACION DE FIRMA NO. 0010

BERNA, 05 DE ENERO DEL 2001

EL SUSCRITO SEGUNDO SECRETARIO ENCARGADO
DE LAS FUNCIONES CONSULARES DE LA EMBAJADA DE LA
REPÚBLICA DE COLOMBIA

CERTIFICA

Que la señora *HEIDI FISCHER*, que autoriza el presente documento, ejercía legalmente en la fecha expresada, las funciones de Oficial de la Cancillería de Estado del Cantón de Basilea y que la firma y sello que en el documento aparecen como suyos, son los que usa y acostumbra en sus actos oficiales, de acuerdo con el registro que se lleva en este Consulado.

El Suscrito Segundo Secretario Encargado de las Funciones Consulares de la Embajada, no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento autenticado.


José Ignacio Arbeláez M.

- Pagado Impuesto de Timbre: U\$ 7.00
- Pagado Derechos Consulares: U\$ 15.00

C NFEDERACION SUIZA

CERTIFICADO

Los documentos adjuntos están conformes con los documentos técnicos, originales de la Solicitud de Patentes para Suiza y Leichtenstein especificado en la página siguiente. Suiza y el Principado de Leichtenstein forman un territorio de protección uniforme. Por lo tanto, la protección sólo se puede solicitar para los dos países juntos.

Berna, 27 de noviembre de 2000

Oficina Federal de la Propiedad Intelectual

El jefe de la Sección

(hay una firma)

Rolf Hofstetter

Solicitud de Patente No. 2000 0275/00**Certificación de depósito (Art. 46, Ab. 5 PatV)**

El Instituto Federal para la Propiedad Intelectual certifica el ingreso de la solicitud de patente suiza identificada a continuación más detalladamente.

Título:

Nuevo uso de herbicidas.

Solicitante:

Novartis AG

Schwarzwaldallee 215

4058 Basilea

Fecha de presentación: 10. 02. 2000

Clases previstas: A01N, C07D

Hay un sello que reza: "EJEMPLAR INVARIABLE"

NUEVO USO DE HERBICIDAS

La presente invención se refiere al uso de sales herbicidas activas de N-[3-(2-trifluoro-etoxi)-piridin-2-il-sulfonil]-N'-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-urea en ciertos cultivos de plantas útiles, tolerantes al herbicida, especialmente en cultivos de maíz, porotos de soja y arroz tolerantes al herbicida.

En el caso del empleo de herbicidas se pueden dañar también las plantas de cultivo de manera considerable, por ejemplo, en función de la dosis del herbicida y de la forma de aplicación, de las plantas de cultivo, de la naturaleza del suelo, de las condiciones climáticas, como duración de la exposición a la luz, temperatura y cantidades de precipitación. Sin embargo, se puede lograr un control selectivo de las malezas, utilizando el herbicida en los cultivos donde la planta útil se ha vuelto más o menos resistente a la acción fitotóxica del herbicida por medio de los métodos de reproducción o técnicas genéticas.

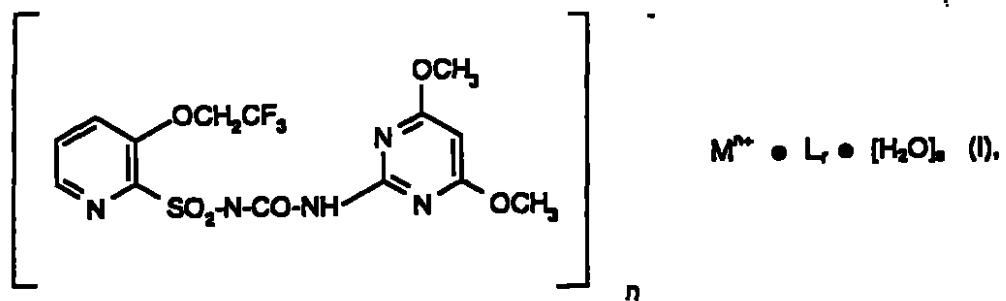
Los cultivos tolerantes al herbicida de plantas útiles generalmente son resistentes a la acción fitotóxica de los herbicidas, cuyo efecto está basado en un mecanismo específico (por ejemplo, los inhibidores de acetolactato sintasa). Se ha demostrado, sin embargo, que estos herbicidas, a pesar de tener un modo de acción común sobre las plantas cultivadas resistentes a esa clase de herbicida, a menudo son muy variables en su acción, esto es, dependiendo de la estructura molecular del herbicida y el coeficiente de aplicación, existen diferencias considerables en el comportamiento de la tolerancia de la planta cultivada. De acuerdo con esto un herbicida es, frecuentemente, adecuado para una variedad específica de la planta cultivada.

La WO 97/41218 describe, por ejemplo, a las plantas de arroz que son tolerantes a la acción fitotóxica de herbicidas como imazetapir, imazaquin, primisulfuron, nicosulfuron, sulfometuron, imazapir, imazamet e imazamox. La US-

A- 4.761.373 describe las plantas de maíz que son resistentes a la acción fitotóxica de ciertas sulfonamidas, por ejemplo, clorsulfuron.

Ahora se ha descubierto que sales especiales de la N-[3-(2-trifluoroetoxy)-piridin-2-il-sulfonil]-N'-(4,6-dimetoxy-pirimidin-2-il)-urea son extremadamente adecuadas para controlar las malezas en los cultivos tolerantes al herbicida seleccionados entre el maíz, arroz y poroto de soja.

De acuerdo con la invención, por lo tanto, se propone un método para controlar el crecimiento no deseado de plantas en los cultivos tolerantes al herbicida de plantas útiles seleccionadas de maíz, arroz y poroto de soja, que está caracterizado porque se aplica un compuesto de la Fórmula I



donde

M es un metal alcalino o alcalinotérreo;

n es 1 o 2;

r y s son cada uno, independientemente entre sí 0, ½, 1, 1 ½, 2, 2 ½ ó 3; y

L es acetato de etilo, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, acetona, butanona, cloruro de metileno, triclorometano, tricloroetano, tetrahidrofurano, dietil éter, 1,2-dimetoxietano, dioxano, metil ter-butil éter, clorobenceno, tolueno o xileno en una cantidad herbicidamente efectiva a las plantas o a su espacio vital.

M como un metal alcalino o metal alcalinotérreo en el contexto de la presente invención preferentemente es sodio, potasio, magnesio o calcio.

La presente invención incluye a todas las modificaciones cristalinas que se pueden formar con los compuestos de la fórmula I.

Los compuestos de la fórmula I preferidos para el método de acuerdo con la invención se caracterizan porque L es dioxano, tetrahidrofurano o agua. También se prefieren los compuestos de la fórmula I donde n es 1, siendo M especialmente sodio.

También se prefieren los compuestos de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 0.

Para el método de acuerdo con la invención, se debe mencionar especialmente a la forma amorfa sólida del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 0. Por ejemplo, la forma sólida amorfa se puede utilizar en la preparación de otras modificaciones cristalinas, como por ejemplo, la modificación C.

Como compuestos individuales del alcance de la fórmula I que se prefieren muy especialmente para usar en el método de la presente invención, se pueden mencionar aquellos compuestos seleccionados de:

a) la modificación B del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 1, caracterizado por el diagrama de rayos X de polvo con d[Å]/intensidad: 10,0/medio; 9,2/fuerte; 8,6/muy débil; 8,1/débil; 7,2/fuerte; 6,9/fuerte; 6,4/medio; 5,82/fuerte; 5,75/fuerte; 5,64/muy fuerte; 5,53/muy débil; 5,13/medio; 4,97/muy fuerte; 4,65/medio; 4,30/muy fuerte; 4,22/débil; 4,15/muy débil; 4,02/débil; 3,94/débil; 3,79/medio; 3,73/débil; 3,68/medio; 3,61/débil; 3,58/débil; 3,52/muy fuerte; 3,42/muy débil; 3,37/débil; 3,31/muy débil; 3,27/muy débil; 3,23/débil; 3,18/medio; 3,08/muy débil; 3,03/muy débil; 2,95/muy débil; 2,87/fuerte; 2,82/muy débil; 2,79/muy débil; 2,73/muy débil; 2,68/ muy débil; 2,65/muy débil; 2,63/muy débil; 2,60/débil; 2,57/débil;

b) la modificación J del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es $\frac{1}{2}$ y s es 0, caracterizado por el diagrama de rayos X de polvo con d[Å]/intensidad: 15,7/débil; 10,2/muy fuerte; 8,2/débil; 7,8/débil; 7,3/débil; 6,7/débil; 6,5/muy débil; 6,2/medio; 5,64/muy débil; 5,53/débil; 5,42/débil; 5,09/ débil; 4,96/medio; 4,86/muy débil; 4,60/ medio; 4,37/medio; 4,24/débil; 4,11/muy fuerte; 3,95/muy débil; 3,90/débil; 3,81/muy débil; 3,71/medio; 3,62/débil; 3,52/muy débil; 3,43/fuerte; 3,37/débil; 3,32/muy débil; 3,27/débil; 2,94/muy débil; 2,82 /medio;

c) la modificación K del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 0, caracterizado por el diagrama de rayos X de polvo con d[Å]/intensidad: 13,4/débil; 10,1/muy fuerte; 9,3/muy fuerte; 7,8/débil; 6,9/muy débil; 6,7/muy débil; 5,63/muy débil; 5,35/medio; 4,66/débil; 4,44/muy débil; 4,35/débil; 4,12/fuerte; 3,94/fuerte; 3,87/muy débil; 3,76/débil; 3,61/medio; 3,49/muy débil; 3,40/muy débil;

d) la modificación C del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 1, caracterizado por el diagrama de rayos X de polvo con d[Å]/intensidad: 13,1/medio; 11,0/muy fuerte; 8,8/débil; 7,7/muy fuerte; 7,2/muy fuerte; 7,0/débil; 6,4/débil; 6,2/fuerte; 5,96/débil; 5,90/débil; 5,64/fuerte; 5,47/débil; 5,34/medio; 5,19/débil; 4,79/débil; 4,74/medio; 4,64/muy débil; 4,55/fuerte; 4,47/débil; 4,35/fuerte; 4,26/medio; 4,13/débil; 4,06/muy débil; 3,92/muy fuerte; 3,87/débil; 3,79/muy fuerte; 3,67/débil; 3,61/medio; 3,58/fuerte; 3,47/débil; 3,32/muy débil; 3,24/medio; 3,14/débil; 3,12/débil; 3,07/débil; 3,04/fuerte; 2,97/muy débil; 2,92/muy débil; 2,88/débil; 2,82/débil; 2,77/muy débil; 2,74/muy débil; 2,69/débil; 2,66/muy débil; y

e) la modificación I del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es 1 y s es 1, caracterizado por el diagrama de rayos X de polvo con d[Å]/intensidad: 11,6/débil; 9,8/muy débil; 8,0/muy fuerte; 7,6/medio;

6,7/fuerte; 6,4/muy débil; 6,3/débil; 6,1/muy débil; 5,80/medio; 5,66/muy débil; 5,47/fuerte; 5,12/muy débil; 5,08/muy débil; 4,84/débil; 4,76/débil; 4,47/fuerte; 4,40/débil; 4,21/medio; 4,19/medio; 4,15/muy débil; 4,00/muy débil; 3,93/muy débil; 3,84/medio; 3,72/muy fuerte; 3,58/medio; 3,52/medio; 3,32/muy débil; 3,28/muy débil; 3,25/muy débil; 3,11/muy débil; 3,07/muy débil; 2,95/muy débil; 2,86/débil; 2,82/muy débil; 2,75/muy débil; 2,57/débil; 2,49/muy débil.

También se prefiere:

a) la modificación K del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 0, preparado por medio del secado del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es $\frac{1}{2}$ y s es 0 (modificación J) a una temperatura entre 35°C y 65 °C al vacío;

b) la modificación C del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 1, preparado ya sea

i) poniendo en contacto la forma sustancialmente amorfa (modificación A) con aire con una humedad relativa del 98 %, o bien

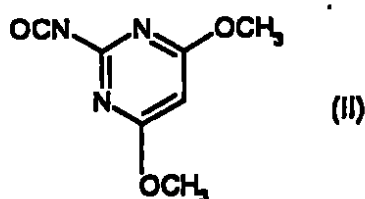
ii) agregando agua a la modificación K del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 0, en una relación del agua con la modificación K entre 0,1 : 1 y 0,4 : 1 y, separando y secando el producto resultante a una temperatura entre 30-90 °C y una presión entre 0,01 y 0,1 bar,

c) la modificación B del compuesto de la Fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 1, preparada agregando agua al compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1 y L, r y s tienen el significado indicado para la fórmula I, en una relación entre el agua y el compuesto de 0,5 : 1 a 20 : 1, filtrando y secando el residuo de filtración a una temperatura entre 30-90 °C y una presión entre 0,01 y 0,1 bar, o preferentemente, preparada agregando agua al compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es $\frac{1}{2}$ y s es 0 (modificación K), o al compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, L es

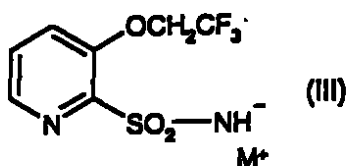
tetrahidrofurano, r es $\frac{1}{2}$ y s es 0 (modificación J), o al compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es 1 y s es 1 (modificación I), o al compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 1 (modificación C), en una relación entre el agua y la modificación K, J, I o C de 0,5 : 1 a 20 : 1, filtrando y secando el residuo de la filtración a una temperatura de 30-90 °C y una presión entre 0,01 y 0,1 bar.

En el caso de la modificación K, se debe hacer una mención especial a la estabilidad termodinámica sorprendentemente elevada y a las propiedades no higroscópicas. Además, la modificación B exhibe un elevado grado de estabilidad, especialmente, ante la presencia de agua. Esta propiedad es especialmente ventajosa para la preparación de las formulaciones del ingrediente activo.

Los compuestos de la Fórmula I se pueden preparar de acuerdo con un procedimiento general, haciendo reaccionar un compuesto de la Fórmula II



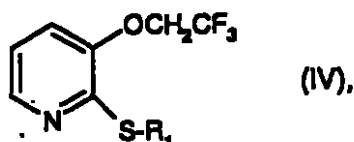
en acetato de etilo, acetonitrilo, dimetil sulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, acetona, butanona, cloruro de metileno, triclorometano, tricloroetano, tetrahidrofurano, dietil éter, 1,2-dimetoxietano, dioxano, metil ter-butil éter, clorobenceno, tolueno o xileno, con un compuesto de la Fórmula V



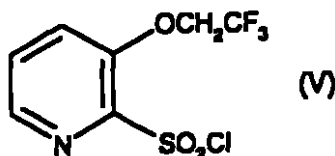
donde M tiene el significado indicado para la Fórmula I.

La reacción del compuesto de la fórmula II con el compuesto de la fórmula III se llevó a cabo a temperaturas entre -20°C y 180°C , prefiriéndose un rango de temperatura de $30 - 80^{\circ}\text{C}$. Los compuestos de las fórmulas II y III se pueden usar en cantidades estequiométricamente equivalentes, pero puede ser ventajoso un leve exceso de isocianato.

La preparación del compuesto de partida de la fórmula II se describe, por ejemplo, en EP-A-0 232 067, página 29. Los compuestos de la fórmula III se pueden preparar, por ejemplo, convirtiendo un compuesto de la fórmula IV



donde R_1 es $-\text{CH}_2$ -fenilo o isopropilo, por medio de cloración acuosa en el compuesto de la fórmula V



Este compuesto se trata con amoníaco acuoso y la sulfonamida resultante luego se hace reaccionar con metanolato de sodio al 30 %. Estas reacciones son conocidas y familiares para el especialista.

Las modificaciones cristalinas preferidas de los compuestos de la fórmula I se preparan de acuerdo con los procesos especialmente desarrollados para la presente invención.

Por ejemplo, el proceso para la preparación de la modificación J del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es $\frac{1}{2}$ y s es 0, está caracterizado porque se agrega una solución al 5-25 % en peso de 4,6-dimetoxi-pirimidina-2-isocianato en tetrahidrofurano anhidro a una temperatura

de 35-65°C a una suspensión al 15-35 % en peso de la sal de sodio de la 3-(2-trifluoro-etoxi)-piridil-sulfonamida en tetrahidrofurano anhidro.

Después del agregado del 4,6-dimetoxi-piridimidina-2-isocianato, la mezcla de reacción se agita hasta completar la conversión. Este proceso preferentemente, se lleva a cabo a una temperatura de 40-50 °C. La modificación J obtenida de este modo, se puede separar de la mezcla de la reacción por filtración.

El proceso para la preparación de la modificación K del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 0 se caracteriza porque una solución al 5-25 % en peso de 4,6-dimetoxi-pirimidina-2-isocianato en tetrahidrofurano anhidro se agrega a una temperatura de 35-65 °C a una suspensión al 15-35 % en peso de la sal de sodio de la 3-(2-trifluoroetoxi)-piridinil-sulfonamida en tetrahidrofurano anhidro, se filtra y el residuo de la filtración (modificación J) se seca luego a una temperatura de 30-90 °C y una presión entre 0,01 y 0,1 bar.

Después del agregado del 4,6-dimetoxi-pirimidina-2-isocianato, la mezcla de reacción se agita hasta completar la conversión. Para el secado, en esta variante del proceso, se prefiere una temperatura de 40-60 °C y una presión de 0,02 a 0,06 bar.

El proceso para la preparación de la modificación C del compuesto de la fórmula I, donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 1, se caracteriza porque o bien la forma sustancialmente amorfa (modificación A) se expone al aire con 98 % de humedad relativa, o bien se agrega agua a la modificación K en una relación agua-modificación K entre 0,1 : 1 y 0,4 : 1, se filtra y el residuo de la filtración se seca luego a una temperatura de 30-90 °C y una presión entre 0,01 y 0,1 bar.

Para la preparación de la modificación C, la relación entre el agua y la modificación K, puede variar entre 0,1 : 1 y 0,4 : 1, se prefiere especialmente una

relación entre 0,1 : 1 y 0,3 : 1. El agregado de agua puede tener lugar a una temperatura de 0-60 °C; de modo especialmente preferido a una temperatura entre 5-40 °C. El secado de la modificación C se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 40-60 °C y una presión de 0,02-0,06 bar.

La modificación C se puede preparar, de manera ventajosa, agregando N-[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)carbamoil]-3-(2,2,2-trifluoroetoxi)-piridina-2-sulfonamida a una solución de hidróxido de sodio acuosa, concentrando luego por evaporación al vacío a una temperatura de 50 °C; agitando el residuo obtenido de este modo con dietil éter, filtrando, secando a temperaturas de $\geq 120^{\circ}\text{C}$ y luego, exponiendo la sal sustancialmente amorfa resultante (modificación A) a aire con una humedad relativa del 98 %.

El proceso para la preparación de la modificación I del compuesto de la fórmula I, donde M es sodio, n es 1, L es tetrahydrofurano, r es 1 y s es 1 se caracteriza porque una solución al 5-25 % en peso de 4,6-dimetoxi-pirimidina-2-isocianato en tetrahydrofurano anhidro se agrega a una temperatura entre 0 y 30 °C a una suspensión al 10-35 % en peso de la sal de sodio de la 3-(2-trifluoroetoxi)-piridinilsulfonamida en tetrahydrofurano anhidro y, luego, se agregan 1-20 equivalentes molares de agua con respecto a la sal de sodio de la 3-(2-trifluoroetoxi)-piridinilsulfonamida. En esta variante, se prefiere el agregado de 2-5 equivalentes molares de agua.

El proceso para la preparación de la modificación B del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 1, se caracteriza porque se agrega agua al compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1 y L, r y s tienen los significados indicados para la fórmula I en una relación entre el agua y el compuesto en cuestión entre 0,5 : 1 y 20 : 1, se filtra y se seca el residuo a una temperatura entre 30-90 °C y a una presión entre 0,01 y 0,1 bar.

Una variante del proceso para la preparación de la modificación B se caracteriza porque se agrega agua al compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 0 (modificación K), o al compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es $\frac{1}{2}$ y s es 0 (modificación J), o al compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es $\frac{1}{2}$ y s es 0 (modificación J), o al compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es 1 y s es 1 (modificación I), o al compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 1 (modificación C), en una relación entre el agua y la modificación K, J, I o C de 0,5 : 1 a 20: 1, se filtra y se seca luego el residuo de la filtración a una temperatura de 30-90 °C y a una presión entre 0,01 y 0,1 bar.

La temperatura para el agregado de agua puede variar de 0 a 80 °C; se prefiere de modo particularmente preferido una temperatura entre 5-40 °C. El secado del residuo de filtración se puede llevar a cabo a temperaturas de 30-90 °C y una presión entre 0,01 y 0,1 bar; se prefiere una temperatura de 40-60 °C y una presión de 0,02-0,06 bar. Es especialmente ventajoso agregar cristales simiente de la modificación B a la suspensión para acelerar el crecimiento de los cristales.

Los compuestos de la fórmula I se pueden utilizar como herbicidas en la forma no modificada, esto es, como se obtienen en la síntesis. Preferentemente, se procesan de manera normal junto con los adyuvantes convencionalmente utilizados en la tecnología de la formulación, por ejemplo, en soluciones para pulverizar o diluir directamente, polvos de proyección, polvos solubles o dispersables, granulados solubles o dispersables, agentes de espolvoreo y los llamados "nonaqueous flowables". Una composición especialmente preferida de acuerdo con la invención se encuentra en la forma de granulados solubles o

dispersables y comprende, como compuesto de la fórmula I, a la modificación cristalina B.

Las formulaciones adecuadas para los compuestos de la fórmula I se describen, por ejemplo, en las páginas 9 a 13 de la WO 97/34485. Al igual que con la naturaleza de los agentes, los métodos de aplicación, como pulverización, atomización, vaporización, espolvoreo, humectación, dispersión o regado, se seleccionan de acuerdo con los objetivos pretendidos y las circunstancias que prevalecen.

Las formulaciones, esto es, las composiciones, preparaciones o mezclas que comprenden al ingrediente activo de la fórmula I, o bien al menos un compuesto de la fórmula I y generalmente uno o más adyuvantes para formulación sólidos o líquidos, se prepararon de forma conocida, por ejemplo, mezclando y/o moliendo de manera homogénea los ingredientes activos con los adyuvantes para la formulación, por ejemplo, con solventes o portadores sólidos. También es posible, adicionalmente, utilizar compuestos superficialmente activos surfactantes en la preparación de las formulaciones. Ejemplos de solventes y portadores sólidos se ofrecen, por ejemplo, en la página 6 de la WO 97/34485.

Dependiendo de la naturaleza del compuesto de la fórmula I a ser formulado, los compuestos superficialmente activos adecuados son los surfactantes no iónicos, catiónicos y/o aniónicos y mezclas de surfactantes que tienen buenas propiedades de dispersión y humectación.

Ejemplos de surfactantes aniónicos, no iónicos y catiónicos se enumeran, por ejemplo, en las páginas 7 y 8 de la WO 97/34485.

Además, los surfactantes convencionalmente utilizados en la tecnología de la formulación, que se describen, *inter alia*, en "Detergents and Emulsifiers Annual" de McCutcheon, MC Publising Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, "Tensid-Taschenbuch" de Stache, H, Editorial Carl Hanser, Munich/Viena 1981 y

"Enciclopedia of Surfactants" de M y J. Ash, Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81, también son adecuados para la preparación de las composiciones herbicidas de acuerdo con la invención.

Las formulaciones herbicidas generalmente contienen entre el 0,1 y 99 % en peso, especialmente entre el 0,1 y el 95 % en peso, del herbicida, entre el 1 y el 99,9 % en peso, especialmente entre el 5 y el 99,8 % en peso de adyuvantes para la formulación sólidos o líquidos, y entre el 0 y el 25 % en peso, especialmente entre el 0,1 y el 25 % en peso de surfactantes. Mientras que como producto comercial son preferidos ante todo agentes concentrados, el usuario final utiliza normalmente agentes diluidos. Las composiciones también pueden comprender otros ingredientes, como por ejemplo, estabilizadores, por ejemplo, aceites vegetales eventualmente epoxidados (aceite de coco, aceite de colza o aceite de poroto de soja epoxidados), anti-espumantes, por ejemplo, aceite de silicona, conservantes, reguladores de la viscosidad, aglutinantes, agente de adhesividad y también, fertilizantes u otros ingredientes activos.

Los compuestos de la fórmula I, generalmente, se utilizan en plantas o en su espacio vital en coeficientes de aplicación entre 0,001 y 0,5 kg/ha, especialmente entre 0,005 y 0,25 kg/ha. La concentración requerida para lograr los efectos deseados, se puede determinar por medio de la experimentación. Depende de la naturaleza de la acción, la etapa del desarrollo de la planta cultivada y de la maleza, y de la aplicación (lugar, tiempo, método) y puede variar dentro de amplios límites como una función de estos parámetros.

Los compuestos de la fórmula I se distinguen por sus propiedades herbicidas e inhibidores del crecimiento, permitiendo su uso en cultivos de plantas útiles resistentes al herbicida, especialmente cultivos de maíz, arroz y poroto de soja. El término "cultivo" debe entenderse incluyendo a cultivos que se pueden volver

tolerantes a los herbicidas o clases de herbicidas como resultado de los métodos convencionales de reproducción o técnicas genéticas.

Las variedades de plantas útiles que son especialmente adecuadas para usar de acuerdo con la invención, son aquellas que son resistentes a la inhibición de la acetolactato sintasa (ALS). Las técnicas de cultivo de tejido y los métodos de tecnología genética para la producción de las plantas resistentes al herbicida se describen, por ejemplo, en la EP-A-0.154.204.

Se sabe desde hace tiempo que la resistencia a los herbicidas de sulfonilurea e imidazolinona en algunas enterobacterias y en la levadura, está basada en una o más mutaciones en el gen que codifica a la acetolactato sintasa (ALS) o sintasa de acetohidroxiácido (AHAS) y que conduce a la modificación correspondiente en la enzima AHAS. De tal modo se describen, por ejemplo, en la Patente estadounidense 4.761.373 plantas de maíz que se obtienen por medio de selección de cultivos de célula de plantas y que son resistentes a las concentraciones del herbicida que normalmente inhiben el crecimiento de las plantas de maíz. Esta resistencia está basada en una modificación en la proteína de la enzima AHAS. En la EP-A 257.993 se describen secuencias del nucleótido de varios genes que codifican AHAS así como también, un total de 7 secuencias derivadas que tienen una modificación en la secuencia de nucleótido y, de acuerdo con esto, también en la secuencia de aminoácido correspondiente, que resulta en una resistencia a las cantidades comúnmente usadas de los herbicidas de sulfonilurea. Esta Solicitud, también, describe los procesos que permiten que aquellos genes AHAS modificados se inserten en las plantas con la ayuda de los procedimientos de la ingeniería genética.

Se sabe que la enzima AHAS generalmente está presente en las plantas superiores y también, en los microorganismos, por ejemplo, la levadura *Saccharomyces cerevisiae* o en las enterobacterias, por ejemplo, *E. Coli* y

Salmonella typhimurium. En las plantas de tabaco, la función AHAS está codificada por medio de dos genes que no están acoplados, a saber, SuRA y SuRB. Entre estos genes existe identidad substancial tanto a nivel del nucleótido como de aminoácido (Lee et al., EMBO J. 7: 1241-1248, 1988). La arabis, sin embargo, tiene sólo un gen AHAS simple que ha sido secuenciado asimismo completamente. (Mazur et al., Plant Physiol. 85: 1110-1117, 1987). Una comparación de las secuencias de nucleótido de los genes AHAS en las plantas superiores muestra que aquellas regiones exhiben un grado elevado de conservación. Al menos, se pueden identificar 10 regiones altamente conservadas.

La Patente estadounidense No. 5.013.659 describe mutantes resistentes a los herbicidas que tienen una modificación en al menos un aminoácido dentro de una o más de aquellas regiones conservadas. En particular, dentro de aquellas regiones existen aminoácidos muy específicos, cuyo reemplazo por aminoácidos alternativos es tolerado, resultando, en última instancia, en plantas que tienen una tolerancia aumentada a los herbicidas sin perder, al mismo tiempo, su actividad catalítica. Las mutaciones descritas en esta patente, codifican una resistencia cruzada para las imidazolinonas y sulfonilureas o tienen una tolerancia específica para las sulfonilureas.

La mutagénesis puede tener lugar tanto en la etapa célula / tejido o empleando semillas (ver, por ejemplo, EP-A 0.965.265). Con respecto a esto, se prefiere el uso de los procedimientos convencionales, como es normal dentro del alcance de la mutagénesis química. Este tipo de proceso se describe, por ejemplo, en Kueh y Bright (Kueh, J. A. H. y Bright, S. W. J., Planta, 153, 166-171 (1981). Otros procesos de mutagénesis química utilizan N-metil-N-nitrosourea y N-etil-N-nitrosourea (Fluhr, R. y Cseplo, A., Methods Enzymol. (Plant Mol. Biol.), 118, 611-623 (1986)), etil metanosulfonato (Sebastian, S. A. y otros., Crop Sci.

29, 1403-1408 (1989)), e hidroxilamina o hidracina (Khamankar, Y. G., J. Maharashtra Agric. Univ., 14, 322-325 (1989) como mutágeno.

Métodos para clasificar y seleccionar mutantes que tienen resistencia al herbicida basándose en la inhibición de AHAS que utilizan las técnicas de cultivo celular se describen por ejemplo, en US-A 5.718.079. Un método alternativo se basa en la mutagénesis de semillas que, en un primer paso de clasificación, se incuban en una solución que contiene un inhibidor de AHAS. En un segundo paso, las semillas se siembran en el suelo y se pulverizaron con el mismo inhibidor de AHAS. Aquellas plantas que se desarrollan normalmente y tienen un fenotipo normal son consideradas resistentes a la clase de inhibidores de AHAS utilizados en cada caso.

Las malezas a ser controladas pueden ser tanto malezas monocotiledóneas y dicotiledóneas, por ejemplo, *Stellaria*, *Nasturtium*, *Agrostis*, *Digitaria*, *Avena*, *Setaria*, *Sinapis*, *Lolium*, *Solanum*, *Echinochloa*, *Scirpus*, *Monochoria*, *Sagittaria*, *Bromus*, *Alopecurus*, *Sorghum halepense*, *Rottboellia*, *Cyperus*, *Abutilon*, *Sida*, *Xanthium*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Ipomoea*, *Chrysanthemum*, *Galium*, *Viola* y *Veronica*.

El compuesto de la fórmula I se puede mezclar ventajosamente con una serie de otros herbicidas conocidos. De este modo se obtiene, por ejemplo, una ampliación considerable del espectro de malezas y, en muchos casos, además, un aumento en la selectividad con respecto a las plantas útiles. Tal tipo de mezclas conforman otro objeto de la presente invención. En particular, son importantes las siguientes mezclas del compuesto de la fórmula I:

Compuesto de la fórmula I + acetochlor

Compuesto de la fórmula I + acifluorfen

Compuesto de la fórmula I + aclonifen

Compuesto de la fórmula I + alachlor

Compuesto de la fórmula I + amicarbazone
Compuesto de la fórmula I + atrazin
Compuesto de la fórmula I + azafenidin
Compuesto de la fórmula I + azimsulfuron
Compuesto de la fórmula I + BAY FOE 5043
Compuesto de la fórmula I + benazolin
Compuesto de la fórmula I + bensulfuron
Compuesto de la fórmula I + bentazone
Compuesto de la fórmula I + bispyribac-sodio
Compuesto de la fórmula I + bromoxynil
Compuesto de la fórmula I + butachlor
Compuesto de la fórmula I + butylate
Compuesto de la fórmula I + carbetamide
Compuesto de la fórmula I + chlorimuron-etilo
Compuesto de la fórmula I + cinidon-etilo
Compuesto de la fórmula I + cinosulfuron
Compuesto de la fórmula I + clethodim
Compuesto de la fórmula I + clefoxydim
Compuesto de la fórmula I + clodinafop
Compuesto de la fórmula I + clomazone
Compuesto de la fórmula I + clopyralid
Compuesto de la fórmula I + cloransulam
Compuesto de la fórmula I + cyhalofop
Compuesto de la fórmula I + cycloxydim
Compuesto de la fórmula I + 2,4-D
Compuesto de la fórmula I + 2,4-DB
Compuesto de la fórmula I + dicamba

Compuesto de la fórmula I + diclofop
Compuesto de la fórmula I + diclosulam
Compuesto de la fórmula I + difenzoquat metilsulfato
Compuesto de la fórmula I + dimethenamid
Compuesto de la fórmula I + S-dimethenamid
Compuesto de la fórmula I + dinitramine
Compuesto de la fórmula I + diuron
Compuesto de la fórmula I + EPTC
Compuesto de la fórmula I + ethephon
Compuesto de la fórmula I + ethoxysulfuron
Compuesto de la fórmula I + fenclorim
Compuesto de la fórmula I + fentrazamid
Compuesto de la fórmula I + flamprop
Compuesto de la fórmula I + fluzasulfuron
Compuesto de la fórmula I + fluazifop
Compuesto de la fórmula I + flufenazet
Compuesto de la fórmula I + flumetralin
Compuesto de la fórmula I + flumetsulam
Compuesto de la fórmula I + fluoxaprop
Compuesto de la fórmula I + flupyr-sulfuron
Compuesto de la fórmula I + fluroxypyr
Compuesto de la fórmula I + fluthiacet-metilo
Compuesto de la fórmula I + fluxofenim
Compuesto de la fórmula I + fomesafen
Compuesto de la fórmula I + foramsulfuron
Compuesto de la fórmula I + glufosinate
Compuesto de la fórmula I + glyphosate

Compuesto de la fórmula I + halosulfuron
Compuesto de la fórmula I + haloxyfop
Compuesto de la fórmula I + imazamethabenz
Compuesto de la fórmula I + imazapyr
Compuesto de la fórmula I + imazaquin
Compuesto de la fórmula I + imazetapyr
Compuesto de la fórmula I + imazosulfuron
Compuesto de la fórmula I + imazamox
Compuesto de la fórmula I + iodosulfuron
Compuesto de la fórmula I + ioxynil
Compuesto de la fórmula I + isoxaflutole
Compuesto de la fórmula I + karbutylate
Compuesto de la fórmula I + lactofen
Compuesto de la fórmula I + lenacil
Compuesto de la fórmula I + linuron
Compuesto de la fórmula I + MCPP
Compuesto de la fórmula I + methabenzthiazuron
Compuesto de la fórmula I + methazole
Compuesto de la fórmula I + metobromuron
Compuesto de la fórmula I + metolachlor
Compuesto de la fórmula I + S-metolachlor
Compuesto de la fórmula I + metosulam
Compuesto de la fórmula I + metribuzin
Compuesto de la fórmula I + metsulfuron-metilo
Compuesto de la fórmula I + molinate
Compuesto de la fórmula I + MCPA
Compuesto de la fórmula I + NDA-402989

Compuesto de la fórmula I + nicosulfuron
Compuesto de la fórmula I + norflurazon
Compuesto de la fórmula I + oryzalin
Compuesto de la fórmula I + oxadiazon
Compuesto de la fórmula I + oxasulfuron
Compuesto de la fórmula I + oxacyclomefon
Compuesto de la fórmula I + oxyfluorfen
Compuesto de la fórmula I + pendimethalin
Compuesto de la fórmula I + phenmedipham
Compuesto de la fórmula I + fenoxaprop-P-etilo (R)
Compuesto de la fórmula I + pretilachlor
Compuesto de la fórmula I + primisulfuron
Compuesto de la fórmula I + procarbazona-sodio
Compuesto de la fórmula I + prometryn
Compuesto de la fórmula I + propanil
Compuesto de la fórmula I + propaquizafop
Compuesto de la fórmula I + prosulfuron
Compuesto de la fórmula I + pyrazogyl
Compuesto de la fórmula I + pyrazolynate
Compuesto de la fórmula I + pyrazosulfuron-etilo
Compuesto de la fórmula I + pyridate
Compuesto de la fórmula I + pyriminobac-metilo
Compuesto de la fórmula I + pyriithiobac-sodio
Compuesto de la fórmula I + quinclorac
Compuesto de la fórmula I + quizalofop
Compuesto de la fórmula I + rimsulfuron
Compuesto de la fórmula I + sequestren

Compuesto de la fórmula I + sethoxydim
Compuesto de la fórmula I + simazin
Compuesto de la fórmula I + sulcotrione
Compuesto de la fórmula I + sulfentrazone
Compuesto de la fórmula I + sulfosate
Compuesto de la fórmula I + sulfosulfuron-metilo
Compuesto de la fórmula I + tepraloxym
Compuesto de la fórmula I + terbutylazin
Compuesto de la fórmula I + terbutryn
Compuesto de la fórmula I + thiazafuron
Compuesto de la fórmula I + thiazopyr
Compuesto de la fórmula I + thifensulfuron-metilo
Compuesto de la fórmula I + thiobencarb
Compuesto de la fórmula I + tralkoxydim
Compuesto de la fórmula I + triallate
Compuesto de la fórmula I + triasulfuron
Compuesto de la fórmula I + trifluralin
Compuesto de la fórmula I + tritosulfuron
Compuesto de la fórmula I + tribenuron-metilo
Compuesto de la fórmula I + triclopyr
Compuesto de la fórmula I + triflusulfuron
Compuesto de la fórmula I + trinexapac-etilo

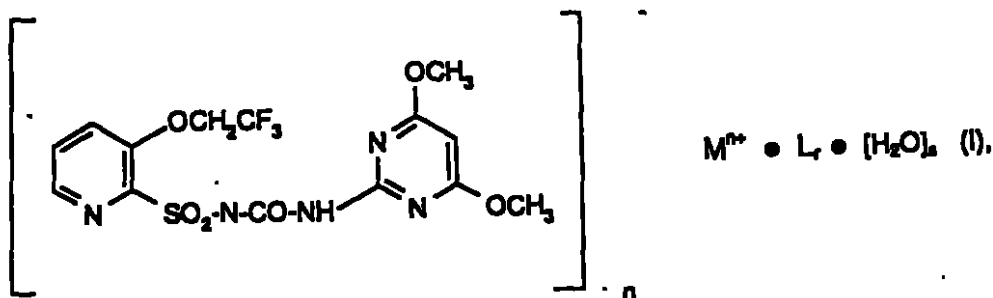
Los acompañantes de mezclado del compuesto de la fórmula I pueden presentarse eventualmente en la forma de ésteres o sales, como por ejemplo, aquellas mencionadas en The Pesticide Manual, Edición N° 11 , 1997, BCPC.

Sorprendentemente, se ha demostrado que ciertos protectores conocidos de la US-A 5.041.157, US-A 5.541.148, US-A 5.006-656, EP-A 0 094.349, EP-A

0.551.650, EP-A 0.268.554, EP-A 0.375.061, EP-A0.174.562, EP-A.492.366, WO 91/7874, WO 94/987, DE-A 19612943, WO 96/29870, WO 98/13361, WO 98/39297, WO 98/27049, EP-A-0.716.073, EP-A-0.613.618, US-A-5.597.776 y EP-A-0.430.004 son adecuados para mezclar con el compuesto de la fórmula I. La presente invención, por lo tanto, se refiere, además, a un agente herbicida selectivo para controlar hierbas y malezas en los cultivos de plantas útiles, especialmente en los cultivos de maíz, poroto de soja y arroz, tolerantes al herbicida, que comprende un herbicida de la fórmula I y un protector (contra-agente, antídoto) que protege las plantas útiles pero no la malezas, contra la acción fitotóxica del herbicida, y al uso de esta composición para controlar malezas en los cultivos tolerantes al herbicida de las plantas útiles.

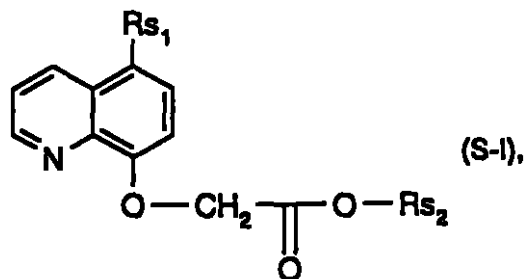
De acuerdo con la invención, se propone, por lo tanto, un agente herbicida selectivo para utilizar en los cultivos de plantas útiles tolerantes al herbicida, caracterizado porque contiene además de adyuvantes para formulación inertes usuales, como por ejemplo, portadores, solventes y agentes humectantes, como ingrediente activo una mezcla de

a) una cantidad efectiva herbicida de un compuesto de la fórmula I



donde los sustituyentes tienen los significados indicados anteriormente, y

b) una cantidad efectiva antagonista respecto del herbicida de ya sea un compuesto de la fórmula S-I

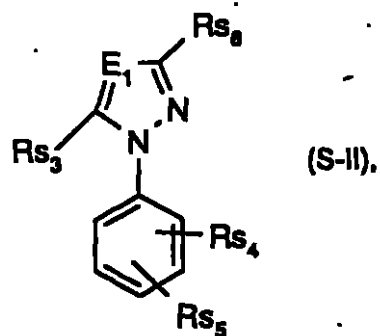


donde

R_{s1} es hidrógeno o cloro y

R_{s2} es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , o alquilo C_1-C_6 sustituido por alcoxi C_1-C_6 o por alquenilo C_3-C_6 ;

o bien un compuesto de la fórmula S-II



donde

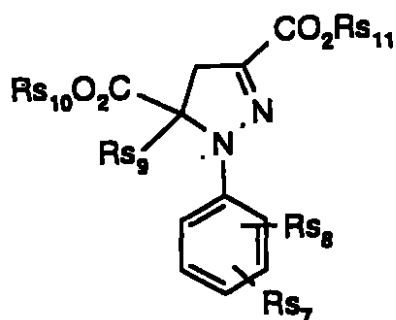
E_1 es nitrógeno o metina;

R_{s3} es $-CCl_3$, fenilo o fenilo halo-sustituido;

R_{s4} y R_{s5} son, cada uno, independientemente, hidrógeno o halógeno; y

R_{s6} es alquilo C_1-C_4 ;

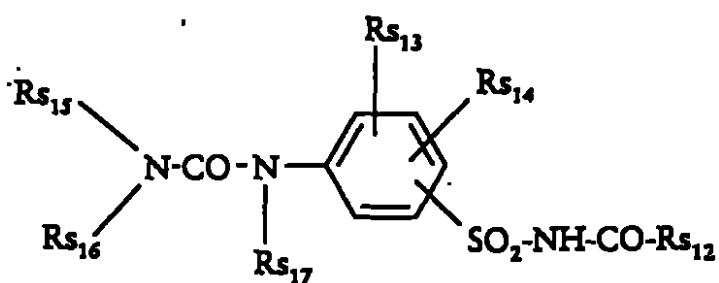
o bien un compuesto de la fórmula S-III



(S-III),

donde

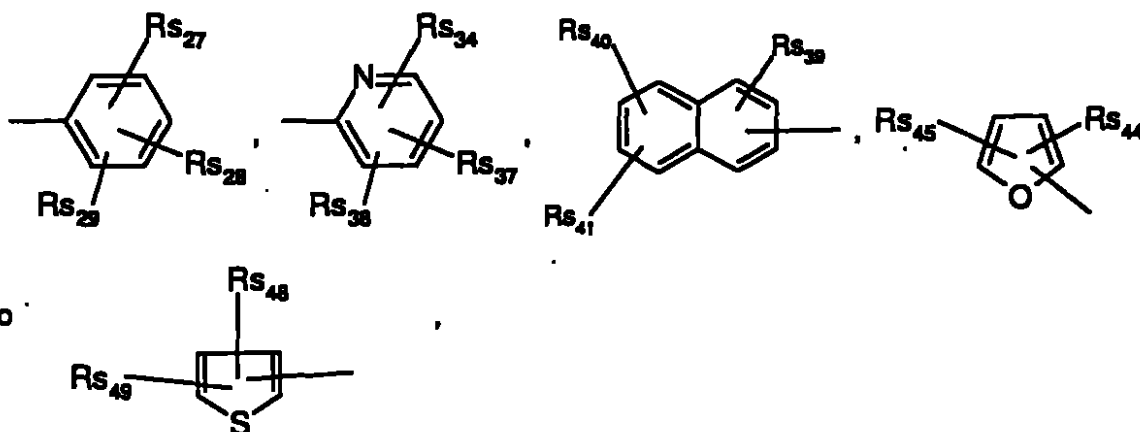
R_{s7} y R_{s8} son, cada uno, independientemente, hidrógeno o halógeno y R_{s9} ,
 R_{s10} y R_{s11} son cada uno, independientemente, alquilo C_1-C_4 ;
 o bien un compuesto de la fórmula S-IV



(S-IV),

donde

R_{s12} es un grupo



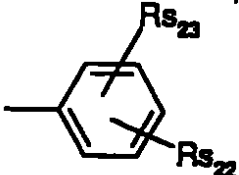
R_{S13} es hidrógeno, halógeno, ciano, trifluorometilo, nitro, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , alquiltio C_1-C_4 , alquilsulfinilo C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_4 , $-COOH$, $-COO$ -alquilo C_1-C_4 , $-CONR_{S18}R_{S19}$, $-C(O)$ -alquilo C_1-C_4 , $C(O)$ -fenilo, o fenilo sustituido por halógeno, alquilo C_1-C_4 , metoxi, nitro o trifluorometilo, o $-SO_2NR_{S20}R_{S21}$ o $-OSO_2$ -alquilo C_1-C_4 ;

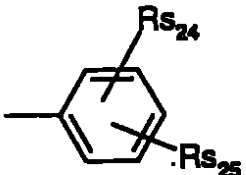
R_{S18} , R_{S19} , R_{S20} , y R_{S21} son, cada uno, independientemente, hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , o R_{S18} y R_{S19} , o R_{S20} , R_{S21} juntos forman un puente de alquilenos C_4-C_8 , que puede estar interrumpidos por oxígeno, NH o por $-N$ (alquilo C_1-C_4)-;

R_{S14} es hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_4 , trifluorometilo, alcoxi C_1-C_8 , alquiltio C_1-C_8 , $-COOH$ o $-COO$ -alquilo C_1-C_4 ;

o R_{S13} y R_{S14} juntos forman un puente alquilenos C_3-C_4 , que puede estar sustituido por halógeno o por alquilo C_1-C_4 , o R_{S13} y R_{S14} , juntos, forman un puente alquilenos de C_3-C_4 , que puede estar sustituido por halógeno o por alquilo C_1-C_4 , o R_{S13} y R_{S14} juntos, forman un puente alcadienileno C_4 , que puede estar sustituido por halógeno o por alquilo C_1-C_4 ;

R_{S15} y R_{S16} son, cada uno, independientemente, hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 ,

alquilenos C_3-C_8 , alquinilo C_3-C_8 , , o alquilo C_1-C_4 sustituido

por alcoxi C_1-C_4 o por ; o R_{S15} y R_{S16} juntos forman un puente

alquilenos C_4-C_8 , que puede estar interrumpido por oxígeno, azufre, SO, SO_2 , NH o por $-N$ (alquilo C_1-C_4)-;

R_{S22} , R_{S23} , R_{S24} y R_{S25} , son, cada uno, independientemente, hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , alquiltio C_1-C_4 , $-COOR_{S26}$, trifluorometilo,

nitro o ciano, R_{826} en cada caso, es hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , alcoxi- C_1-C_4 -alquilo- C_1-C_4 , alquiltio- C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 , di-alquilamino- C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_8 , alquenilo C_2-C_8 , halo-alquenilo C_2-C_8 , alquinilo C_3-C_8 , cicloalquilo C_3-C_7 , halo-cicloalquilo C_3-C_7 , alquilcarbonilo C_1-C_8 , alilcarbonilo, cicloalquil- C_3-C_7 -carbonilo, benzoilo, que no está sustituido o está sustituido en el anillo fenilo igual o desigualmente hasta tres veces por halógeno, alquilo C_1-C_4 , halo-alquilo C_1-C_4 , haloalcoxilo C_1-C_4 , y alcoxi C_1-C_4 ; o furilo o tienilo; o alquilo C_1-C_4 sustituido con fenilo, halofenilo, alquilfenilo C_1-C_4 , alcoxifenilo C_1-C_4 , halo-alquilfenilo C_1-C_4 , halo-alcoxi-fenilo C_1-C_4 , alcoxycarbonilo C_1-C_8 , alcoxi- C_1-C_4 -alcoxycarbonilo- C_1-C_8 , alqueniloxycarbonilo C_3-C_8 , alquiniloxycarbonilo C_3-C_8 , alquiltiocarbonilo C_1-C_8 , alqueniltiocarbonilo C_3-C_8 , alquiniltiocarbonilo C_3-C_8 , carbamoilo, mono-alquilaminocarbonilo C_1-C_4 o di-alquil- C_1-C_4 -aminocarbonilo; o fenilaminocarbonilo, que puede, a su vez, estar sustituido en el fenilo igual o desigualmente hasta tres veces por halógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 y alcoxi C_1-C_4 o una vez por ciano o nitro, o dioxolan-2-ilo, que puede, en sí mismo, estar sustituido por uno o dos grupos alquilo C_1-C_4 , o dioxan-2-il, que puede, a su vez, estar sustituido por uno o dos grupos alquilo C_1-C_4 , o alquilo C_1-C_4 sustituido por ciano, nitro, carboxilo o alquiltio- C_1-C_8 -alcoxycarbonilo- C_1-C_8 ;

R_{817} es hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ;

R_{827} es hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo C_1-C_4 o metoxi;

R_{828} es hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_4 , trifluorometilo, alcoxi C_1-C_8 , alquiltio C_1-C_8 , $-COOH$ o $-COO$ -alquilo C_1-C_4 ;

R_{829} es hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alquiltio C_1-C_4 , alquilsulfinilo C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_4 , $-COOH$, $-COO$ -alquilo C_1-C_4 , $-CONR_{831}R_{831}$, $C(O)$ -fenilo, o fenilo sustituido con halógeno, alquilo C_1-C_4 , metoxi, nitro o trifluorometilo, o $-SO_2NR_{832}R_{833}$, $-OSO_2$ -alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_8 , o alcoxi C_1-C_8 sustituido por alcoxi C_1-C_4 o por halógeno, o alqueniloxi C_3-C_8 , o

alqueniloxi C_3-C_6 sustituido por halógeno, o alquiniloxi C_3-C_6 ; donde R_{530} y R_{531} , son, cada uno, independientemente, hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , o R_{530} y R_{531} juntos forman un puente alquileo C_4-C_6 , que se puede estar interrumpido por oxígeno, NH o por $-N(\text{alquilo } C_1-C_4)-$, y R_{532} y R_{533} son, cada uno, independientemente, hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , o R_{532} y R_{533} juntos forman un puente alquileo C_4-C_6 , que puede estar interrumpido por oxígeno, NH o por $-N(\text{alquilo } C_1-C_4)-$;

R_{534} es hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , alquiltio C_1-C_4 , alquilsulfinilo C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_4 , $-COOH$, $-COO\text{-alquilo } C_1-C_4$ o $CONR_{535}R_{536}$, donde R_{535} y R_{536} son cada uno, independientemente, hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , o R_{535} y R_{536} juntos forman un puente alquileo C_4-C_6 , que puede estar interrumpido por oxígeno, NH o por $-N(\text{alquilo } C_1-C_4)-$;

R_{537} es hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_4 , $-COOH$, $-COO\text{-alquilo } C_1-C_4$, trifluorometilo o metoxi, o R_{534} y R_{537} juntos forman un puente alquileo C_3-C_4 ;

R_{538} es hidrógeno, halógeno o alquilo C_1-C_4 ;

R_{539} es hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_4 , $-COOH$, $-COO\text{-alquilo } C_1-C_4$, trifluorometilo o metoxi;

R_{540} es hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , alquiltio C_1-C_4 , alquilsulfinilo C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_4 , $-COOH$, $-COO\text{-alquilo } C_1-C_4$ o $CONR_{542}R_{543}$;

R_{541} es hidrógeno, halógeno o alquilo C_1-C_4 ; o R_{540} y R_{541} juntos forman un puente alquileo C_3-C_4 ;

R_{542} y R_{543} son, cada uno, independientemente, hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , o R_{542} y R_{543} juntos forman un puente alquileo C_4-C_6 , que puede estar interrumpido por oxígeno, NH o por $-N(\text{alquilo } C_1-C_4)-$;

R_{544} es hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_4 , $-COOH$, $-COO\text{-alquilo } C_1-C_4$, trifluorometilo o metoxi;

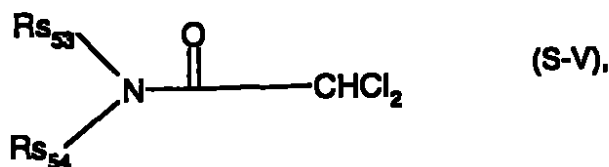
R_{845} es hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , alquiltio C_1-C_4 , alquilsulfinilo C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_4 , $-COOH$, $-COO$ -alquilo C_1-C_4 o $CONR_{846}R_{847}$; R_{846} y R_{847} son, cada uno, independientemente, hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , o R_{846} y R_{847} juntos forman un puente alquilenos C_4-C_6 , que puede estar interrumpido por oxígeno, NH o por $-N$ (alquilo C_1-C_4)-;

R_{848} es hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_4 , $-COOH$, $-COO$ -alquilo C_1-C_4 , trifluorometilo o metoxi;

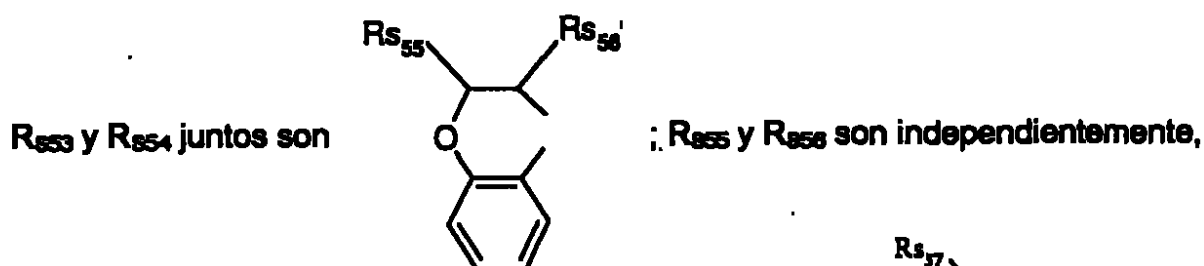
R_{849} es hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , alquiltio C_1-C_4 , alquilsulfinilo C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_4 , $-COOH$, $-COO$ -alquilo C_1-C_4 o $CONR_{850}R_{851}$;

R_{851} y R_{852} son, cada uno, independientemente, hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , o R_{851} y R_{852} juntos forman un puente alquilenos C_4-C_6 , que puede estar interrumpido por oxígeno, NH o por $-N$ (alquilo C_1-C_4)-;

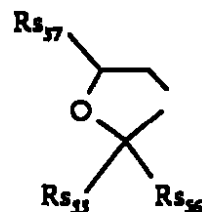
o bien un compuesto de la fórmula S-V



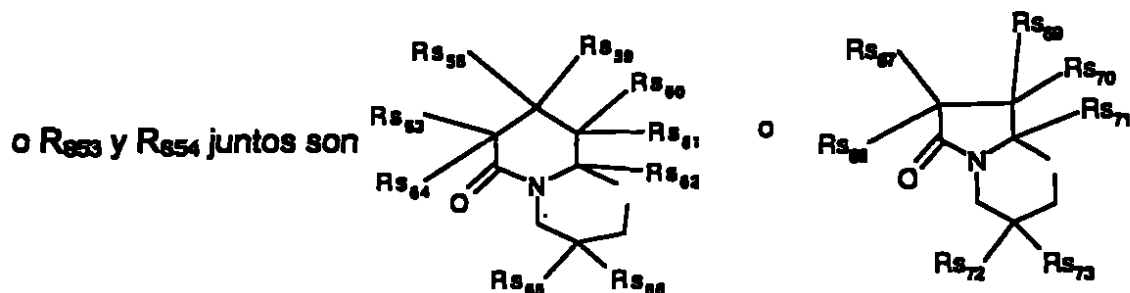
donde R_{853} y R_{854} son cada uno, independientemente, alquilo C_1-C_6 o alquilenos C_2-C_6 ; o



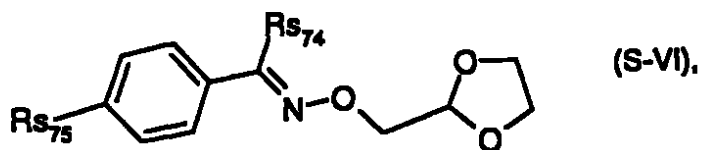
entre sí hidrógeno o alquilo C_1-C_6 ; o R_{853} y R_{854} juntos son



R₅₇ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o  ;

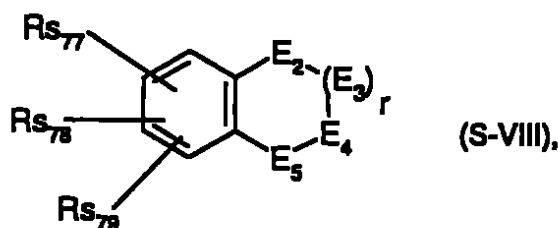


o bien un compuesto de la fórmula S-VI



 (S-VII)

o bien la fórmula S-VIII



donde

r es 0 o 1;

R_{s77} es hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , que puede estar sustituido por alcoxi C_1-C_4 , alquiltio C_1-C_4 , alquilsulfinilo C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 , haloalquiltio C_1-C_4 , haloalquilsulfinilo C_1-C_4 , haloalquilsulfonilo C_1-C_4 , nitro, ciano, $-COOH$, COO -alquilo C_1-C_4 , $-NR_{s80}R_{s81}$, $-SO_2NR_{s82}R_{s83}$ o $CONR_{s84}R_{s85}$;

R_{s78} es hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_4 , trifluorometilo, alcoxi C_1-C_4 o haloalcoxi C_1-C_4 ;

R_{s79} es hidrógeno, halógeno o alquilo C_1-C_4 ;

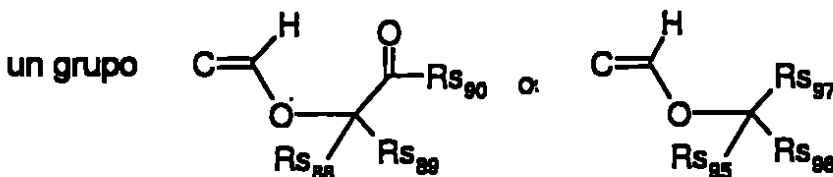
R_{s80} es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o alquilcarbonilo C_1-C_4 ;

R_{s81} es hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ; o

R_{s80} y R_{s81} juntos forman un grupo alquilenos C_4 o C_5 ;

R_{s82} , R_{s83} , R_{s84} , y R_{s85} son, cada uno, independientemente, hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ; o R_{s82} junto con R_{s83} y R_{s84} son cada uno, independientemente, alquilenos C_4 o C_5 , donde un átomo de carbono puede ser reemplazado por oxígeno o por azufre o uno o dos átomos de carbono pueden ser reemplazados por $-NH-$ o por $-N(\text{alquilo } C_1-C_4)-$;

E_2 , E_3 , E_4 y E_5 son, cada uno, independientemente, oxígeno, azufre, $C(R_{s86})R_{s87}$, carbonilo, $-NH-$, $-N(\text{alquilo } C_1-C_4)-$,



R_{886} y R_{887} son, cada uno, independientemente, hidrógeno o alquilo C_1-C_6 ; o

R_{886} y R_{887} juntos son alquilenos C_2-C_6 ;

R_{888} y R_{889} son, cada uno, independientemente, hidrógeno o alquilo C_1-C_6 ; o

R_{888} y R_{889} juntos son un grupo alquilenos C_2-C_6 ;

R_{890} es $R_{892}-O-$, $R_{892}-S-$ o $-NR_{893}R_{894}$;

R_{891} y R_{892} son, cada uno, independientemente, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_3-C_6 -alquilo C_1-C_6 o fenil-alquilo C_1-C_6 , donde el anillo fenilo puede estar sustituido por halógeno, alquilo C_1-C_4 , trifluorometilo, metoxi, metiltio, metilsulfinilo o metilsulfonilo, o alquenilo C_3-C_6 , haloalquenilo C_3-C_6 , fenil-alquenilo C_3-C_6 , alquinilo C_3-C_6 , fenil-alquinilo C_3-C_6 , oxetanilo, furilo o tetrahidrofurilo;

R_{893} es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , fenilo, fenil-alquilo C_1-C_6 , donde los anillos fenilo pueden estar sustituidos por flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, $-OCH_3$, alquilo C_1-C_4 o CH_3SO_2 , alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_3-C_6 o alquinilo C_3-C_6 ;

R_{894} es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_3-C_6 o alquinilo C_3-C_6 ; o

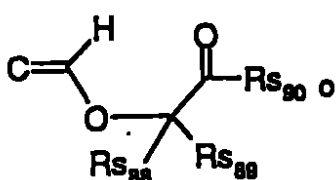
R_{893} y R_{894} juntos son alquilenos C_4 o C_5 , donde un átomo de carbono puede ser reemplazado por oxígeno o por azufre o, uno o dos átomos de carbono pueden ser reemplazado por $-NH-$ o por $-N(\text{alquilo } C_1-C_4)-$;

R_{895} y R_{896} son, cada uno, independientemente, hidrógeno o alquilo C_1-C_6 ; o

R_{895} y R_{896} juntos, forman un grupo alquilenos C_2-C_6 ; y

R_{897} es alquenilo C_2-C_4 o alquinilo C_2-C_4 ; con la condición de que

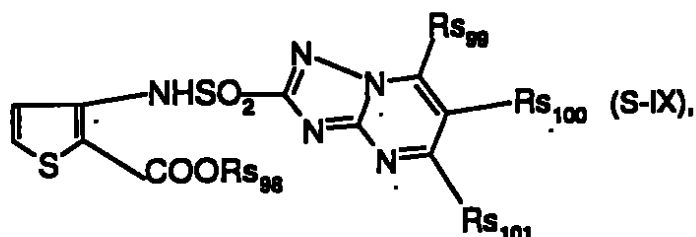
a) al menos uno de los miembros anular E_2 , E_3 , E_4 y E_5 es carbonilo, y un miembro anular adyacente a este o estos miembros anulares es el grupo



, apareciendo este grupo sólo una vez, y

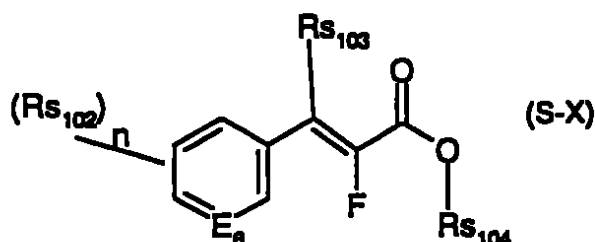
b) dos miembros anulares adyacentes E_2 y E_3 , E_3 y E_4 y E_4 y E_5 pueden no ser simultáneamente oxígeno;

o bien un compuesto de la fórmula S-IX



donde R_{s98} es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , alquenilo C_3-C_6 o alquinilo C_3-C_6 ; y R_{s99} , R_{s100} y R_{s101} son, cada uno, independientemente, hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 o alcoxi C_1-C_6 , con la condición de que uno de los sustituyentes R_{s99} , R_{s100} y R_{s101} es diferente de hidrógeno;

o bien un compuesto de la fórmula S-X

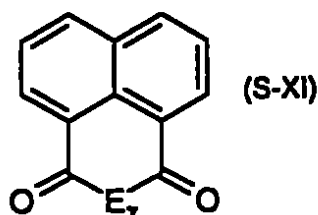


donde E_6 es nitrógeno o metina, n es en el caso que E_6 sea nitrógeno 0, 1, 2 ó 3 y n es en el caso que E_6 sea metina 0, 1, 2, 3, ó 4, R_{s102} es halógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 , nitro, alquiltio C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_4 , alcoxicarbonilo C_1-C_4 , fenilo o fenoxi, o fenilo o fenoxi sustituidos por alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o nitro;

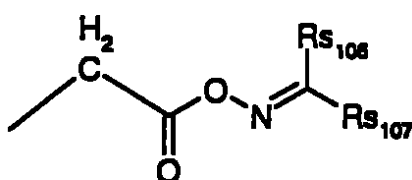
R_{s103} es hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ;

R_{s104} es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , cicloalquilo C_3-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_4 , haloalquenilo C_2-C_6 , haloalquinilo C_2-C_6 ,

alquiltio C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, alquenilo C₁-C₄-alquilo C₁-C₄ o alquinitoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄; o bien un compuesto de la fórmula S-XI:

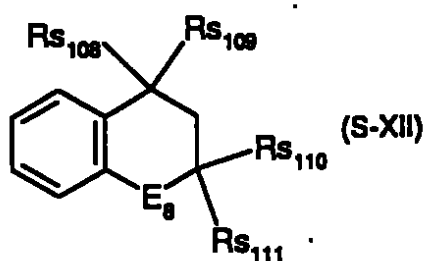


donde E₇ es oxígeno o N-R_{S105} y R_{S105} es un grupo de la fórmula



donde R_{S106} y R_{S107} son, cada uno, independientemente, ciano, hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, alquenilo C₂-C₆, arilo, fenilo o heteroarilo, o fenilo, arilo o heteroarilo sustituidos por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro;

o bien un compuesto de la fórmula S-XII



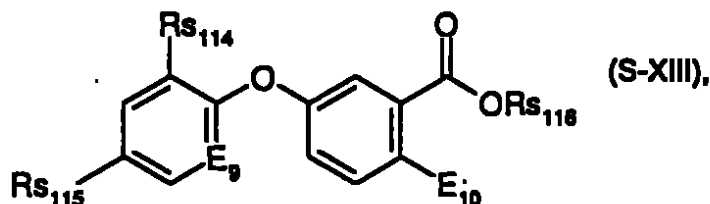
donde E₈ es oxígeno, azufre, sulfinilo, sulfonilo o metina,

R_{S108} y R_{S109} son, cada uno, independientemente, CH₂COOR_{S112} o COOR_{S113} o juntos forman un grupo de la fórmula -(CH₂)C(O)-O-C(O)-(CH₂)-, y

R_{S112} y R_{S113} son, cada uno, independientemente, hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , alquenilo C_2-C_4 , alquinilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , haloalquilo C_1-C_4 , un catión de metal o un catión de amonio; y

R_{S110} y R_{S111} son cada uno, independientemente, hidrógeno, halógeno o alquilo C_1-C_4 ;

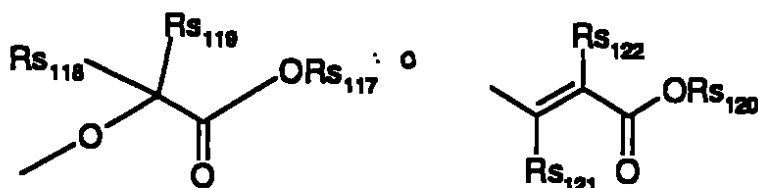
o bien un compuesto de la fórmula S-XIII



Donde R_{S114} y R_{S115} son, cada uno, independientemente, hidrógeno, halógeno o haloalquilo C_1-C_4 , R_{S116} es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , alquenilo C_3-C_4 , alquinilo C_3-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , cicloalquilo C_3-C_6 , un catión de metal o un catión de amonio;

E_9 es nitrógeno, metina, C-F o C-Cl y

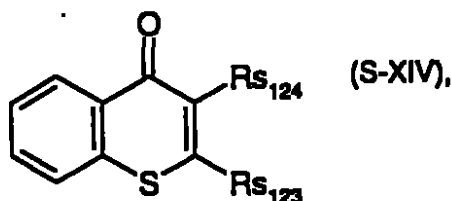
E_{10} es un grupo de la fórmula



donde R_{S118} , R_{S119} , R_{S121} y R_{S122} son, cada uno independientemente, hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ;

R_{S117} y R_{S120} son, cada uno, independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , alquenilo C_3-C_4 , alquinilo C_3-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , cicloalquilo C_3-C_6 , un catión de metal o un catión de amonio;

o bien un compuesto de la fórmula S-XIV

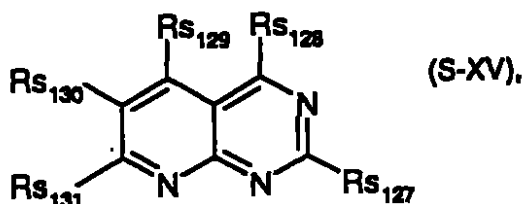


donde R_{S123} es hidrógeno, ciano, halógeno, alquilo C_1-C_4 , cicloalquilo C_3-C_6 , alcoxi C_1-C_4 , alcoxycarbonilo C_1-C_4 , alquiltiocarbonilo C_1-C_4 , $-NH-R_{S125}-C(O)NH-R_{S126}$, arilo o heteroarilo, o arilo o heteroarilo sustituidos por alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o nitro;

R_{S124} es hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , tioalquilo C_1-C_4 ; y

R_{S125} y R_{S126} son, cada uno, independientemente alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alqueno C_3-C_4 , alquino C_3-C_4 , cicloalquilo C_3-C_4 , alquilcarbonilo C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_4 , arilo o heteroarilo, o arilo o heteroarilo sustituidos con alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o nitro;

o bien un compuesto de la fórmula S-XV



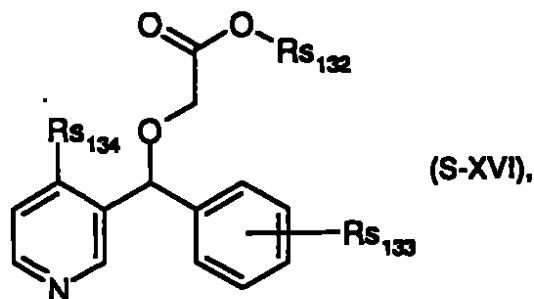
donde R_{S127} y R_{S128} son, cada uno, independientemente, hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , mono- C_1-C_6 o di-alquilamino C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , tioalquilo C_1-C_4 , fenilo o heteroarilo;

R_{S129} es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , mono- C_1-C_6 o di-alquil- C_1-C_6 -amino, cicloalquilo C_3-C_6 , tioalquilo C_1-C_4 , fenilo, heteroarilo, OH, NH_2 , halógeno, di-aminoalquilo C_1-C_4 , alquiltio C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_4 , o alcoxycarbonilo C_1-C_4 ;

R_{S130} es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , mono- C_1-C_8 o di-alquil- C_1-C_8 -amino, cicloalquilo C_3-C_8 , tioalquilo C_1-C_4 , fenilo, heteroarilo, ciano, nitro, carboxilo, alcóxicarbonilo C_1-C_4 , di-aminoalquilo C_1-C_4 , alquiltio C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_4 , SO_2-OH , di-aminoalquilsulfonilo C_1-C_4 o alcóxisulfonilo C_1-C_4 ;

R_{S131} es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , mono- C_1-C_8 o di-alquil- C_1-C_8 -amino, cicloalquilo C_3-C_8 , tioalquilo C_1-C_4 , fenilo, heteroarilo, OH , NH_2 , halógeno, di-aminoalquilo C_1-C_4 , pirrolidin-1-ilo, piperidin-1-ilo, morfolin-1-ilo, alquiltio C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_4 , alcóxicarbonilo C_1-C_4 , fenoxi, naftoxi, fenilamino, benzoiloxi o fenilsulfonilo;

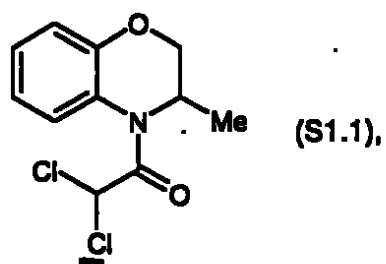
o bien un compuesto de la fórmula S-XVI



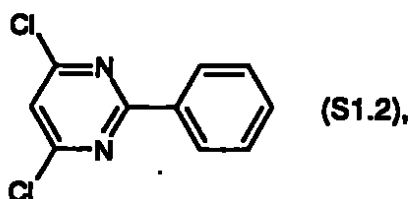
donde R_{S132} es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alqueno C_2-C_4 , alquino C_2-C_4 o alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 ;

R_{S133} es hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , o alcoxi C_1-C_4 , y R_{S134} es hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 o alcoxi C_1-C_4 ; con la condición de que R_{S133} y R_{S134} no sean, simultáneamente, hidrógeno.

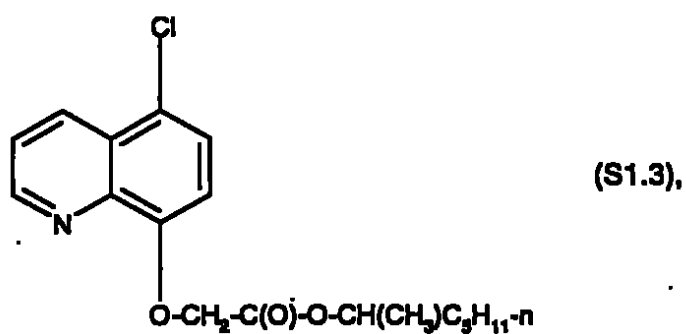
Los protectores que se prefieren especialmente para el agente de la presente invención se seleccionan del siguiente grupo de compuestos de la fórmula S1.1



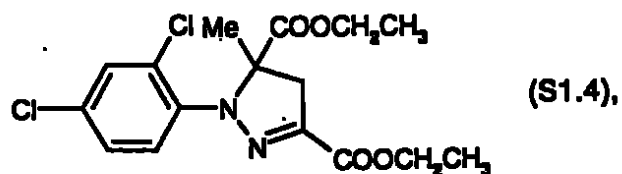
y el compuesto de la fórmula S1.2



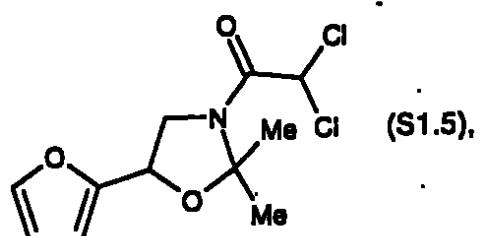
y el compuesto de la fórmula S1.3



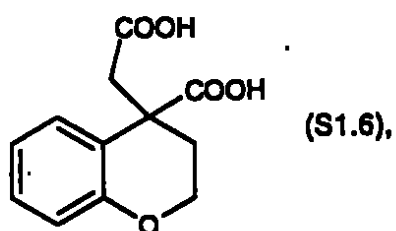
y el compuesto de la fórmula S1.4



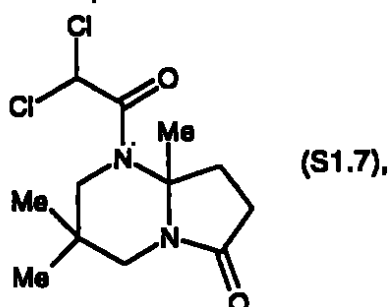
y el compuesto de la fórmula S1.5



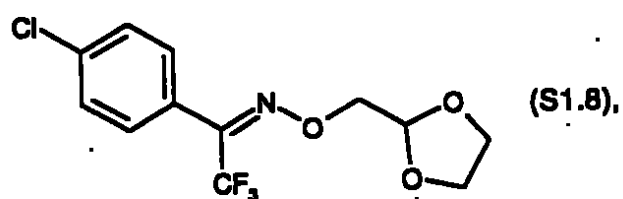
y el compuesto de la fórmula S1.6



y el compuesto de la fórmula S1.7



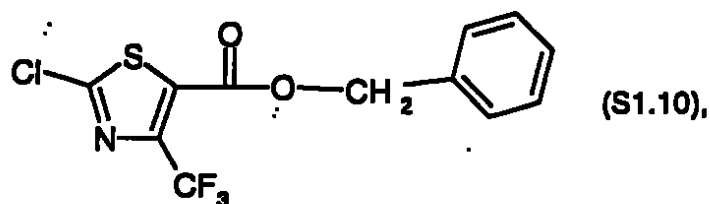
y el compuesto de la fórmula S1.8



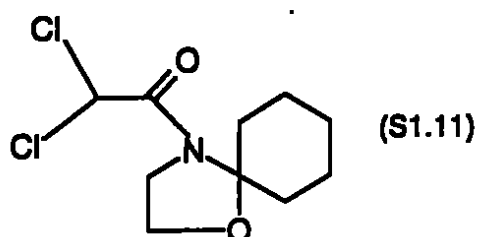
y de la fórmula S1.9



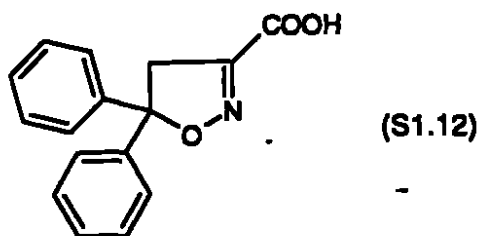
y de la fórmula S1.10



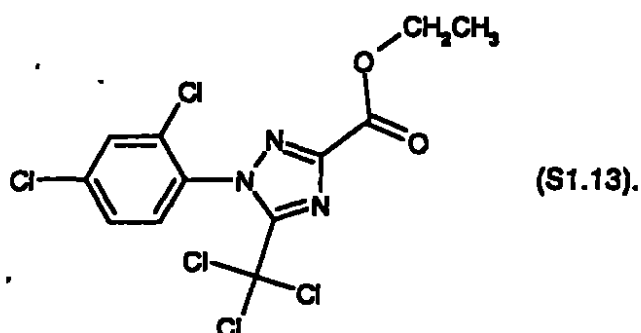
y de la fórmula S1.11



y de la fórmula S1.12



y de la fórmula S1.13



Los compuestos de las fórmulas S1.1 y S1.13 son conocidos y se describen por ejemplo, en Pesticide Manual, Edición 11, British Crop Protection Council, 1997, con los números de entrada 61 (fórmula S1.1, benoxacor), 304 (fórmula S1.2, fenclorim); 154 (fórmula S1.3, cloquintocet), 462 (fórmula S1.4, mefenpyr-dietilo), 377 (fórmula S1.5, furilazol), 363 (fórmula S1.8, fluxofenim), 213 (fórmula S1.9, dichlormid) y 350 (fórmula S1.10, flurazole).

El compuesto de la fórmula S1.11 es conocido como MON 4660 (Monsanto) y se describe, por ejemplo, en EP-A 0.436.483.

El compuesto de la fórmula S1.6 (AC 304415) se describe por ejemplo, en EP-A- 0.613.618, y el compuesto de la fórmula S1.7 en DE-A- 2948535. El

compuesto de la fórmula S1.12 se describe en DE-A- 4331448, y el compuesto de la fórmula S1.13 en DE-A 3525205.

Los siguientes Ejemplos ilustran más a la invención, sin limitarla.

Ejemplos de Formulación:

<u>F1. Granulado revestido</u>	a)	b)	c)
Compuesto activo de la fórmula I	0,1 %	5 %	15 %
Polietilenglicol MG 200	1,0 %	2 %	3 %
Ácido silícico altamente disperso	0,9 %	1 %	2 %
Material del portador inorgánico diámetro 0,1-1 mm) por ejemplo, CaCO ₃ o SiO ₂	98,0 %	92 %	80 %

El ingrediente activo finamente molido se aplica uniformemente, en un mezclador, al portador humedecido con polietilén glicol. De este modo, se obtienen granulados revestidos exentos de polvo.

<u>F2. granulado de extrusor</u>	a)	b)	c)	d)
Compuesto activo de la fórmula I	0,1 %	3 %	5 %	15 %
Lignosulfonato de sodio	1,5 %	2 %	3 %	4 %
Carboximetilcelulosa	1,4 %	2 %	2 %	2 %
Caolín	97,0 %	93 %	90 %	79 %

El ingrediente activo se mezcla y muele con los adyuvantes, y la mezcla se humedece con agua. Esta mezcla es extruída y luego secada con una corriente de aire.

<u>F3. Polvos</u>	a)	b)	c)
Compuesto de la fórmula I	0,1 %	1 %	5 %
Talco	39,9 %	49 %	35 %
Caolín	60,0 %	50 %	60 %

Los polvos listos para usar, se obtienen mezclando el ingrediente activo con los portadores, y moliendo la mezcla en un molinillo adecuado.

Ejemplo F4: Preparación de un granulado humectable del compuesto de la fórmula I:

Las siguientes sustancias se mezclan y luego se muelen usando un molinillo comercialmente disponible:

75 % de la modificación cristalina A del compuesto de la fórmula I

4 % de sal de sodio del ácido dibutilnaftalensulfónico

8 % de lignosulfonato de sodio

0,5 % de anti-espumante de silicona

y óxido de silicio hasta completar el 100 %.

Luego se agrega 22-26 % en peso de agua a la mezcla y se lleva a cabo la granulación. Después de secar hasta un contenido de humedad residual del < 4,5 % en un secador continuo comercialmente disponible, el granulado resultante se tamiza (tamiz vibratorio / oscilante) hasta un tamaño de partícula de entre 0,4 y 1,6 mm. Se obtienen granulados que contienen al compuesto de la fórmula I en la forma de la modificación cristalina C.

Ejemplo F5: Preparación de un granulado humectable del compuesto de la fórmula I:

Las siguientes sustancias se mezclan y luego se muelen usando un molinillo comercialmente disponible:

75 % de la modificación cristalina B del compuesto de la fórmula I

4 % de sal de sodio del ácido dibutilnaftalensulfónico

8 % de lignosulfonato de sodio

0,5 % de anti-espumante de silicona

y óxido de silicio hasta completar el 100 %.

Luego se agrega un 18-20 % en peso de agua a la mezcla y se lleva a cabo la granulación. Después de secar hasta un contenido de humedad residual de < 4,5 % en un secador continuo comercialmente disponible, el granulado resultante se tamiza (tamiz vibratorio / oscilante) hasta un tamaño de partícula de entre 0,4 y 1,6 mm. Se obtienen granulados que contienen al compuesto de la fórmula I en la forma de la modificación cristalina B.

Ejemplo F6: Preparación de un granulado humectable del compuesto de la fórmula I:

Las siguientes sustancias se mezclan y luego se muelen usando un molinillo comercialmente disponible:

75 % de la modificación cristalina K del compuesto de la fórmula I

4 % de sal de sodio del ácido dibutilnaftalensulfónico

8 % de lignosulfonato de sodio

0,5 % de anti-espumante de silicona

y óxido de silicio hasta completar el 100 %.

Luego se agrega un 43-48 % en peso de agua a la mezcla y se lleva a cabo la granulación. Después de secar hasta un contenido de humedad residual de < 4,5 % en un secador continuo comercialmente disponible, el granulado resultante se tamiza (tamiz vibratorio / oscilante) hasta un tamaño de partícula de entre 0,4 y 1,6 mm. Se obtienen granulados que contienen al compuesto de la fórmula I en la forma de una mezcla de la modificación cristalina B y la modificación cristalina C.

2A
122

El diagrama de rayos X de polvo da los valores d (separación interplanar), las intensidades asociadas de las reflexiones de rayos X y los ángulos de difracción 2 theta (específico del aparato) de la modificación cristalina en cuestión.

La medición de los diagramas de rayos X de polvo se llevó a cabo con una cámara Guinier FR 552 de Enraf-Nonius usando la radiación CuKalpha1. Los diagramas registrados en un película para Rayos X se evaluaron con un Line-Scanner LS-18 de Johansson usando Scanpi-Software.

Ejemplos de preparación:

Ejemplo P1: Preparación del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es ½ y s es 0 (modificación J):

Una solución de 40 g de 4,6-dimetoxi-pirimidina-2-isocianato en 300 g de tetrahidrofurano (anhidro) se agrega a una temperatura de 40-45 °C a una suspensión de 59 g de sal de 3-(2-trifluoro-etoxi)-piridinilsulfonamida sódica en 210 g de tetrahidrofurano anhidro. La mezcla de reacción luego se agita a una temperatura de 40 °C hasta completar la conversión. Finalmente, la modificación J se obtiene por filtrado y lavando con tetrahidrofurano anhidro.

Tabla R1: Diagrama de rayos X de polvo de la modificación J:

<u>2θ [grados]</u>	<u>d[Å] intensidad</u>
5,6	15,7 débil
8,6	10,2 muy fuerte
10,7	8,2 débil
11,3	7,8 débil
12,1	7,3 débil

13,1	6,7 débil
13,6	6,5 muy débil
14,4	6,2 medio
15,7	5,64 muy débil
16,0	5,53 débil
16,3	5,42 débil
17,4	5,09 débil
17,9	4,96 medio
18,2	4,86 muy débil
19,3	4,60 medio
20,3	4,37 medio
21,0	4,24 medio
21,6	4,11 muy fuerte
22,5	3,95 muy débil
22,8	3,90 débil
23,3	3,81 muy débil
24,0	3,71 medio
24,5	3,62 débil
25,3	3,52 muy débil
26,0	3,43 fuerte
26,4	3,37 débil
26,8	3,32 muy débil
27,3	3,27 débil
30,4	2,94 muy débil
31,7	2,82 medio

Ejemplo P2: Preparación del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 0 (modificación K):

Mediante el secado de la modificación F del Ejemplo P1 a una temperatura de 60 °C y una presión de 0,04 bar se obtiene la modificación K. Esta forma cristalina está libre de agua y solvente. Una medición termogravimétrica muestra una pérdida de peso menor al 0,1 % en peso a una temperatura de 175 °C.

Tabla R2: Diagrama de rayos X de polvo de la modificación K:

<u>2θ [grados]</u>	<u>d[Å] intensidad</u>
6,6	13,4 débil
8,8	10,1 muy débil
9,5	9,3 muy fuerte
11,4	7,8 débil
12,9	6,9 muy débil
13,3	6,7 muy débil
15,7	5,63 muy débil
16,6	5,35 medio
19,0	4,66 débil
20,0	4,44 muy débil
20,4	4,35 débil
21,5	4,12 fuerte
22,6	3,94 fuerte
22,9	3,87 muy débil
23,7	3,76 débil
24,6	3,61 medio
25,5	3,49 muy débil

25

26,2 | 3,40 muy débil

Ejemplo P3: Preparación del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es 1 y s es 1 (modificación I)

Se agrega una solución de 19,9 g de 4,6-dimetoxi-pirimidina-2-isocianato en 350 g de tetrahidrofurano (anhidro) a una temperatura de 25 °C a una suspensión de 34,2 g de sal de sodio de 3-(2-trifluoroetoxi)-piridinilsulfonamida en 200 ml de tetrahidrofurano anhidro. La mezcla de reacción se agita a una temperatura de 25°C hasta completar la conversión. Luego se agregan 10 g de agua y la mezcla se agita durante 18 horas. Finalmente, la modificación I se obtiene filtrando y lavando con tetrahidrofurano anhidro.

Tabla R3: Diagrama de rayos X de polvo de la modificación I:

<u>2θ [grados]</u>	<u>d[Å] intensidad</u>
7,6	11,6 débil
9,0	9,8 muy débil
11,0	8,0 muy fuerte
11,6	7,6 medio
13,3	6,7 fuerte
13,7	6,4 muy débil
14,0	6,3 débil
14,4	6,1 muy débil
15,3	5,80 medio
15,6	5,66 muy débil
16,2	5,47 fuerte
17,3	5,12 muy débil

17,4	5,08 muy débil
18,3	4,84 débil
18,6	4,76 débil
19,8	4,47 fuerte
20,1	4,40 débil
21,1	4,21 medio
21,2	4,19 medio
21,4	4,15 muy débil
22,2	4,00 muy débil
22,6	3,93 muy débil
23,2	3,84 medio
23,9	3,72 muy fuerte
24,8	3,58 medio
25,3	3,52 medio
26,9	3,32 muy débil
27,2	3,28 muy débil
27,5	3,25 muy débil
28,7	3,11 muy débil
29,0	3,07 muy débil
30,2	2,95 muy débil
31,2	2,86 débil
31,7	2,82 muy débil
32,6	2,75 muy débil
34,9	2,57 débil
36,0	2,49 muy débil

Ejemplo P4: Preparación del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 1 (modificación B):

La modificación B se obtuvo selectivamente suspendiendo 100 g de la modificación K preparados de acuerdo con el Ejemplo P2 en 230 g de agua durante 15 minutos, luego, preferentemente, se inocula con 1-3 g de cristales simiente de la modificación B y la suspensión se agita a una temperatura de 20-25°C hasta completar la transformación. La suspensión luego se filtra y se seca el residuo de la filtración hasta un peso constante a una temperatura de 60 °C y una presión de 0,04 bar.

Tabla R4: Diagrama de rayos X de polvo de la modificación B:

<u>2θ [grados]</u>	<u>D[A] intensidad</u>
8,9	10,0 medio
9,6	9,2 fuerte
10,3	8,6 muy débil
11,0	8,1 débil
12,2	7,2 fuerte
12,9	6,9 fuerte
13,8	6,4 medio
15,2	5,82 fuerte
15,4	5,75 fuerte
15,7	5,64 muy fuerte
16,0	5,53 muy débil
17,3	5,13 medio
17,8	4,97 muy fuerte
19,1	4,65 medio

20,6	4,30 muy fuerte
21,0	4,22 débil
21,4	4,15 muy débil
22,1	4,02 débil
22,5	3,94 débil
23,4	3,79 medio
23,8	3,73 débil
24,2	3,68 medio
24,6	3,61 débil
24,8	3,58 débil
25,3	3,52 muy fuerte
26,0	3,42 muy débil
26,4	3,37 débil
26,9	3,31 muy débil
27,3	3,27 muy débil
27,6	3,23 débil
28,0	3,18 medio
28,9	3,08 muy débil
29,4	3,03 muy débil
30,3	2,95 muy débil
31,2	2,87 fuerte
31,7	2,82 muy débil
32,1	2,79 muy débil
32,7	2,73 muy débil
33,4	2,68 muy débil
33,8	2,65 muy débil
34,0	2,63 muy débil

34,5	2,60 débil
34,9	2,57 débil

De manera análoga, también es posible convertir las formas cristalinas A, C, F, I y J en la forma B, siendo posible para estas formas cristalinas mantenerse humedecidas con el solvente. En estos casos, la cantidad de agua se puede aumentar levemente.

Ejemplo P5: Preparación del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 0 (Modificación C):

100 g de la modificación K preparados de acuerdo con el Ejemplo P2 se mezclan con 20 gramos de agua durante 3 horas y luego se secan a una temperatura de 60 °C y una presión de 0,04 bar.

Tabla R5: Diagrama de rayos X de polvo de la modificación C:

<u>2θ [grados]</u>	<u>d[Å] intensidad</u>
6,7	13,1 medio
8,1	11,0 muy fuerte
10,1	8,8 débil
11,4	7,7 muy fuerte
12,2	7,2 muy fuerte
12,7	7,0 débil
13,9	6,4 débil
14,3	6,2 fuerte
14,9	5,96 débil
15,0	5,90 débil
15,7	5,64 fuerte

16,2	5,47 débil
16,6	5,34 medio
17,1	5,19 débil
18,5	4,79 débil
18,7	4,74 medio
19,1	4,64 muy débil
19,5	4,55 fuerte
19,9	4,47 débil
20,4	4,35 fuerte
20,8	4,26 medio
21,5	4,13 débil
21,9	4,06 muy fuerte
22,7	3,92 muy fuerte
23,0	3,87 débil
23,5	3,79 muy fuerte
24,2	3,67 débil
24,6	3,61 medio
24,9	3,58 fuerte
25,7	3,47 débil
26,9	3,32 muy fuerte
27,5	3,24 medio
28,4	3,14 débil
28,6	3,12 débil
29,1	3,07 débil
29,3	3,04 fuerte
30,1	2,97 muy débil
30,6	2,92 muy débil

31,0	2,88 débil
31,7	2,82 débil
32,3	2,77 muy débil
32,7	2,74 muy débil
33,3	2,69 débil
33,7	2,66 muy débil

Ejemplo P6: Preparación del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 0, en una forma sustancialmente amorfa (Modificación A):

Se agregan 1,56 g de N-[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)carbamoil]-3-(2,2,2-trifluoroetoxi)-piridina-2-sulfonamida a una temperatura de 20 °C a una solución de 40 ml de hidróxido de sodio acuoso 0,1 N. La mezcla de reacción se agita a una temperatura de 20 °C durante 18 horas. El residuo obtenido después de la concentración por evaporación al vacío a una temperatura de 50 °C se agita con éter y se filtra. La modificación A se obtiene secando el filtrado a temperaturas elevadas (>120 °C).

Ejemplo P7: Preparación del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 0 (modificación C) de la modificación A:

Los cristales de la modificación A se exponen a una humedad relativa ambiente de 98 % durante 4 horas a una temperatura de 20 °C. Se obtiene la modificación C que tiene los datos cristalográficos indicados para el Ejemplo P5.

Ejemplo P8: Preparación del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 2, L es dioxano y s es 0 (modificación G):

Se agitan 15 g de la modificación A preparada, por ejemplo, de acuerdo con el Ejemplo P6 en 85 g de dioxano durante 2 días y medio a una temperatura de

20 °C y luego se filtra la mezcla. Después de la filtración, se obtiene como residuo de la filtración a la modificación G que tiene los datos cristalográficos de Rayos X indicados en la Tabla R8:

Tabla R8: Diagrama de rayos X de polvo de la modificación G:

<u>2θ [grados]</u>	<u>D[Å] intensidad</u>
5,8	15,3 fuerte
7,0	12,7 muy débil
8,4	10,5 débil
11,1	7,9 medio
12,8	6,9 medio
13,4	6,6 muy débil
14,3	6,2 muy fuerte
14,9	5,96 medio
17,4	5,08 medio
17,8	4,98 débil
18,3	4,84 medio
19,3	4,60 medio
19,7	4,51 medio
19,8	4,47 muy débil
20,8	4,27 débil
21,0	4,23 medio
22,3	3,98 medio
22,7	3,91 medio
23,3	3,81 débil
23,9	3,71 fuerte

18,0	4,91 medio
18,4	4,83 débil
18,6	4,76 muy débil
20,8	4,28 muy débil
21,7	4,10 débil
22,2	4,00 muy débil
23,7	3,75 muy fuerte
24,7	3,60 muy débil

Ejemplos biológicos

Ejemplo B1: Acción herbicida post-emergente en maíz y porotos de soja:

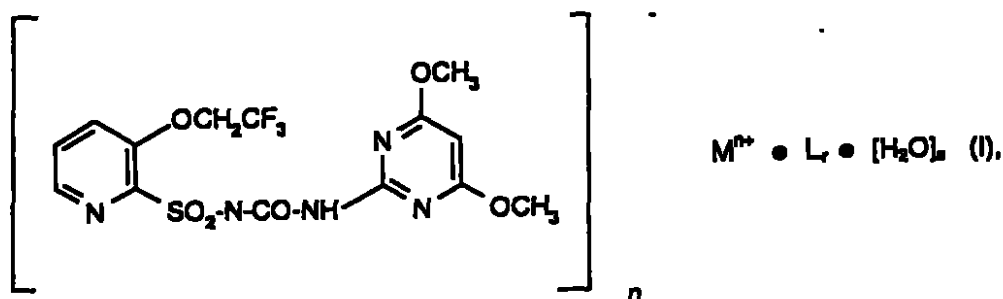
En un invernadero, se desarrollaron las plantas de prueba en un suelo estándar en macetas plásticas y se pulverizaron en el estadio de 2 a 3 hojas con una suspensión acuosa de los compuestos de prueba de la fórmula I, preparado a partir de una formulación de granulado humectable al 75 % de acuerdo con el Ejemplo F4, F5 o F6, correspondiente a una concentración de 30, 15 y 7,5 g del ingrediente activo / ha (500 litros agua / ha). Las plantas de prueba se dejan desarrollar luego en el invernadero bajo condiciones óptimas. El ensayo se evalúa después de alrededor de 3 semanas de duración del test. En este ensayo, las plantas de prueba, que son tolerantes a los herbicidas que inhiben la acetolactato sintasa (inhibidores ALS), exhiben una buena resistencia a la acción fitotóxica de los compuestos de la fórmula I, especialmente a la acción fitotóxica del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es $\frac{1}{2}$ y s es 0 (modificación J).

Ejemplo B2: Acción herbicida post-emergente en el arroz:

Se siembran o bien plantan las plantas de prueba en piletas plásticas en suelo estándar en condiciones de invernadero. A continuación se vierte agua hasta la superficie de la tierra. Después de algunos días se eleva el nivel de agua en 3 cm y se aplican las sustancias de prueba como suspensión acuosa. Seguidamente se dejan desarrollar las plantas de prueba en el invernadero en condiciones óptimas. El ensayo se evalúa después de alrededor de 21 días de duración del test. También en este ensayo, las plantas de prueba, que son tolerantes a los herbicidas que inhiben la acetolactato sintasa (inhibidores ALS), exhiben una buena resistencia a la acción fitotóxica de los compuestos de la fórmula I, especialmente a la acción fitotóxica del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, L es tetrahydrofurano, r es $\frac{1}{2}$ y s es 0 (modificación J).

REIVINDICACIONES

1. Método para controlar el crecimiento no deseado de una planta en cultivos tolerantes al herbicida de plantas útiles seleccionadas entre maíz, arroz y poroto de soja, caracterizado porque se aplica un compuesto de la fórmula I



donde

M es un metal alcalino o alcalinotérreo;

n es 1 o 2;

r y s son cada uno, independientemente, 0, ½, 1, 1 ½, 2, 2 ½ ó 3; y

L es acetato de etilo, acetonitrilo, dimetil sulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, acetona, butanona, cloruro de metileno, triclorometano, tricloroetano, tetrahidrofurano, dietil éter, 1,2-dimetoxietano, dioxano, metil ter-butil éter, clorobenceno, tolueno o xileno, que se aplican en una cantidad herbicidamente efectiva a las plantas o su espacio vital.

2. Método de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque en la Fórmula I, M es sodio, potasio, magnesio o calcio.

3. Método de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque en la fórmula I, L es dioxano, tetrahidrofurano o agua.

4. Método de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque en la fórmula I, n es 1, siendo M sodio.

5. Método de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque en la fórmula I, M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 0.

6. Método de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos de la fórmula I se seleccionan de

a) la modificación B del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 1, caracterizado por el diagrama de rayos X de polvo con d[Å]/intensidad: 10,0/medio; 9,2/fuerte; 8,6/muy débil; 8,1/débil; 7,2/fuerte; 6,9/fuerte; 6,4/medio; 5,82/fuerte; 5,75/fuerte; 5,64/muy fuerte; 5,53/muy débil; 5,13/medio; 4,97/muy fuerte; 4,65/medio; 4,30/muy fuerte; 4,22/débil; 4,15/muy débil; 4,02/débil; 3,94/débil; 3,79/medio; 3,73/débil; 3,68/medio; 3,61/débil; 3,58/débil; 3,52/muy fuerte; 3,42/muy débil; 3,37/débil; 3,31/muy débil; 3,27/muy débil; 3,23/débil; 3,18/medio; 3,08/muy débil; 3,03/muy débil; 2,95/muy débil; 2,87/fuerte; 2,82/muy débil; 2,79/muy débil; 2,73/muy débil; 2,68/ muy débil; 2,65/muy débil; 2,63/muy débil; 2,60/débil; 2,57/débil;

b) la modificación J del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, L es tetrahidrofurano, r es $\frac{1}{2}$ y s es 0, caracterizado por el diagrama de rayos X de polvo con d[Å]/intensidad: 15,7/débil; 10,2/muy fuerte; 8,2/débil; 7,8/débil; 7,3/débil; 6,7/débil; 6,5/muy débil; 6,2/medio; 5,64/muy débil; 5,53/débil; 5,42/débil; 5,09/ débil; 4,96/medio; 4,86/muy débil; 4,60/ medio; 4,37/medio; 4,24/débil; 4,11/muy fuerte; 3,95/muy débil; 3,90/débil; 3,81/muy débil; 3,71/medio; 3,62/débil; 3,52/muy débil; 3,43/fuerte; 3,37/débil; 3,32/muy débil; 3,27/débil; 2,94/muy débil; 2,82 /medio;

c) la modificación K del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 0, caracterizado por el diagrama de rayos X de polvo con d[Å]/intensidad: 13,4/débil; 10,1/muy fuerte; 9,3/muy fuerte; 7,8/débil; 6,9/muy débil; 6,7/muy débil; 5,63/muy débil; 5,35/medio; 4,66/débil; 4,44/muy débil; 4,35/débil; 4,12/fuerte; 3,94/fuerte; 3,87/muy débil; 3,76/débil; 3,61/medio; 3,49/muy débil; 3,40/muy débil;

d) la modificación C del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 1, caracterizado por el diagrama de rayos X de polvo con d[Å]/intensidad: 13,1/medio; 11,0/muy fuerte; 8,8/débil; 7,7/muy fuerte; 7,2/muy fuerte; 7,0/débil; 6,4/débil; 6,2/fuerte; 5,96/débil; 5,90/débil; 5,64/fuerte; 5,47/débil; 5,34/medio; 5,19/débil; 4,79/débil; 4,74/medio; 4,64/muy débil; 4,55/fuerte; 4,47/débil; 4,35/fuerte; 4,26/medio; 4,13/débil; 4,06/muy débil; 3,92/muy fuerte; 3,87/débil; 3,79/muy fuerte; 3,67/débil; 3,61/medio; 3,58/fuerte; 3,47/débil; 3,32/muy débil; 3,24/medio; 3,14/débil; 3,12/débil; 3,07/débil; 3,04/fuerte; 2,97/muy débil; 2,92/muy débil; 2,88/débil; 2,82/débil; 2,77/muy débil; 2,74/muy débil; 2,69/débil; 2,66/muy débil; y

e) la modificación I del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, L es tetrahydrofurano, r es 1 y s es 1, caracterizado por el diagrama de rayos X de polvo con d[Å]/intensidad: 11,6/débil; 9,8/muy débil; 8,0/muy fuerte; 7,6/medio; 6,7/fuerte; 6,4/muy débil; 6,3/débil; 6,1/muy débil; 5,80/medio; 5,66/muy débil; 5,47/fuerte; 5,12/muy débil; 5,08/muy débil; 4,84/débil; 4,76/débil; 4,47/fuerte; 4,40/débil; 4,21/medio; 4,19/medio; 4,15/muy débil; 4,00/muy débil; 3,93/muy débil; 3,84/medio; 3,72/muy fuerte; 3,58/medio; 3,52/medio; 3,32/muy débil; 3,28/muy débil; 3,25/muy débil; 3,11/muy débil; 3,07/muy débil; 2,95/muy débil; 2,86/débil; 2,82/muy débil; 2,75/muy débil; 2,57/débil; 2,49/muy débil.

7. Método de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque en la fórmula I

a) M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 0 (modificación K), preparado por medio del secado del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, L es tetrahydrofurano, r es $\frac{1}{2}$ y s es 0 (modificación J) a una temperatura entre 35°C y 65 °C al vacío;
o en la cual

b) M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 1 (modificación C), preparado ya sea

i) poniendo en contacto la forma sustancialmente amorfa (modificación A) con aire con una humedad relativa del 98 %, o bien

ii) agregando agua a la modificación K del compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 0, en una relación del agua con la modificación K entre 0,1 : 1 y 0,4 : 1 y, separando y secando el producto obtenido a una temperatura entre 30-90 °C y una presión entre 0,01 y 0,1 bar, o en la cual

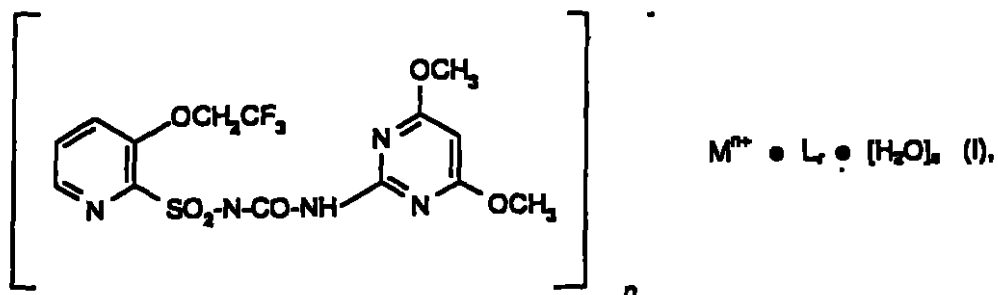
c) M es sodio, n es 1, r es 0 y s es 1 (modificación B), preparada agregando agua al compuesto de la fórmula I donde M es sodio, n es 1 y L, r y s tienen los significados indicados para la fórmula I, en una relación entre el agua y el compuesto entre 0,5 : 1 y 20 : 1, filtrando y secando el residuo de filtración a una temperatura entre 30-90 °C y una presión entre 0,01 y 0,1 bar.

8. Método de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque en el caso de las plantas útiles se trata de cultivos resistentes a la inhibición de la acetolactato sintasa (ALS).

9. Uso de un compuesto de la fórmula I para controlar el crecimiento de plantas no deseado en los cultivos tolerantes al herbicida de las plantas útiles seleccionadas de maíz, arroz y poroto de soja.

RESUMEN

Compuestos de la fórmula I



donde

M es un metal alcalino o metal alcalinotérreo;

n es 1 o 2;

r y s son cada uno, independientemente, 0, ½, 1, 1 ½, 2, 2 ½ ó 3; y

L es acetato de etilo, acetonitrilo, dimetil sulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, acetona, butanona, cloruro de metileno, triclorometano, tricloroetano, tetrahidrofurano, dietil éter, 1,2-dimetoxietano, dioxano, metil ter-butyl éter, clorobenceno, tolueno o xileno, con la condición de que r es diferente de 1 ½ cuando L es dioxano y s es 0, son adecuados para utilizar como herbicidas en los cultivos tolerantes al herbicida de plantas útiles seleccionadas de maíz, arroz y poroto de soja.



**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

2426.

141

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 27. Nov. 2000

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti


Rolf Hofstetter

142

Patentgesuch Nr. 2000 0275/00

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Neue Verwendung von Herbiziden.

Patentbewerber:

Novartis AG

Schwarzwaldallee 215

4058 Basel

Anmeldedatum: 10.02.2000

Voraussichtliche Klassen: A01N, C07D

Neue Verwendung von Herbiziden

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von herbizid wirksamen Salzen des N-[3-(2-Trifluorethoxy)-pyridin-2-yl-sulfonyl]-N'-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-hamstoffs in speziellen herbizid-toleranten Nutzpflanzenkulturen, insbesondere in herbizid-toleranten Kulturen von Mais, Soja und Reis.

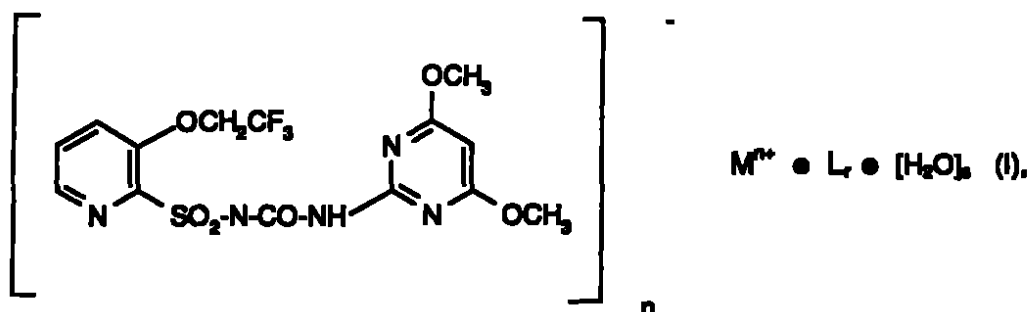
Beim Einsatz von Herbiziden können z.B. in Abhängigkeit von der Dosis des Herbizids und der Applikationsart, der Kulturpflanze, der Bodenbeschaffenheit und den klimatischen Bedingungen, wie Belichtungsdauer, Temperatur und Niederschlagsmengen auch die Kulturpflanzen in erheblichem Maße geschädigt werden. Eine selektive Unkrautbekämpfung kann jedoch erreicht werden, indem man dieses Herbizid in Kulturen verwendet, bei denen die Nutzpflanze durch züchterische oder gentechnologische Verfahren gegen die phytotoxische Wirkung des Herbizids mehr oder weniger resistent gemacht worden ist.

Herbizid-tolerante Nutzpflanzenkulturen sind im allgemeinen gegen die phytotoxische Wirkung von Herbiziden, deren Wirkung auf einem spezifischen Mechanismus (beispielsweise Acetolactatsynthase-Hemmer) beruht, widerstandsfähig. Es hat sich jedoch gezeigt, daß derartige Herbizide trotz gemeinsamer Wirkungsweise auf die gegen diese Herbizidklasse resistenten Kulturpflanzen oft sehr unterschiedlich wirken, das heißt, je nach Molekülstruktur des Herbizids und Aufwandmenge zeigen sich erhebliche Unterschiede im Toleranzverhalten der Kulturpflanze. Daher eignet sich ein bestimmtes Herbizid häufig nur für eine spezifische Kulturpflanzensorte.

WO 97/41218 beschreibt beispielsweise Reispflanzen, welche gegen die phytotoxische Wirkung der Herbizide Imazethapyr, Imazaquin, Primisulfuron, Nicosulfuron, Sulfometuron, Imazapyr, Imazameth und Imazamox tolerant sind. US-A-4,761,373 offenbart Maispflanzen, welche gegen die phytotoxische Wirkung von gewissen Sulfonamiden, wie beispielsweise Chlorsulfuron, resistent sind.

Es wurde nun gefunden, daß spezielle Salze des N-[3-(2-Trifluorethoxy)-pyridin-2-yl-sulfonyl]-N'-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-hamstoffs hervorragend für die Bekämpfung von Unkräutern in herbizid-toleranten Kulturen ausgewählt aus Mais, Reis und Soja geeignet sind.

Erfindungsgemäß wird daher ein Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums in herbizid-toleranten Nutzpflanzenkulturen ausgewählt aus Mais, Reis und Soja vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Wirkstoff der Formel I,



worin

M ein Alkali- oder Erdalkalimetall bedeutet;

n für 1 oder 2 steht;

r und s unabhängig voneinander 0, 1/2, 1, 1 1/2, 2, 2 1/2 oder 3 bedeuten; und

L für Essigsäureethylester, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Aceton, Butanon, Methylenchlorid, Trichlormethan Trichlorethan, Tetrahydrofuran, Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Dioxan, Methyl-tert.-Butylether Chlorbenzol, Toluol oder Xylol steht, in einer herbizid wirksamen Menge auf die Pflanzen oder deren Lebensraum appliziert.

M als Alkali- und Erdalkalimetall bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium.

Die vorliegende Erfindung umfaßt alle Kristallmodifikationen, die von den Verbindungen der Formel I gebildet werden können.

Für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugte Verbindungen der Formel I sind dadurch gekennzeichnet, daß L Dioxan, Tetrahydrofuran oder Wasser bedeutet. Ferner sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin n für 1 steht, wobei insbesondere M Natrium bedeutet.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht.

Ferner ist für das erfindungsgemäße Verfahren die amorphe Festform der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht, hervorzuheben.

Beispielsweise kann die amorphe Festform zur Herstellung anderer Kristallmodifikationen, wie die C-Modifikation, verwendet werden.

Als für die Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren ganz besonders bevorzugte Einzelverbindungen aus dem Umfang der Formel I sind diejenigen Verbindungen ausgewählt aus

- a) der B-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht, gekennzeichnet durch das Röntgenpulverdiagramm mit d[Å]/Intensität:
10,0/mittel; 9,2/stark; 8,6/sehr schwach; 8,1/schwach; 7,2/stark; 6,9/stark; 6,4/mittel;
5,82/stark; 5,75/stark; 5,64/sehr stark; 5,53/sehr schwach; 5,13/mittel; 4,97/sehr stark;
4,65/mittel; 4,30/sehr stark; 4,22/schwach; 4,15/sehr schwach; 4,02/schwach;
3,94/schwach; 3,79/mittel; 3,73/schwach; 3,68/mittel; 3,61/schwach; 3,58/schwach;
3,52/sehr stark; 3,42/sehr schwach; 3,37/schwach; 3,31/sehr schwach; 3,27/sehr schwach;
3,23/schwach; 3,18/mittel; 3,08/sehr schwach; 3,03/sehr schwach; 2,95/sehr schwach;
2,87/stark; 2,82/sehr schwach; 2,79/sehr schwach; 2,73/sehr schwach; 2,68/sehr schwach;
2,65/sehr schwach; 2,63/sehr schwach; 2,60/schwach; 2,57/schwach;
- b) der J-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht, gekennzeichnet durch das Röntgenpulverdiagramm mit d[Å]/Intensität: 15,7/schwach; 10,2/sehr stark; 8,2/schwach;
7,8/schwach; 7,3/schwach; 6,7/schwach; 6,5/sehr schwach; 6,2/mittel; 5,64/sehr schwach;
5,53/schwach; 5,42/schwach; 5,09/schwach; 4,96/mittel; 4,86/sehr schwach; 4,60/mittel;
4,37/mittel; 4,24/schwach; 4,11/sehr stark; 3,95/sehr schwach; 3,90/schwach; 3,81/sehr schwach;
3,71/mittel; 3,62/schwach; 3,52/sehr schwach; 3,43/stark; 3,37/schwach;
3,32/sehr schwach; 3,27/schwach; 2,94/sehr schwach; 2,82/mittel;
- c) der K-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht gekennzeichnet durch das Röntgenpulverdiagramm mit d[Å]/Intensität:
13,4/schwach; 10,1/sehr schwach; 9,3/sehr stark; 7,8/schwach; 6,9/sehr schwach; 6,7/sehr schwach;
5,63/sehr schwach; 5,35/mittel; 4,66/schwach; 4,44/sehr schwach; 4,35/schwach;

4,12/stark; 3,94/stark; 3,87/sehr schwach; 3,78/schwach; 3,61/mittel; 3,49/sehr schwach;
3,40/sehr schwach;

d) der C-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht, gekennzeichnet durch das Röntgenpulverdiagramm mit d(Å)/Intensität:
13,1/mittel; 11,0/sehr stark; 8,8/schwach; 7,7/sehr stark; 7,2/sehr stark; 7,0/schwach;
6,4/schwach; 6,2/stark; 5,96/schwach; 5,90/schwach; 5,64/stark; 5,47/schwach; 5,34/mittel;
5,19/schwach; 4,79/schwach; 4,74/mittel; 4,64/sehr schwach; 4,55/stark; 4,47/schwach;
4,35/stark; 4,26/mittel; 4,13/schwach; 4,06/sehr schwach; 3,92/sehr stark; 3,87/schwach;
3,79/sehr stark; 3,67/schwach; 3,61/mittel; 3,58/stark; 3,47/schwach; 3,32/sehr schwach;
3,24/mittel; 3,14/schwach; 3,12/schwach; 3,07/schwach; 3,04/stark; 2,97/sehr schwach;
2,92/sehr schwach; 2,88/schwach; 2,82/schwach; 2,77/sehr schwach; 2,74/sehr schwach;
2,69/schwach; 2,66/sehr schwach; und

e) der I-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1 und s für 1 steht, gekennzeichnet durch das
Röntgenpulverdiagramm mit d(Å)/Intensität: 11,6/schwach; 9,8/sehr schwach; 8,0/sehr
stark; 7,6/mittel; 6,7/stark; 6,4/sehr schwach; 6,3/schwach; 6,1/sehr schwach; 5,80/mittel;
5,66/sehr schwach; 5,47/stark; 5,12/sehr schwach; 5,08/sehr schwach; 4,84/schwach;
4,76/schwach; 4,47/stark; 4,40/schwach; 4,21/mittel; 4,19/mittel; 4,15/sehr schwach;
4,00/sehr schwach; 3,93/sehr schwach; 3,84/mittel; 3,72/sehr stark; 3,58/mittel; 3,52/mittel;
3,32/sehr schwach; 3,28/sehr schwach; 3,25/sehr schwach; 3,11/sehr schwach; 3,07/sehr
schwach; 2,95/sehr schwach; 2,86/schwach; 2,82/sehr schwach; 2,75/sehr schwach;
2,57/schwach; 2,49/sehr schwach; zu nennen.

Bevorzugt ist auch

a) die K-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht, hergestellt durch Trocknen der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht (J-Modifikation), bei einer Temperatur von 35°C bis 65 °C im Vakuum;

b) die C-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht, hergestellt durch entweder

i) Kontakt der im wesentlichen amorphen Form (A-Modifikation) mit Luft von 98%iger relativer Feuchtigkeit, oder

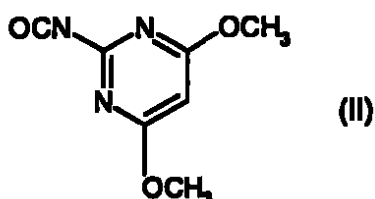
ii) Versetzen der K-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht, mit Wasser in einem Verhältnis von Wasser zur K-Modifikation von

0,1 : 1 bis 0,4 : 1 und Abtrennen und Trocknen des erhaltenen Produkts bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar,

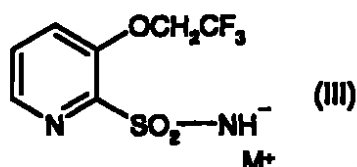
c) die B-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht, hergestellt durch Zugabe von Wasser zu der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1 steht und L, r und s die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, in einem Verhältnis von Wasser zu dieser Verbindung von 0,5 : 1 bis 20 : 1, filtrieren und Trocknen des Filtrerrückstands bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar, oder vorzugsweise hergestellt durch Zugabe von Wasser zu der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht (K-Modifikation), oder der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht (J-Modifikation), oder der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1 und s für 1 steht (I-Modifikation), oder der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht (C-Modifikation), in einem Verhältnis von Wasser zu der K-, J-, I- oder C-Modifikation von 0,5 : 1 bis 20 : 1, Filtrieren und Trocknen des Filtrerrückstands bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar.

Bei der K-Modifikation sind die überraschend hohe thermodynamische Stabilität und die nicht-hygroskopischen Eigenschaften besonders hervorzuheben. Eine hohe Stabilität insbesondere in Gegenwart von Wasser besitzt ebenfalls die B-Modifikation. Diese Eigenschaft ist insbesondere bei der Herstellung von Formulierungen des Wirkstoffs von Vorteil.

Die Verbindungen der Formel I können nach einem allgemeinen Verfahren hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel II



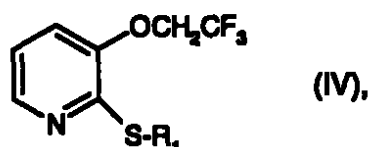
in Essigsäureethylester, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Aceton, Butanon, Methylenchlorid, Trichlormethan Trichlorethan, Tetrahydrofuran, Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Dioxan, Methyl-tert.-Butylether Chlorbenzol, Toluol oder Xylol mit einer Verbindung der Formel V



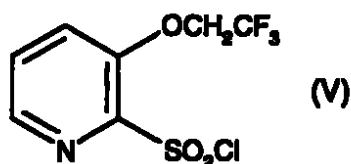
worin M die unter Formel I angegebenen Bedeutungen hat, umgesetzt.

Die Umsetzung der Verbindung der Formel II mit der Verbindung der Formel III wird bei Temperaturen von - 20 °C bis 180 °C durchgeführt, wobei ein Temperaturbereich von 30 - 80 °C bevorzugt ist. Die Verbindungen der Formeln II und III können in äquivalenten stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden, wobei aber ein geringer Überschuß an Isocyanat von Vorteil sein kann.

Die Herstellung der Ausgangsverbindung der Formel II ist beispielsweise in EP-A-0 232 067, Seite 29 beschrieben. Die Verbindungen der Formel III lassen sich beispielsweise herstellen, indem man die Verbindung der Formel IV



worin R₁ für -CH₂-Phenyl oder Isopropyl steht, durch wäßrige Chlorierung in die Verbindung der Formel V



überführt. Diese wird mit wäßrigem Ammoniak behandelt und das entstandende Sulfonamid anschließend mit 30 %igem Natriummethylat umgesetzt. Derartige Reaktionen sind bekannt und dem Fachmann geläufig.

Bevorzugte Kristallmodifikationen der Verbindungen der Formel I werden nach für die vorliegende Erfindung speziell entwickelten Verfahren hergestellt.

So ist das Verfahren zur Herstellung der J-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer 15-35 Gew.%ige Suspension von 3-(2-Trifluorethoxy)-pyridinyl-sulfonamid-Natriumsalz in wasserfreiem Tetrahydrofuran bei einer Temperatur von 35-65°C eine 5-25 Gew.%ige Lösung von 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-isocyanat in wasserfreiem Tetrahydrofuran hinzugibt.

Nach Zugabe des 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-isocyanats wird das Reaktionsgemisch bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Vorzugsweise wird dieses Verfahren bei einer Temperatur von 40-50°C durchgeführt. Die so erhaltene J-Modifikation kann durch Filtrieren aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden.

Das Verfahren zur Herstellung der K-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht, ist dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer 15-35 Gew.%ige Suspension von 3-(2-Trifluorethoxy)-pyridinyl-sulfonamid-Natriumsalz in wasserfreiem Tetrahydrofuran bei einer Temperatur von 35-65°C eine 5-25 Gew.%ige Lösung von 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-isocyanat in wasserfreiem Tetrahydrofuran hinzugibt, filtriert, und den Filterrückstand (J-Modifikation) anschließend bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar trocknet.

Nach Zugabe des 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-isocyanats wird das Reaktionsgemisch bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Bei der Trocknung ist bei dieser Verfahrensvariante eine Temperatur von 40-60°C und ein Druck von 0,02 bis 0,06 bar bevorzugt.

Das Verfahren zur Herstellung der C-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht, ist dadurch gekennzeichnet, daß man entweder die im wesentlichen amorphe Form (A-Modifikation) einer Luft von 98%iger relativer Feuchtigkeit aussetzt, oder die K-Modifikation mit Wasser in einem Verhältnis von Wasser zur K-Modifikation von 0,1 : 1 bis 0,4 : 1 versetzt, filtriert, und den Filterrückstand anschließend bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar trocknet.

Bei der Herstellung der C-Modifikation kann das Verhältnis Wasser zur K-Modifikation von 0,1:1 bis 0,4:1 variieren, besonders bevorzugt ist eine Verhältnis von 0,1:1 bis 0,3:1. Die

Wasserzugabe kann bei einer Temperatur von 0-60°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 5-40°C erfolgen. Die Trocknung der C-Modifikation erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 40-60°C und einem Druck von 0,02-0,06 bar.

Die C-Modifikation kann auch vorteilhaft hergestellt werden, indem man zu einer Lösung von wäßriger Natronlauge N-[(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinyl)carbamoyl]-3-(2,2,2-trifluorethoxy)-pyridin-2-sulfonamid zugibt, danach im Vakuum bei einer Temperatur von 50 °C eindampft, den so erhaltene Rückstand mit Diethylether verrührt, filtriert, bei Temperaturen von $\geq 120^\circ\text{C}$ trocknet und das so erhaltene im wesentlichen amorphe Salz (A-Modifikation) anschließend einer Luft mit 98%iger relativer Feuchtigkeit aussetzt.

Das Verfahren zur Herstellung der I-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1 und s für 1 steht, ist dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer 10-35 Gew.%igen Suspension von 3-(2-Trifluorethoxy)-pyridin-ylsulfonamid-Natriumsalz in wasserfreiem Tetrahydrofuran bei einer Temperatur von 0 bis 30 °C eine 5-25 Gew.%ige Lösung von 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-Isocyanat in wasserfreiem Tetrahydrofuran hinzugibt und anschließend 1-20 Mol-Äquivalente Wasser in Bezug auf das 3-(2-Trifluorethoxy)-pyridin-ylsulfonamid-Natriumsalz zusetzt. Bei dieser Variante ist der Zusatz von 2-5 Mol-Äquivalenten Wasser besonders bevorzugt.

Das Verfahren zur Herstellung der B-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht, ist dadurch gekennzeichnet, daß man Wasser zu der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1 steht und L, r und s die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, in einem Verhältnis von Wasser zu dieser Verbindung von 0,5 : 1 bis 20 : 1 zugibt, filtriert und den Filterrückstand bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar trocknet.

Eine bevorzugte Variante des Verfahrens zur Herstellung der B-Modifikation ist dadurch gekennzeichnet, daß man Wasser zu der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht (K-Modifikation), oder der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht (J-Modifikation), oder der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1 und s für 1 steht (I-Modifikation), oder der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht (C-Modifikation), in einem Verhältnis von Wasser zu der K-, J-, I-

oder C-Modifikation von 0,5 : 1 bis 20 :1 zugibt, filtriert und den Filtrerrückstand anschließend bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar trocknet.

Die Temperatur bei der Wasserzugabe kann von 0-80°C variieren besonders bevorzugt ist eine Temperatur von 5-40°C. Die Trocknung des Filtrerrückstands kann bei Temperaturen von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar erfolgen, bevorzugt ist eine Temperatur von 40-60°C und ein Druck von 0,02-0,06 bar. Besonders vorteilhaft wird die Anschlammung mit Impfkristallen der B-Modifikation versetzt um das Kristallwachstum zu beschleunigen.

Die Verbindungen der Formel I können in unveränderter Form, d.h. wie sie in der Synthese anfallen, als Herbizide eingesetzt werden. Vorzugsweise verarbeitet man sie aber auf übliche Weise mit den in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Hilfsmitteln z.B. zu direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, Spritzpulvern, löslichen oder dispergierbaren Pulvern, löslichen oder dispergierbaren Granulaten, Stäubemitteln sowie sog. "nonaqueous flowables". Eine erfindungsgemäß besonders bevorzugtes Mittel liegt in der Form von löslichen oder dispergierbaren Granulaten vor und enthält als Verbindung der Formel I die Kristallmodifikation B.

Für die Verbindungen der Formel I geeignete Formulierungen sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 9 bis 13 beschrieben. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Benetzen, Verstreuen oder Gießen werden gleich wie die Art der Mittel, den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen, d.h. die den Wirkstoff der Formel I bzw. mindestens einen Wirkstoff der Formel I und in der Regel einen oder mehrere feste oder flüssige Formulierungshilfsmittel enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit den Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmittel oder festen Trägerstoffe. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden. Beispiele für Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in der WO 97/34485 auf der Seite 6 angegeben.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht.

Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt.

Ferner sind auch die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet.

Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Herbizid, 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, feste oder flüssigen Formulierungshilfsstoffe und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, Tenside. Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel. Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten.

Die Wirkstoffe der Formel I werden in der Regel auf die Pflanze oder deren Lebensraum mit Aufwandmengen von 0,001 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,005 bis 0,25 kg/ha eingesetzt. Die für die erwünschte Wirkung erforderliche Dosierung kann durch Versuche ermittelt werden. Sie ist abhängig von der Art der Wirkung, dem Entwicklungsstadium der Kulturpflanze und des Unkrauts sowie von der Applikation (Ort, Zeit, Verfahren) und kann, bedingt durch diese Parameter, innerhalb weiter Bereiche variieren.

Die Verbindungen der Formel I zeichnen sich durch herbizide und wuchshemmende Eigenschaften aus, die sie zum Einsatz in Kulturen von herbizid-resistenten Nutzpflanzen,

insbesondere in Kulturen von Mais, Reis und Soja befähigen. Unter Kulturen sind solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind.

Für die erfindungsgemäße Verwendung sind Nutzpflanzensorten, welche gegen die Hemmung der Acetolactatsynthase (ALS) resistent sind, besonders geeignet.

Gewebekulturtechniken sowie gentechnologische Methoden zur Herstellung von herbizid-resistenten Pflanzen sind beispielsweise in EP-A-0 154 204 beschrieben.

Es ist seit langem bekannt, daß Resistenz gegenüber Sulfonylhamstoff- und Imidazolinon-Herbiziden in einigen Enterobakterien und in Hefe auf einer oder mehreren Mutationen in demjenigen Gen beruhen, welches die Acetolactatsynthase (ALS) oder Acetohydroxyacid Synthase (AHAS) kodiert und zu einer entsprechenden Modifikation im AHAS Enzym führt. So werden z.B. im U.S. Patent 4,761,373 Maispflanzen beschrieben, die durch Selektion pflanzlicher Zellkulturen erhalten werden und die resistent sind gegenüber Herbizidkonzentrationen, die normalerweise das Wachstum der Maispflanze hemmen. Diese Resistenz beruht auf einer Änderung im AHAS Enzymprotein. In der EP-A 257 993 werden die Nukleotidsequenzen von mehreren AHAS kodierender Gene beschrieben sowie insgesamt 7 abgeleitete Sequenzen, die eine Modifikation in der Nukleotidsequenz und dementsprechend auch in der korrespondierenden Aminosäuresequenz aufweisen, was zu einer Resistenz gegenüber üblicherweise verwendeten Mengen an Sulfonylhamstoff-herbiziden führt. In dieser Anmeldung werden darüberhinaus auch Verfahren offenbart, die eine Einschleusung dieser geänderten AHAS Gene in Pflanzen mit Hilfe gentechnischer Verfahren ermöglichen.

Vom AHAS Enzym ist bekannt, daß es generell in höheren Pflanzen vorliegt sowie auch in Mikroorganismen, wie z.B. der Hefe *Saccharomyces cerevisiae* oder in Enterobakterien wie z.B. *E. coli* und *Salmonella typhimurium*. In Tabakpflanzen wird die AHAS Funktion von zwei Genen kodiert, die nicht gekoppelt sind, nämlich SuRA und SuRB. Zwischen diesen Genen besteht im wesentlichen Identität sowohl auf der Nukleotid- als auch auf der Aminosäureebene (Lee et al, EMBO J. 7: 1241-1248, 1988). *Arabidopsis* dagegen besitzt nur ein einziges AHAS Gen, das ebenfalls komplett durchsequenziert ist. (Mazur et al., Plant Physiol. 85: 1110-1117, 1987). Ein Vergleich der Nukleotidsequenzen von AHAS Genen in höheren Pflanzen zeigt, daß diese Regionen eine hohe Konserviertheit aufweisen. Es lassen sich mindestens 10 solcher hochkonservierter Regionen identifizieren.

U.S. Pat. No. 5,013,659 beschreibt herbizidresistente Mutanten, die eine Veränderung in zumindest einer Aminosäure innerhalb einer oder mehreren dieser konservierten Regionen aufweisen. Es sind insbesondere ganz spezifische Aminosäuren innerhalb dieser Regionen, deren Austausch gegen alternative Aminosäuren toleriert wird, was letztlich zu Pflanzen führt, die eine erhöhte Herbizidtoleranz aufweisen ohne aber dabei ihre katalytische Aktivität zu verlieren. Die hier beschriebenen Mutationen kodieren entweder eine Kreuzresistenz für Imidazolinone und Sulfonylharnstoffe oder haben eine spezifische Toleranz gegenüber Sulfonylharnstoffen.

Die Mutagenese kann entweder auf der Zell/Gewebe-Stufe erfolgen oder unter Verwendung von Samen (siehe z. B. EP-A0 965 265). Bevorzugt ist in diesem Zusammenhang die Anwendung konventioneller Maßnahmen, wie sie im Rahmen einer chemischen Mutagenese gebräuchlich sind. Ein solches Verfahren ist z. B. bei Kueh and Bright (Kueh, J.S.H. and Bright, S.W.J., Planta, 153, 166-171 (1981) beschrieben. Andere chemische Mutageneseverfahren verwenden N-methyl-N-nitrososhamstoff und N-ethyl-N-nitrososhamstoff (Fluhr, R. and Csepko, A., Methods Enzymol. (Plant Mol. Biol.), 118, 611-623 (1986)), Ethylmethansulfonat (Sebastian, S.A., et al., Crop Sci., 29, 1403-1408 (1989)), und Hydroxylamin oder Hydrazin (Khamankar, Y. G., J. Maharashtra Agric. Univ., 14, 322-325 (1989)) als Mutagen.

Verfahren zum Screenen und zur Selektion von Mutanten, die eine auf AHAS Hemmung basierende Herbizidresistenz aufweisen unter Verwendung von Zellkulturtechniken, sind z. B. in US-A-5,718,079 beschrieben. Ein alternatives Verfahren besteht in der Mutagenese von Samen, die in einem ersten Screening Schritt in einer Lösung inkubiert werden, die einen AHAS-Hemmer enthält. In einem zweiten Schritt werden die Samen in Erde ausgesät und mit dem gleichen AHAS-Hemmer besprüht. Diejenigen Pflanzen, welche sich normal entwickeln und einen normalen Phänotyp aufweisen werden als resistent gegenüber der jeweils verwendeten Klasse von AHAS Hemmern angesehen.

Bei den zu bekämpfenden Unkräutern kann es sich sowohl um mono- als auch um dikotyle Unkräuter handeln, wie zum Beispiel *Stellaria*, *Nasturtium*, *Agrostis*, *Digitaria*, *Avena*, *Setaria*, *Sinapis*, *Lolium*, *Solanum*, *Echinochloa*, *Scirpus*, *Monochoria*, *Sagittaria*, *Bromus*,

Alopecurus, Sorghum halepense, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Gallum, Viola und Veronica.

Die Verbindung der Formel I läßt sich mit Vorteil mit einer Reihe von weiteren bekannten Herbiziden mischen. Man erhält dadurch beispielsweise eine wesentliche Verbreiterung des Unkrautspektrums und in vielen Fällen auch eine Erhöhung der Selektivität bezüglich der Nutzpflanzen. Derartige Mischungen bilden einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Insbesondere sind die folgenden Mischungen der Verbindung der Formel I von Bedeutung:

Verbindung der Formel I + Acetochlor

Verbindung der Formel I + Acifluorfen

Verbindung der Formel I + Aclonifen

Verbindung der Formel I + Alachlor

Verbindung der Formel I + Amicarbazone

Verbindung der Formel I + Atrazin

Verbindung der Formel I + Azafenidin

Verbindung der Formel I + Azimsulfuron

Verbindung der Formel I + BAY FOE 5043

Verbindung der Formel I + Benazolin

Verbindung der Formel I + Bensulfuron

Verbindung der Formel I + Bentazone

Verbindung der Formel I + Bispyribac-Natrium

Verbindung der Formel I + Bromoxynil

Verbindung der Formel I + Butachlor

Verbindung der Formel I + Butylate

Verbindung der Formel I + Carbetamide

Verbindung der Formel I + Chlorimuron-ethyl

Verbindung der Formel I + Cinidon-ethyl

Verbindung der Formel I + Cinosulfuron

Verbindung der Formel I + Clethodim

Verbindung der Formel I + Clefoxydim

Verbindung der Formel I + Clodinafop

Verbindung der Formel I + Clomazone

Verbindung der Formel I + Clopyralid
Verbindung der Formel I + Cloransulam
Verbindung der Formel I + Cyhalofop
Verbindung der Formel I + Cycloxydim
Verbindung der Formel I + 2,4-D
Verbindung der Formel I + 2,4-DB
Verbindung der Formel I + Dicamba
Verbindung der Formel I + Diclofop
Verbindung der Formel I + Diclosulam
Verbindung der Formel I + Difenzoquat metilsulfate
Verbindung der Formel I + Dimethenamid
Verbindung der Formel I + S-Dimethenamid
Verbindung der Formel I + Dinitramine
Verbindung der Formel I + Diuron
Verbindung der Formel I + EPTC
Verbindung der Formel I + Ethephon
Verbindung der Formel I + Ethoxysulfuron
Verbindung der Formel I + Fenclorim
Verbindung der Formel I + Fentrazamid
Verbindung der Formel I + Flamprop
Verbindung der Formel I + Fluzasulfuron
Verbindung der Formel I + Fluzafop
Verbindung der Formel I + Flufenazet
Verbindung der Formel I + Flumetralin
Verbindung der Formel I + Flumetsulam
Verbindung der Formel I + Fluoxaprop
Verbindung der Formel I + Flupyrsulfuron
Verbindung der Formel I + Fluroxypyr
Verbindung der Formel I + Fluthiacet-methyl
Verbindung der Formel I + Fluxofenim
Verbindung der Formel I + Fomesafen
Verbindung der Formel I + Foramsulfuron
Verbindung der Formel I + Glufosinate
Verbindung der Formel I + Glyphosate

Verbindung der Formel I + Halosulfuron
Verbindung der Formel I + Haloxyfop
Verbindung der Formel I + Imazamethabenz
Verbindung der Formel I + Imazapyr
Verbindung der Formel I + Imazaquin
Verbindung der Formel I + Imazethapyr
Verbindung der Formel I + Imazosulfuron
Verbindung der Formel I + Imazamox
Verbindung der Formel I + Iodosulfuron
Verbindung der Formel I + Ioxynil
Verbindung der Formel I + Isoxaflutole
Verbindung der Formel I + Karbutylate
Verbindung der Formel I + Lactofen
Verbindung der Formel I + Lenacil
Verbindung der Formel I + Linuron
Verbindung der Formel I + MCPP
Verbindung der Formel I + Methabenzthiazuron
Verbindung der Formel I + Methazole
Verbindung der Formel I + Metobromuron
Verbindung der Formel I + Metolachlor
Verbindung der Formel I + S-Metolachlor
Verbindung der Formel I + Metosulam
Verbindung der Formel I + Metribuzin
Verbindung der Formel I + Metsulfuron-methyl
Verbindung der Formel I + Mollnate
Verbindung der Formel I + MCPA
Verbindung der Formel I + NDA-402989
Verbindung der Formel I + Nicosulfuron
Verbindung der Formel I + Norflurazon
Verbindung der Formel I + Oryzalin
Verbindung der Formel I + Oxadiazon
Verbindung der Formel I + Oxasulfuron
Verbindung der Formel I + Oxacyclomefon
Verbindung der Formel I + Oxyfluorfen

Verbindung der Formel I + Pendimethalin
 Verbindung der Formel I + Phenmedipham
 Verbindung der Formel I + Fenoxaprop-P-ethyl (R)
 Verbindung der Formel I + Pretilachlor
 Verbindung der Formel I + Primisulfuron
 Verbindung der Formel I + Procarbazone-sodium
 Verbindung der Formel I + Prometryn
 Verbindung der Formel I + Propanil
 Verbindung der Formel I + Propaquizafop
 Verbindung der Formel I + Prosulfuron
 Verbindung der Formel I + Pyrazogyl
 Verbindung der Formel I + Pyrazolynate
 Verbindung der Formel I + Pyrazosulfuron-ethyl
 Verbindung der Formel I + Pyridate
 Verbindung der Formel I + Pyriminobac-methyl
 Verbindung der Formel I + Pyriothiac-Natrium
 Verbindung der Formel I + Quinclorac
 Verbindung der Formel I + Quizalofop
 Verbindung der Formel I + Rimsulfuron
 Verbindung der Formel I + Sequestren
 Verbindung der Formel I + Sethoxydim
 Verbindung der Formel I + Slmazin
 Verbindung der Formel I + Sulcotrione
 Verbindung der Formel I + Sulfentrazone
 Verbindung der Formel I + Sulfosate
 Verbindung der Formel I + Sulfosulfuron-methyl
 Verbindung der Formel I + Tepraloxym
 Verbindung der Formel I + Terbutylazin
 Verbindung der Formel I + Terbutryn
 Verbindung der Formel I + Thiazafluron
 Verbindung der Formel I + Thiazopyr
 Verbindung der Formel I + Thifensulfuron-methyl
 Verbindung der Formel I + Thiobencarb
 Verbindung der Formel I + Tralkoxydim

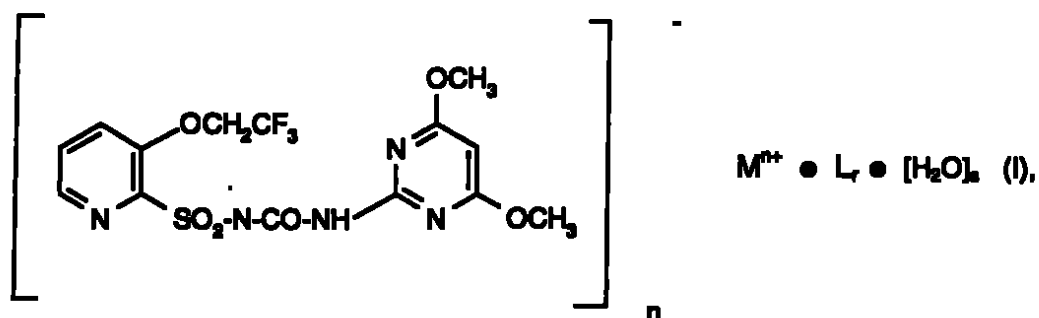
Verbindung der Formel I + Triallate
Verbindung der Formel I + Trilasulfuron
Verbindung der Formel I + Trifluralin
Verbindung der Formel I + Trifosulfuron
Verbindung der Formel I + Tribenuron-methyl
Verbindung der Formel I + Triclopyr
Verbindung der Formel I + Triflusulfuron
Verbindung der Formel I + Trinexapac-ethyl

Die Mischungspartner der Verbindung der Formel I können gegebenenfalls auch in Form von Estern oder Salzen vorliegen, wie sie z. B. in The Pesticide Manual, Eleventh Edition, 1997, BCPC, genannt sind.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß spezielle, aus US-A-5,041,157, US-A-5,541,148, US-A-5,006,656, EP-A-0 094 349, EP-A-0 551 650, EP-A-0 268 554, EP-A-0 375 061, EP-A-0 174 562, EP-A-492 366, WO 91/7874, WO 94/987, DE-A-19612943, WO 96/29870, WO 98/13361, WO 98/39297, WO 98/27049, EP-A-0 716 073, EP-A-0 613 618, US-A-5,597,776 sowie EP-A-0430 004 bekannte Safener zur Mischung mit der Verbindung der Formel I geeignet sind. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein selektiv-herbizides Mittel zur Bekämpfung von Gräsern und Unkräutern in Kulturen von Nutzpflanzen, insbesondere in herbizid-toleranten Kulturen von Mais, Soja und Reis, welches ein Herbizid der Formel I und einen Safener (Gegenmittel, Antidot) enthält und welches die Nutzpflanzen, nicht aber die Unkräuter vor der phytotoxischen Wirkung des Herbizides bewahrt, sowie die Verwendung dieses Mittels zur Unkrautbekämpfung in herbizid-toleranten Nutzpflanzenkulturen.

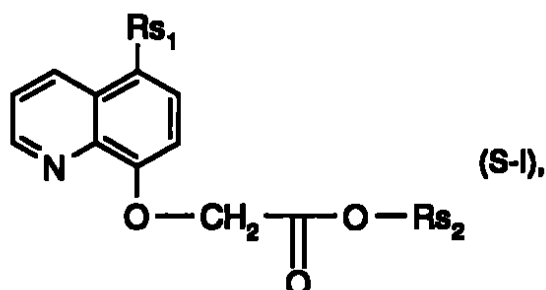
Erfindungsgemäß wird somit ein selektiv-herbizides Mittel zur Anwendung in herbizid-toleranten Nutzpflanzenkulturen vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen, Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

a) einer herbizid-wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I



worin die Substituenten die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

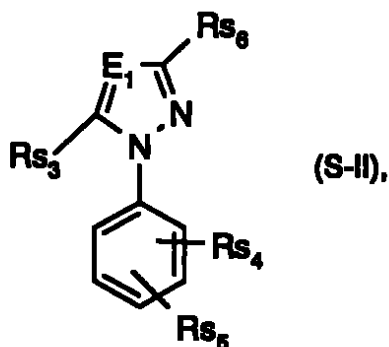
b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge entweder eine Verbindung der Formel S-I



worin

Rs_1 Wasserstoff oder Chlor und

Rs_2 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl oder durch $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkoxy oder $\text{C}_3\text{-C}_8$ -Alkenyloxy substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl bedeutet; oder einer Verbindung der Formel S-II

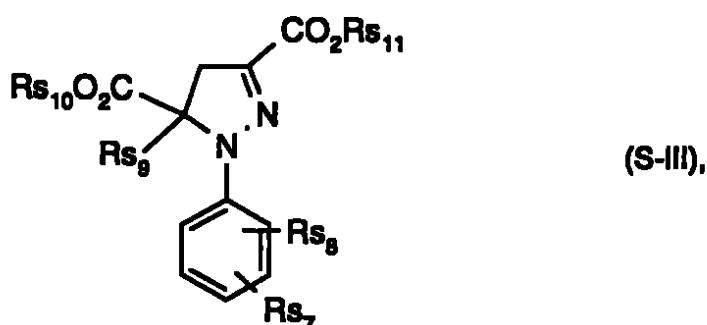


worin E_1 Stickstoff oder Methin;

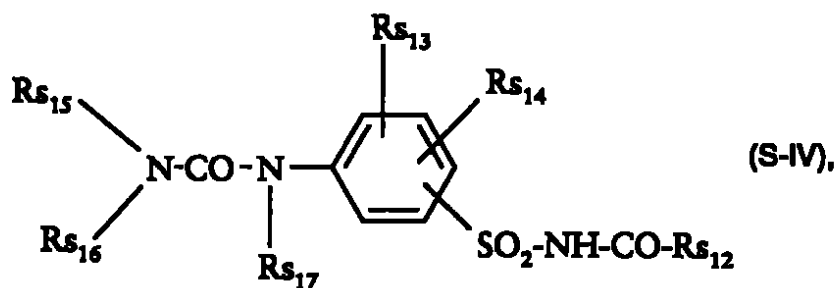
Rs_3 $-\text{CCl}_3$, Phenyl oder durch Halogen substituiertes Phenyl;

Rs_4 und Rs_5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen; und

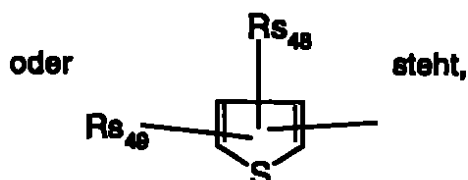
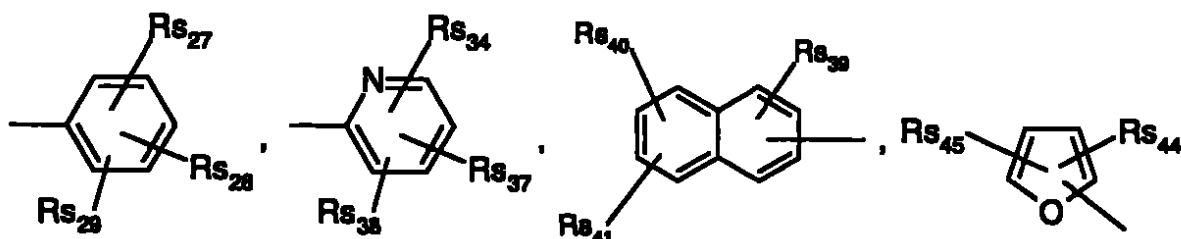
Rs_6 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl bedeuten; oder einer Verbindung der Formel S-III



worin Rs_7 und Rs_8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen und Rs_9 , Rs_{10} und Rs_{11} unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten, oder einer Verbindung der Formel S-IV



worin Rs_{12} für eine Gruppe



Rs_{13} Wasserstoff, Halogen, Cyano, Trifluormethyl, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, $-COOH$, $-COO-C_1-C_4$ -Alkyl, $-CONRs_{18}Rs_{19}$, $-C(O)-C_1-C_4$ -Alkyl, $C(O)$ -Phenyl, oder durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Methoxy, Nitro oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl bedeutet, oder $-SO_2NRs_{20}Rs_{21}$ oder $-OSO_2-C_1-C_4$ -Alkyl bedeutet;

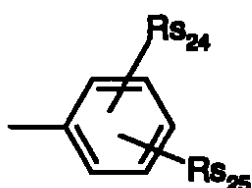
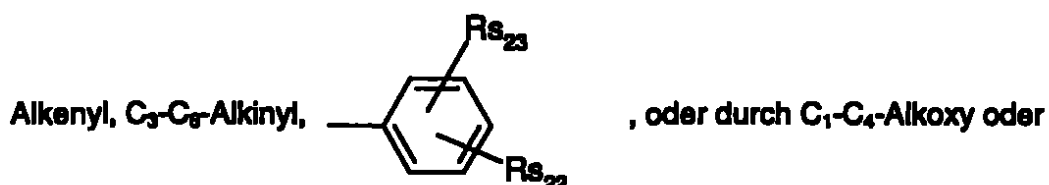
Rs_{18} , Rs_{19} , Rs_{20} und Rs_{21} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten, oder Rs_{18} und Rs_{19} oder Rs_{20} und Rs_{21} bilden zusammen eine C_4 - C_6 -Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, NH oder $-N(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ - unterbrochen sein kann;

Rs_{14} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, $-COOH$ oder $-COO-C_1-C_4\text{-Alkyl}$ bedeutet;

oder Rs_{13} und Rs_{14} bilden zusammen eine C_3 - C_4 -Alkylenbrücke, die durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann, oder Rs_{13} und Rs_{14} bilden zusammen eine C_3 - C_4 -

Alkenylenbrücke, die durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann, oder Rs_{13} und Rs_{14} bilden zusammen eine C_4 -Alkadienylenbrücke, die durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann;

Rs_{15} und Rs_{18} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_6 -



substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten; oder Rs_{15} und Rs_{18} bilden

zusammen eine C_4 - C_6 -Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, Schwefel, SO, SO_2 , NH oder $-N(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ - unterbrochen sein kann;

Rs_{22} , Rs_{23} , Rs_{24} und Rs_{25} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, $-COORs_{26}$, Trifluormethyl, Nitro oder Cyano stehen, wobei Rs_{26} jeweils Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio- C_1 - C_4 -alkyl, Di- C_1 - C_4 -alkylamino- C_1 - C_4 -alkyl, Halogen- C_1 - C_6 -alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, Halogen- C_2 - C_6 -alkenyl, C_3 - C_6 -Alkynyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl, Halogen- C_3 - C_7 -cycloalkyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, Allylcarbonyl, C_3 - C_7 -Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl, das unsubstituiert oder am Phenylring gleich oder verschieden bis zu dreifach durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen- C_1 - C_4 -alkyl, Halogen- C_1 - C_4 -alkoxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist; oder Furyl oder Thienyl; oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert durch Phenyl, Halogenphenyl, C_1 - C_4 -Alkylphenyl, C_1 - C_4 -Alkoxyphenyl, Halogen- C_1 - C_4 -alkylphenyl, Halogen- C_1 - C_4 -alkoxyphenyl, C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkoxycarbonyl, C_3 - C_6 -Alkenyloxycarbonyl, C_3 - C_6 -Alkynyloxycarbonyl, C_1 - C_6 -Alkylthiocarbonyl, C_3 - C_6 -Alkenylthiocarbonyl, C_3 - C_6 -Alkynylthiocarbonyl, Carbamoyl, Mono- C_1 - C_4 -alkylaminocarbonyl oder Di- C_1 - C_4 -alkylaminocarbonyl; oder Phenylaminocarbonyl,

welches seinerseits am Phenyl gleich oder verschieden bis zu dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy oder einfach durch Cyano oder Nitro substituiert sein kann, oder Dioxolan-2-yl, welches seinerseits durch ein oder zwei C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder Dioxan-2-yl, welches seinerseits durch ein oder zwei C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder C₁-C₄-Alkyl, welches durch Cyano, Nitro, Carboxyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkoxycarbonyl substituiert ist, bedeutet;

Rs₁₇ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht;

Rs₂₇ Wasserstoff, Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder Methoxy;

Rs₂₈ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, -COOH oder -COO-C₁-C₄-Alkyl bedeuten;

Rs₂₉ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, -COOH, -COO-C₁-C₄-Alkyl, -CONRs₃₀Rs₃₁, C(O)-Phenyl, oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Methoxy, Nitro oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl bedeutet, oder -SO₂NRs₃₂Rs₃₃, -OSO₂-C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert durch C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen bedeutet, oder C₃-C₆-Alkenyloxy oder C₃-C₆-Alkenyloxy substituiert durch Halogen, oder C₃-C₆-Alkinyloxy bedeutet; wobei Rs₃₀ und Rs₃₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten, oder Rs₃₀ und Rs₃₁ bilden zusammen eine C₄-C₆-Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, NH oder -N(C₁-C₄-Alkyl)- unterbrochen sein kann und Rs₃₂ und Rs₃₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten, oder Rs₃₂ und Rs₃₃ bilden zusammen eine C₄-C₆-Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, NH oder -N(C₁-C₄-Alkyl)- unterbrochen sein kann;

Rs₃₄ Wasserstoff, Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, -COOH, -COO-C₁-C₄-Alkyl oder CONRs₃₅Rs₃₆ bedeutet, wobei Rs₃₅ und Rs₃₆ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten, oder Rs₃₅ und Rs₃₆ bilden zusammen eine C₄-C₆-Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, NH oder -N(C₁-C₄-Alkyl)- unterbrochen sein kann;

Rs₃₇ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, -COOH, -COO-C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl oder Methoxy bedeutet, oder Rs₃₄ und Rs₃₇ bilden zusammen eine C₃-C₄-Alkylenbrücke;

Rs₃₈ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet;

Rs₃₉ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, -COOH, -COO-C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl oder Methoxy;

Rs₄₀ Wasserstoff, Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, -COOH, -COO-C₁-C₄-Alkyl oder CONRs₄₂Rs₄₃ bedeutet;

Rs_{41} für Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl steht; oder Rs_{40} und Rs_{41} bilden zusammen eine C_3 - C_4 -Alkylenbrücke;

Rs_{42} und Rs_{43} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten, oder Rs_{42} und Rs_{43} bilden zusammen eine C_4 - C_8 -Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, NH oder -N(C_1 - C_4 -Alkyl)- unterbrochen sein kann;

Rs_{44} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, -COOH, -COO- C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl oder Methoxy;

Rs_{45} Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, -COOH, -COO- C_1 - C_4 -Alkyl oder CON $Rs_{46}Rs_{47}$ bedeutet;

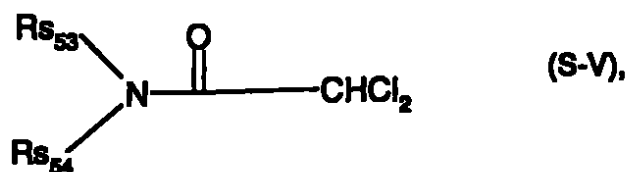
Rs_{46} und Rs_{47} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten, oder Rs_{46} und Rs_{47} bilden zusammen eine C_4 - C_8 -Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, NH oder -N(C_1 - C_4 -Alkyl)- unterbrochen sein kann;

Rs_{48} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, -COOH, -COO- C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl oder Methoxy;

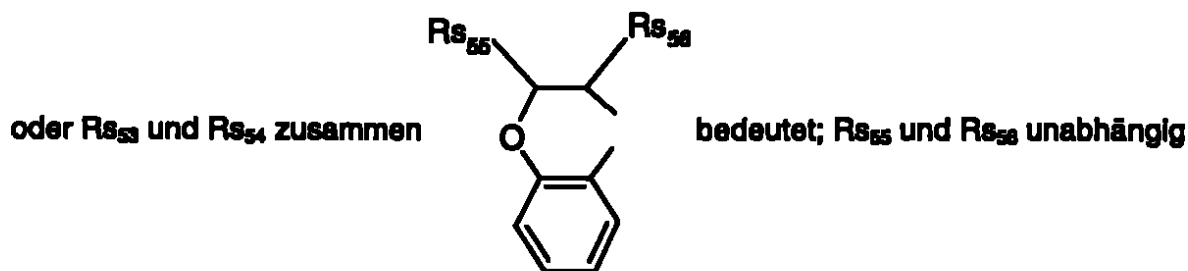
Rs_{49} Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, -COOH, -COO- C_1 - C_4 -Alkyl oder CON $Rs_{50}Rs_{51}$ bedeutet;

Rs_{51} und Rs_{52} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten, oder Rs_{51} und Rs_{52} bilden zusammen eine C_4 - C_8 -Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, NH oder -N(C_1 - C_4 -Alkyl)- unterbrochen sein kann;

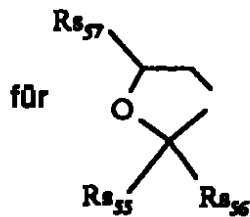
oder einer Verbindung der Formel S-V



worin Rs_{53} und Rs_{54} unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl oder C_2 - C_8 -Alkenyl bedeuten;



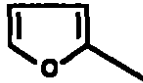
voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl stehen; oder Rs_{53} und Rs_{54} zusammen



steht; worin Rs55 und Rs56 unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl

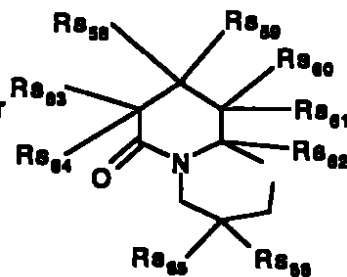
bedeuten, oder Rs55 und Rs56 zusammen -(CH₂)₅- bedeutet;

Rs57 für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder

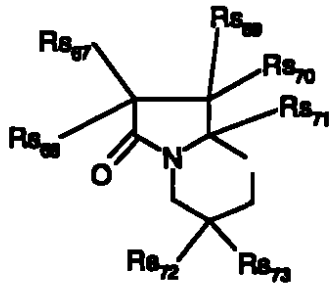


steht;

oder Rs53 und Rs54 zusammen für

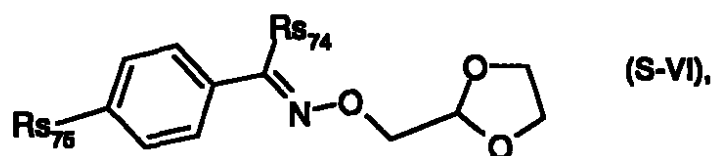


oder



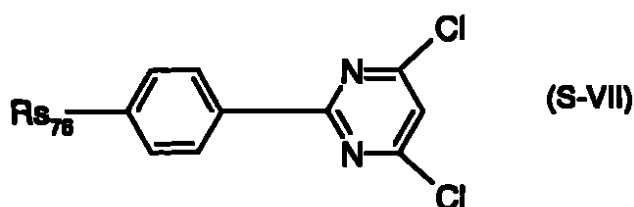
stehen; worin

Rs53, Rs54, Rs55, Rs56, Rs57, Rs58, Rs59, Rs60, Rs61, Rs62, Rs63, Rs64, Rs65, Rs66, Rs67, Rs68, Rs69, Rs70, Rs71, Rs72 und Rs73 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen; oder einer Verbindung der Formel S-VI

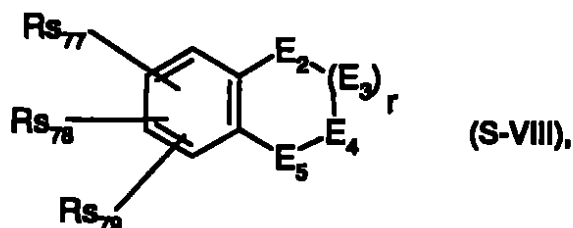


(S-VI),

worin Rs75 Wasserstoff oder Chlor und Rs74 Cyano oder Trifluormethyl bedeutet, oder eine Verbindung der Formel S-VII



worin Rs_{76} Wasserstoff oder Methyl bedeutet,
oder der Formel S-VIII



worin

r 0 oder 1 bedeutet;

Rs_{77} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, welches durch C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfonyl, Nitro, Cyano, -COOH, COO- C_1 - C_4 -Alkyl, -NR₈₀Rs₈₁, -SO₂NR₈₂Rs₈₃ oder -CONR₈₄Rs₈₅ substituiert sein kann;

Rs_{78} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy;

Rs_{79} Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet;

Rs_{80} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl;

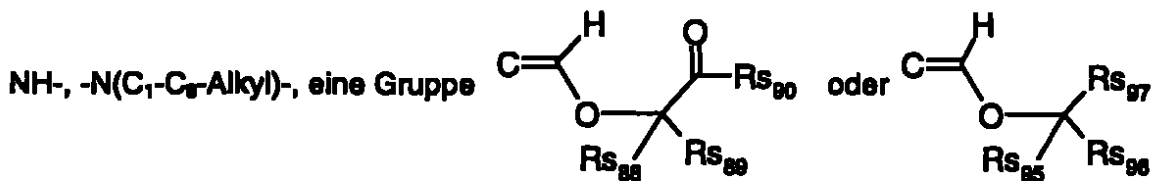
Rs_{81} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet; oder

Rs_{80} und Rs_{81} zusammen eine C_4 - oder C_5 -Alkylengruppe bilden;

Rs_{82} , Rs_{83} , Rs_{84} und Rs_{85} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten;

oder Rs_{82} zusammen mit Rs_{83} oder Rs_{84} zusammen mit Rs_{85} unabhängig voneinander C_4 - oder C_5 -Alkylen bedeuten, wobei ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel, oder ein oder zwei Kohlenstoffatome durch -NH- oder -N(C_1 - C_4 -Alkyl)- ersetzt sein können;

E_2 , E_3 , E_4 und E_5 unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel, $C(R_{86})R_{87}$, Carbonyl, -



bedeuten,

R_{86} und R_{87} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_8 -Alkyl bedeuten; oder R_{86} und R_{87} zusammen C_2-C_8 -Alkylen bedeuten;

R_{88} und R_{89} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_8 -Alkyl bedeuten; oder R_{88} und R_{89} zusammen eine C_2-C_8 -Alkylengruppe bilden;

R_{90} für $R_{91}\text{-O-}$, $R_{92}\text{-S-}$ oder $\text{-NR}_{93}R_{94}$ steht;

R_{91} und R_{92} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl, C_1-C_8 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy- C_1-C_8 -alkyl, C_3-C_8 -Alkenyloxy- C_1-C_8 -alkyl oder Phenyl- C_1-C_8 -alkyl, wobei der Phenylring durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, Methoxy, Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl substituiert sein kann, oder C_3-C_8 -Alkenyl, C_3-C_8 -Halogenalkenyl, Phenyl- C_3-C_8 -alkenyl, C_3-C_8 -Alkinyl, Phenyl- C_3-C_8 -alkinyl, Oxetanyl, Furyl oder Tetrahydrofuryl bedeuten;

R_{93} Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl, Phenyl, Phenyl- C_1-C_8 -alkyl, wobei die Phenylringe durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, $-\text{OCH}_3$, C_1-C_4 -Alkyl oder CH_3SO_2 substituiert sein können, C_1-C_4 -Alkoxy- C_1-C_8 -alkyl, C_3-C_8 -Alkenyl oder C_3-C_8 -Alkinyl bedeutet;

R_{94} Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl, C_3-C_8 -Alkenyl oder C_3-C_8 -Alkinyl bedeutet; oder

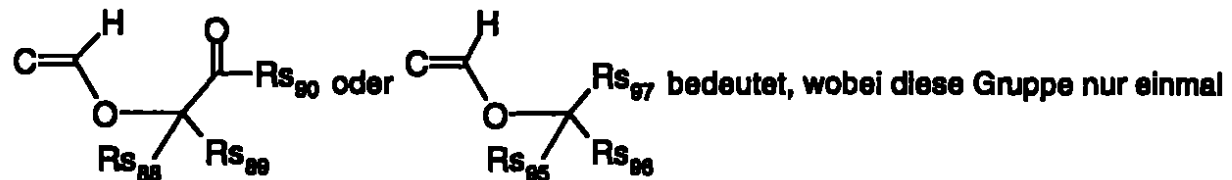
R_{93} und R_{94} zusammen C_4 - oder C_5 -Alkylen sind, wobei ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel, oder ein oder zwei Kohlenstoffatome durch $-\text{NH-}$ oder $-\text{N}(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ - ersetzt sein können;

R_{95} und R_{96} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_8 -Alkyl bedeuten; oder

R_{95} und R_{96} zusammen eine C_2-C_8 -Alkylengruppe bilden; und

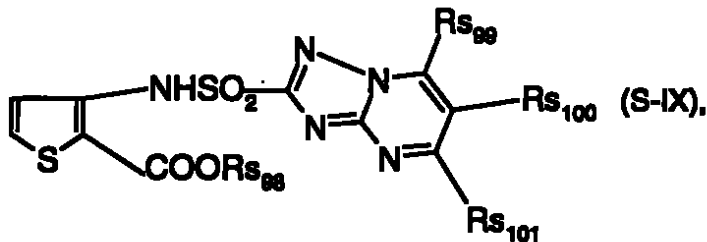
R_{97} C_2-C_4 -Alkenyl oder C_2-C_4 -Alkinyl bedeutet; mit den Maßgaben, daß

a) mindestens eines der Ringglieder E_2 , E_3 , E_4 oder E_5 Carbonyl bedeutet, und ein zu diesem bzw. diesen Ringgliedern benachbartes Ringglied die Gruppe

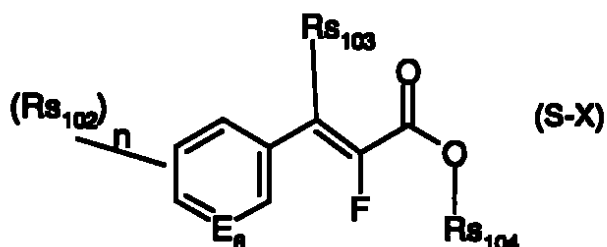


vorkommt; und

b) zwei benachbarte Ringglieder E_2 und E_3 , E_3 und E_4 und E_4 und E_5 nicht gleichzeitig Sauerstoff bedeuten können;
oder eine Verbindung der Formel S-IX



worin Rs_{98} Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_3-C_6 -Alkenyl oder C_3-C_6 -Alkynyl; und Rs_{99} , Rs_{100} und Rs_{101} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl oder C_1-C_6 -Alkoxy bedeuten, mit der Maßgabe, daß einer der Substituenten Rs_{98} , Rs_{100} und Rs_{101} verschieden von Wasserstoff ist;
oder eine Verbindung der Formel S-X

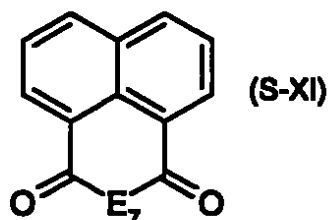


worin E_8 Stickstoff oder Methin, n für den Fall, daß E_8 Stickstoff bedeutet, 0, 1, 2 oder 3 und für den Fall, daß E_8 Methin bedeutet, 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet, Rs_{102} Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, Nitro, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, Phenyl oder Phenoxy, oder durch C_1-C_3 -Alkyl, C_1-C_3 -Halogenalkyl, C_1-C_3 -Alkoxy, C_1-C_3 -Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Phenoxy bedeutet;

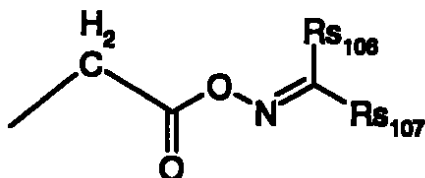
Rs_{103} Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl;

Rs_{104} Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_2-C_6 -Alkenyl, C_2-C_6 -Alkynyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_2-C_6 -Halogenalkenyl, C_2-C_6 -Halogenalkynyl, C_1-C_4 -Alkylthio- C_1-C_4 -alkyl, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl- C_1-C_4 -alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy- C_1-C_4 -alkyl, C_1-C_4 -Alkenyloxy- C_1-C_4 -alkyl oder C_1-C_4 -Alkynyloxy- C_1-C_4 -alkyl bedeutet;

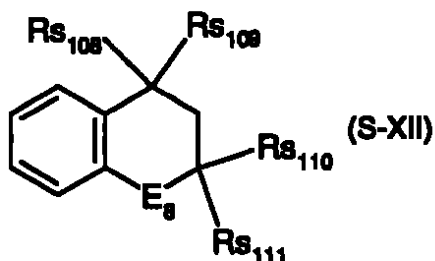
oder eine Verbindung der Formel S-XI



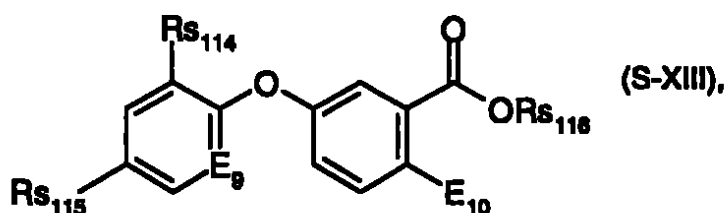
worin E_7 Sauerstoff oder $N-Rs_{106}$ und R_{s106} eine Gruppe der Formel



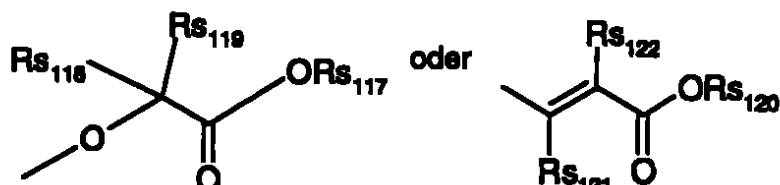
bedeutet, worin R_{s106} und R_{s107} unabhängig voneinander Cyano, Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, Aryl, Phenyl oder Heteroaryl, oder durch C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten;
oder eine Verbindung der Formel S-XII



worin E_8 Sauerstoff, Schwefel, Sulfinyl, Sulfonyl oder Methin bedeutet,
 R_{s106} und R_{s106} unabhängig voneinander CH_2COOR_{s112} oder $COOR_{s113}$ oder zusammen eine Gruppe der Formel $-(CH_2)C(O)-O-C(O)-(CH_2)-$ bedeuten, und R_{s112} und R_{s113} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, ein Metall- oder ein Ammonium- Kation bedeuten; und
 R_{s110} und R_{s111} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten;
oder eine Verbindung der Formel S-XIII

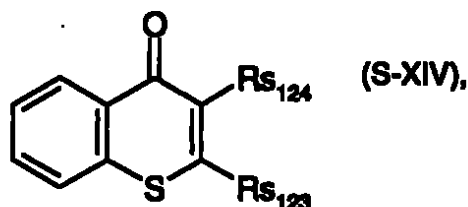


worin Rs_{114} und Rs_{115} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl bedeuten, Rs_{116} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_4 -Alkynyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, ein Metallkation oder ein Ammoniumkation bedeutet;
 E_9 Stickstoff, Methin, C-F oder C-Cl und
 E_{10} eine Gruppe der Formel

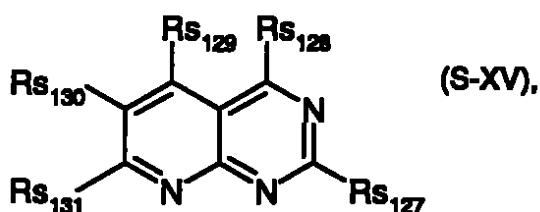


bedeutet, worin Rs_{118} , Rs_{119} ,

Rs_{121} und Rs_{122} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten;
 Rs_{117} und Rs_{120} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_4 -Alkynyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, ein Metallkation oder ein Ammoniumkation bedeuten;
 oder eine Verbindung der Formel S-XIV



worin Rs_{123} Wasserstoff, Cyano, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 -Alkylthiocarbonyl, $-NH-Rs_{125}$ $-C(O)NH-Rs_{125}$, Aryl oder Heteroaryl, oder durch C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl oder Heteroaryl bedeutet;
 Rs_{124} Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Thioalkyl bedeutet; und
 Rs_{125} und Rs_{126} unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_3 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_4 -Alkynyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, Aryl oder Heteroaryl, oder durch C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl oder Heteroaryl bedeuten;
 oder eine Verbindung der Formel S-XV



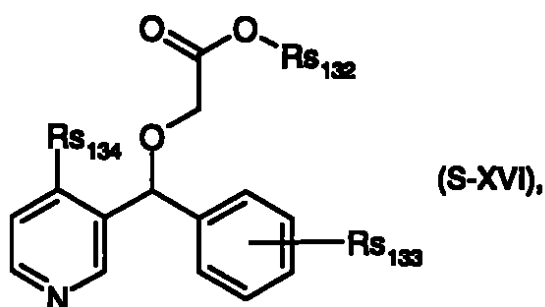
worin Rs_{127} und Rs_{128} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Mono- C_1 - C_8 - oder Di- C_1 - C_8 -Alkylamino, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Thioalkyl, Phenyl oder Heteroaryl bedeuten;

Rs_{129} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Mono- C_1 - C_8 - oder Di- C_1 - C_8 -Alkylamino, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Thioalkyl, Phenyl, Heteroaryl, OH, NH_2 , Halogen, Di- C_1 - C_4 -Aminoalkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl bedeutet;

Rs_{130} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Mono- C_1 - C_8 - oder Di- C_1 - C_8 -Alkylamino, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Thioalkyl, Phenyl, Heteroaryl, Cyano, Nitro, Carboxyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Di- C_1 - C_4 -Aminoalkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, SO_2 -OH, β - C_1 - C_4 -Aminoalkylsulfonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxysulfonyl bedeutet;

Rs_{131} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Mono- C_1 - C_8 - oder Di- C_1 - C_8 -Alkylamino, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Thioalkyl, Phenyl, Heteroaryl, OH, NH_2 , Halogen, Di- C_1 - C_4 -Aminoalkyl, Pyrrolidin-1-yl, Piperidin-1-yl, Morpholin-1-yl, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Phenoxy, Naphtoxy, Phenylamino, Benzoyloxy oder Phenylsulfonyloxy bedeutet;

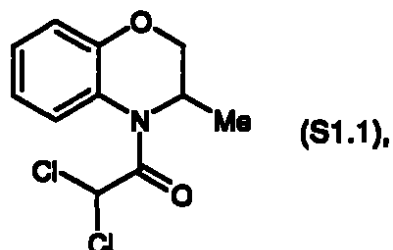
oder eine Verbindung der Formel S-XVI



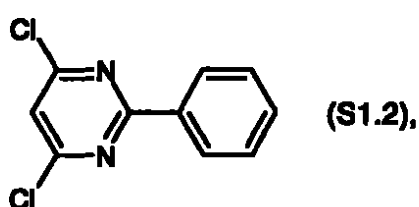
worin Rs_{132} Wasserstoff, C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Alkynyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet;

Rs_{133} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy und Rs_{134} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy bedeuten; mit der Maßgabe, daß Rs_{133} und Rs_{134} nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, enthält.

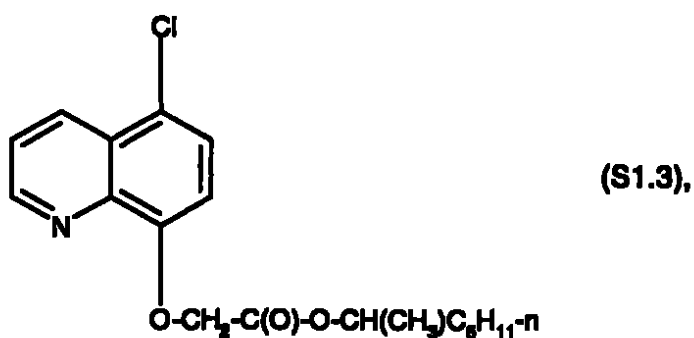
Für das erfindungsgemäße Mittel ganz besonders bevorzugte Safener sind ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formel S1.1



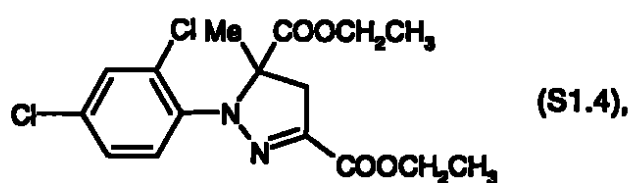
und der Verbindung der Formel S1.2



und der Verbindung der Formel SS1.3

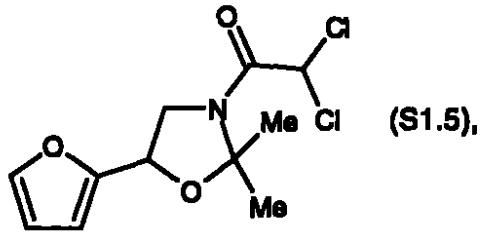


und der Verbindung der Formel S1.4

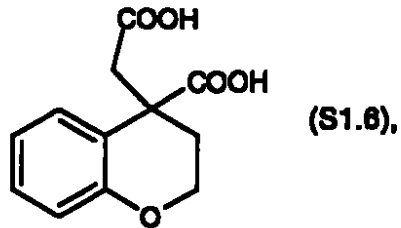


und der Verbindung der Formel S1.5

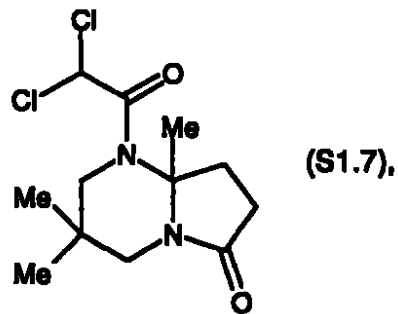
- 31 -



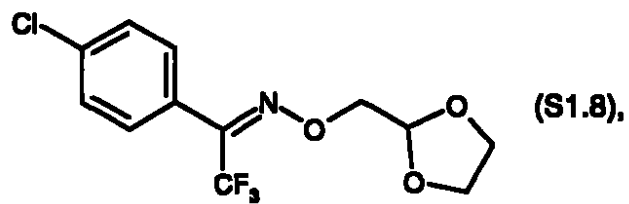
und der Verbindung der Formel S1.6



und der Verbindung der Formel S1.7



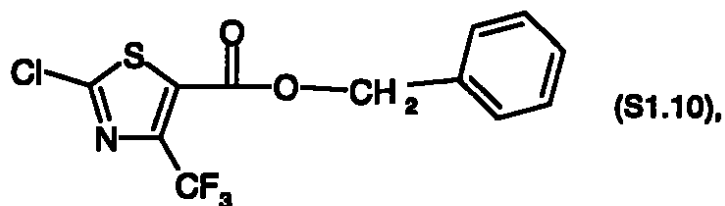
und der Verbindung der Formel S1.8



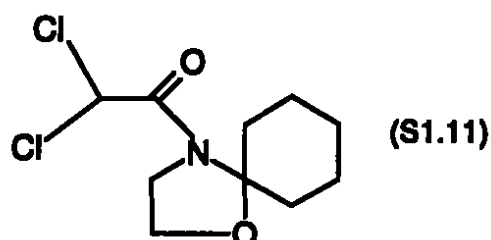
und der Formel S1.9



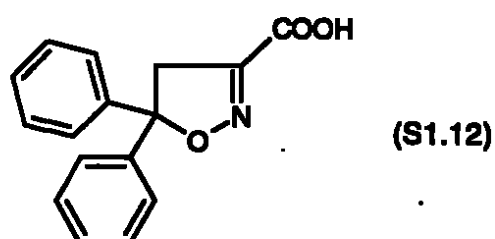
und der Formel S1.10



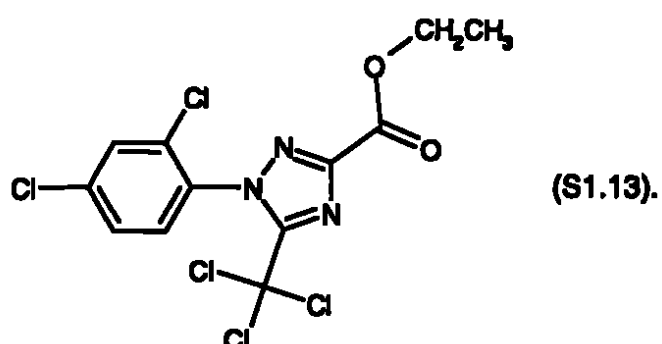
und der Formel S1.11



und der Formel S1.12



und der Formel S1.13



Die Verbindungen der Formel S1.1 bis S1.13 sind bekannt und beispielsweise im Pesticide Manual, eleventh ed., British Crop Protection Council, 1997 unter den Entry-Nummern 61 (Formel S1.1, Benoxacor), 304 (Formel S1.2, Fenclofem), 154 (Formel S1.3, Cloquintocet), 462 (Formel S1.4, Mefenpyr-diethyl), 377 (Formel S1.5, Furilazol), 363 (Formel S1.8, Fluxofenim), 213 (Formel S1.9, Dichlorimid) und 350 (Formel S1.10, Flurazole) beschrieben.

Die Verbindung der Formel S1.11 ist unter der Bezeichnung MON 4660 (Monsanto) bekannt und z.B. in EP-A-0 436 483 beschrieben.

Die Verbindung der Formel S1.6 (AC 304415) ist beispielsweise in der EP-A-0 613 618, die Verbindung der Formel S1.7 in der DE-A-2948535 beschrieben. Die Verbindung der Formel S1.12 ist in DE-A-4331448, die Verbindung der Formel S1.13 in DE-A-3525205 beschrieben.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

Formulierungsbeispiele:

F1. Umhüllungs-Granulate

	a)	b)	c)
Wirkstoff der Formel I	0.1 %	5 %	15 %
Polyethylenglykol MG 200	1.0 %	2 %	3 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	1 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	98.0 %	92 %	80 %
(Ø 0.1 - 1 mm)			
wie z.B. CaCO ₃ oder SiO ₂			

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Trägermaterial gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

F2. Extruder-Granulate

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff der Formel I	0.1 %	3 %	5 %	15 %
Na-Ligninsulfonat	1.5 %	2 %	3 %	4 %
Carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
Kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermisch, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

<u>F3, Stäubemittel</u>	a)	b)	c)
Wirkstoff der Formel I	0.1 %	1 %	5 %
Talkum	39.9 %	49 %	35 %
Kaolin	60.0 %	50 %	60 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägerstoffen vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

Beispiel F4: Herstellung eines benetzbaren Granulats der Verbindung der Formel I:

Folgende Stoffe werden vermischt und anschließend mit einer handelsüblichen Mühle vermahlen:

- 75 % A-Kristallmodifikation der Verbindung der Formel I
- 4 % Dibuthylnaphtalinsulfonsäure-Natrium
- 8 % Natriumlignosulfonat
- 0,5 % Siliconentschäumer
- ad 100 % Siliciumoxid.

Anschließend wird das Gemisch mit 22-26 Gew.% Wasser versetzt und granuliert. Nach Trocknen auf einem handelsüblichen kontinuierlichen Trockner auf eine Restfeuchte von < 4,5 % siebt man das erhaltene Granulat (Vibrations-/Taumelsieb) auf eine Korngröße von 0,4 bis 1,6mm. Man erhält Granulate, die die Verbindung der Formel I als C-Kristallmodifikation enthalten.

Beispiel F5: Herstellung eines benetzbaren Granulats der Verbindung der Formel I:

Folgende Stoffe werden vermischt und anschließend mit einer handelsüblichen Mühle vermahlen:

- 75 % B-Kristallmodifikation der Verbindung der Formel I
- 4 % Dibuthylnaphtalinsulfonsäure-Natrium
- 8 % Natriumlignosulfonat
- 0,5 % Siliconentschäumer
- ad 100 % Siliciumoxid.

160

Anschließend wird das Gemisch mit 18-20 Gew.% Wasser versetzt und granuliert. Nach Trocknen auf einem handelsüblichen kontinuierlichen Trockner auf eine Restfeuchte von < 4,5 % siebt man das erhaltene Granulat (Vibrations-/Taumelsieb) auf eine Korngröße von 0,4 bis 1,6mm. Man erhält Granulate, die die Verbindung der Formel I als B-Kristallmodifikation enthalten.

Beispiel F6: Herstellung eines benetzbaren Granulats der Verbindung der Formel I:

Folgende Stoffe werden vermisch und anschließend mit einer handelsüblichen Mühle vermahlen:

- 75 % K-Kristallmodifikation der Verbindung der Formel I
- 4 % Dibuthylnaphtalinsulfonsäure-Natrium
- 8 % Natriumlignosulfonat
- 0,5 % Siliconentschäumer
- ad 100 % Siliciumoxid.

Anschließend wird das Gemisch mit 43-48 Gew.% Wasser versetzt und granuliert. Nach Trocknen auf einem handelsüblichen kontinuierlichen Trockner auf eine Restfeuchte von < 4,5 % siebt man das erhaltene Granulat (Vibrations-/Taumelsieb) auf eine Korngröße von 0,4 bis 1,6mm. Man erhält Granulate, die die Verbindung der Formel I als ein Gemisch aus B-Kristallmodifikation und C-Kristallmodifikation enthalten.

Das Röntgenpulverdiagramm gibt die d-Werte (Netzebenenabstände), die dazugehörigen Intensitäten der Röntgenreflexe sowie die Beugungswinkel 2 Theta (Gerätespezifisch) der entsprechenden Kristallmodifikation an.

Die Messung der Röntgenpulverdiagramme erfolgte mit einer Guinierkamera FR 552 von Enraf-Nonius unter Verwendung von CuKalpha1-Strahlung. Die auf Röntgenfilm registrierten Diagramme wurden mit einem Line-Scanner LS-18 von Johansson unter Verwendung der Scanpi-Software ausgewertet.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel H1: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht (J-Modifikation):

Zu einer Suspension von 59 g 3-(2-Trifluorethoxy)-pyridin-ylsulfonamid-Natriumsalz in 210 g wasserfreiem Tetrahydrofuran gibt man bei einer Temperatur von 40-45°C eine Lösung von 40 g 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-isocyanat in 300 g Tetrahydrofuran (wasserfrei) hinzu. Das Reaktionsgemisch wird anschließend bis zum vollständigen Umsatz bei einer Temperatur von 40°C gerührt. Man erhält die J-Modifikation schließlich durch Filtrieren und Waschen mit wasserfreiem Tetrahydrofuran.

Tabelle R1: Röntgenpulverdiagramm der Modifikation J:

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
5,6	15,7	schwach
8,6	10,2	sehr stark
10,7	8,2	schwach
11,3	7,8	schwach
12,1	7,3	schwach
13,1	6,7	schwach
13,6	6,5	sehr schwach
14,4	6,2	mittel
15,7	5,64	sehr schwach
16,0	5,53	schwach
16,3	5,42	schwach
17,4	5,09	schwach
17,9	4,96	mittel
18,2	4,86	sehr schwach
19,3	4,60	mittel
20,3	4,37	mittel
21,0	4,24	schwach
21,6	4,11	sehr stark
22,5	3,95	sehr schwach
22,8	3,90	schwach
23,3	3,81	sehr schwach
24,0	3,71	mittel
24,5	3,62	schwach
25,3	3,52	sehr schwach

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
26,0	3,43	stark
26,4	3,37	schwach
26,8	3,32	sehr schwach
27,3	3,27	schwach
30,4	2,94	sehr schwach
31,7	2,82	mittel

Beispiel H2: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht (K-Modifikation):

Durch Trocknen der J-Modifikation aus Beispiel H1 bei einer Temperatur von 60°C und einem Druck von 0,04 bar erhält man die K-Modifikation. Diese Kristallform ist Wasser- und Lösungsmittel-frei: eine Thermogravimetrie-Messung zeigt bis 175° C ein Gewichtsverlust von kleiner als 0.1 Gew.%.

Tabelle R2: Röntgenpulverdiagramm der Modifikation K:

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
6,6	13,4	schwach
8,8	10,1	sehr schwach
9,5	9,3	sehr stark
11,4	7,8	schwach
12,9	6,9	sehr schwach
13,3	6,7	sehr schwach
15,7	5,63	sehr schwach
16,6	5,35	mittel
19,0	4,66	schwach
20,0	4,44	sehr schwach
20,4	4,35	schwach
21,5	4,12	stark
22,6	3,94	stark
22,9	3,87	sehr schwach
23,7	3,76	schwach

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
24,6	3,61	mittel
25,5	3,49	sehr schwach
26,2	3,40	sehr schwach

Beispiel H3: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1 und s für 1 steht (I-Modifikation):

Zu einer Suspension von 34.2 g 3-(2-Trifluorethoxy)-pyridin-ylsulfonamid-Natriumsalz in 200 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gibt man bei einer Temperatur von 25 °C eine Lösung von 19.9 g 4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-isocyanat in 350 g Tetrahydrofuran (wasserfrei) hinzu. Das Reaktionsgemisch wird bis zum vollständigen Umsatz bei einer Temperatur von 25°C gerührt. Anschließend werden 10 g Wasser zugegeben und das Gemisch 18 Stunden lang gerührt. Man erhält die I-Modifikation schließlich durch Filtrieren und Waschen mit wasserfreiem Tetrahydrofuran.

Tabelle R3: Röntgenpulverdiagramm der Modifikation I:

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
7,6	11,6	schwach
9,0	9,8	sehr schwach
11,0	8,0	sehr stark
11,6	7,6	mittel
13,3	6,7	stark
13,7	6,4	sehr schwach
14,0	6,3	schwach
14,4	6,1	sehr schwach
15,3	5,80	mittel
15,6	5,66	sehr schwach
16,2	5,47	stark
17,3	5,12	sehr schwach
17,4	5,08	sehr schwach
18,3	4,84	schwach
18,6	4,76	schwach
19,8	4,47	stark

2θ[Grad]	d[Å]	Intensität
20,1	4,40	schwach
21,1	4,21	mittel
21,2	4,19	mittel
21,4	4,15	sehr schwach
22,2	4,00	sehr schwach
22,6	3,93	sehr schwach
23,2	3,84	mittel
23,9	3,72	sehr stark
24,8	3,58	mittel
25,3	3,52	mittel
26,9	3,32	sehr schwach
27,2	3,28	sehr schwach
27,5	3,25	sehr schwach
28,7	3,11	sehr schwach
29,0	3,07	sehr schwach
30,2	2,95	sehr schwach
31,2	2,86	schwach
31,7	2,82	sehr schwach
32,6	2,75	sehr schwach
34,9	2,57	schwach
36,0	2,49	sehr schwach

Beispiel H4: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht (B-Modifikation):

Die B-Modifikation erhält man selektiv, wenn man 100 g der nach Beispiel H2 hergestellten K-Modifikation in 230 g Wasser für 15 Minuten anschlämmt, anschließend vorzugsweise mit 1-3 g Impfkristallen der B-Modifikation animpft und die Suspension bis zur vollständigen Transformation bei einer Temperatur von 20-25°C rührt. Die Suspension wird anschließend filtriert und der Filterrückstand bei einer Temperatur von 60 °C und einem Druck von 0,04 bar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tabelle R4: Röntgenpulverdiagramm der Modifikation B:

45

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
8,9	10,0	mittel
9,6	9,2	stark
10,3	8,6	sehr schwach
11,0	8,1	schwach
12,2	7,2	stark
12,9	6,9	stark
13,8	6,4	mittel
15,2	5,82	stark
15,4	5,75	stark
15,7	5,64	sehr stark
16,0	5,53	sehr schwach
17,3	5,13	mittel
17,8	4,97	sehr stark
19,1	4,65	mittel
20,6	4,30	sehr stark
21,0	4,22	schwach
21,4	4,15	sehr schwach
22,1	4,02	schwach
22,5	3,94	schwach
23,4	3,79	mittel
23,8	3,73	schwach
24,2	3,68	mittel
24,6	3,61	schwach
24,8	3,58	schwach
25,3	3,52	sehr stark
26,0	3,42	sehr schwach
26,4	3,37	schwach
26,9	3,31	sehr schwach
27,3	3,27	sehr schwach
27,6	3,23	schwach
28,0	3,18	mittel
28,9	3,08	sehr schwach

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
29,4	3,03	sehr schwach
30,3	2,95	sehr schwach
31,2	2,87	stark
31,7	2,82	sehr schwach
32,1	2,79	sehr schwach
32,7	2,73	sehr schwach
33,4	2,68	sehr schwach
33,8	2,65	sehr schwach
34,0	2,63	sehr schwach
34,5	2,60	schwach
34,9	2,57	schwach

Auf analoge Weise lassen sich auch die Kristallformen A, C, F, I und J in die B-Form überführen. Dabei können diese Kristallformen auch noch lösungsmittelfeucht sein. In diesen Fällen kann die Wassermenge geringfügig erhöht werden.

Beispiel H5: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht (C-Modifikation):

100 g der nach Beispiel H2 hergestellten K-Modifikation werden mit 20 g Wasser für die Dauer von 3 Stunden vermischt und anschließend bei einer Temperatur von 60 °C und einem Druck von 0,04 bar getrocknet.

Tabelle R5: Röntgenpulverdiagramm der Modifikation C:

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
6,7	13,1	mittel
8,1	11,0	sehr stark
10,1	8,8	schwach
11,4	7,7	sehr stark
12,2	7,2	sehr stark
12,7	7,0	schwach
13,9	6,4	schwach

2 θ [Grad] d[Å] Intensität

14,3	6,2	stark
14,9	5,96	schwach
15,0	5,90	schwach
15,7	5,64	stark
16,2	5,47	schwach
18,6	5,34	mittel
17,1	5,19	schwach
18,5	4,79	schwach
18,7	4,74	mittel
19,1	4,64	sehr schwach
19,5	4,55	stark
19,9	4,47	schwach
20,4	4,35	stark
20,8	4,26	mittel
21,5	4,13	schwach
21,9	4,06	sehr schwach
22,7	3,92	sehr stark
23,0	3,87	schwach
23,5	3,79	sehr stark
24,2	3,67	schwach
24,6	3,61	mittel
24,9	3,58	stark
25,7	3,47	schwach
26,9	3,32	sehr schwach
27,5	3,24	mittel
28,4	3,14	schwach
28,6	3,12	schwach
29,1	3,07	schwach
29,3	3,04	stark
30,1	2,97	sehr schwach
30,6	2,92	sehr schwach
31,0	2,88	schwach

2 θ [Grad] d[Å] Intensität

31,7	2,82	schwach
32,3	2,77	sehr schwach
32,7	2,74	sehr schwach
33,3	2,69	schwach
33,7	2,66	sehr schwach

Beispiel H6: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht, in im wesentlichen amorpher Form (A-Modifikation):

Zu einer Lösung von 40 ml wäßriger 0,1 N Natronlauge werden bei einer Temperatur von 20 °C 1,56 g N-[(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinyl)carbamoyl]-3-(2,2,2-trifluorethoxy)-pyridin-2-sulfonamid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 18 Stunden lang bei einer Temperatur von 20 °C gerührt. Anschließend wird der nach Eindampfen im Vakuum bei einer Temperatur von 50 °C erhaltene Rückstand mit Ether verrührt und filtriert. Die A-Modifikation erhält man durch Trocknen des Filtrats bei erhöhten Temperaturen (>120°C)

Beispiel H7: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht (C-Modifikation) aus der A-Modifikation:

Kristalle der A-Modifikation werden für 4 Stunden bei einer Temperatur von 20 °C einer relativen Luftfeuchtigkeit von 98% ausgesetzt. Man erhält die C-Modifikation mit den unter Beispiel H5 angegebenen kristallographischen Daten.

Beispiel H8: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 2, l für Dioxan und s für 0 steht (G-Modifikation):

15 g der z.B. nach Beispiel H6 hergestellter A-Modifikation werden in 85 g Dioxan 2 1/2 Tage bei einer Temperatur von 20 °C verrührt und die Mischung anschließend filtriert. Nach Filtration erhält man als Filtrerrückstand die G-Modifikation mit den in Tabelle R8 angegebenen röntgenkristallographischen Daten:

Tabelle R8: Röntgenpulverdiagramm der Modifikation G:

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
5,8	15,3	stark
7,0	12,7	sehr schwach
8,4	10,5	schwach
11,1	7,9	mittel
12,8	6,9	mittel
13,4	6,6	sehr schwach
14,3	6,2	sehr stark
14,9	5,96	mittel
17,4	5,08	mittel
17,8	4,98	schwach
18,3	4,84	mittel
19,3	4,60	mittel
19,7	4,51	mittel
19,8	4,47	sehr schwach
20,8	4,27	schwach
21,0	4,23	mittel
22,3	3,98	mittel
22,7	3,91	mittel
23,3	3,81	schwach
23,9	3,71	stark
24,4	3,65	mittel
24,9	3,57	schwach
25,4	3,50	mittel
26,2	3,39	sehr schwach
26,7	3,33	schwach
28,9	3,08	sehr schwach
29,5	3,02	sehr schwach
30,5	2,93	schwach

Beispiel H9: Herstellung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 1, L für Dioxan und s für 0 steht (F-Modifikation:

Man erhält die F-Modifikation indem man die nach Beispiel H8 hergestellte G-Modifikation für einen Zeitraum von 8 Tagen bei einer Temperatur von 20-25°C und 50% relativer Feuchte der Luft aussetzt.

Tabelle R9: Röntgenpulverdiagramm der Modifikation G:

<u>2θ[Grad]</u>	<u>d[Å]</u>	<u>Intensität</u>
6,0	14,7	sehr schwach
7,0	12,6	sehr schwach
8,1	10,9	mittel
11,4	7,8	mittel
12,0	7,4	sehr schwach
12,7	7,0	schwach
13,4	6,6	schwach
14,3	6,2	schwach
16,2	5,45	stark
18,0	4,91	mittel
18,4	4,83	schwach
18,6	4,76	sehr schwach
20,8	4,28	sehr schwach
21,7	4,10	schwach
22,2	4,00	sehr schwach
23,7	3,75	sehr stark
24,7	3,60	sehr schwach

Biologische Beispiele

Beispiel B1: : Post-emergente Herbizid-Wirkung auf Mais und Soja:

Die Testpflanzen werden im Gewächshaus in Kunststofftöpfen mit Standarderde angezogen und im 2- bis 3-Blattstadium mit einer wässrigen Suspension der Prüfsubstanzen der Formel I, hergestellt aus einem 75 %igen benezbaren Granulat gemäß Beispiel F4, F5 oder F6 besprüht, entsprechend einer Dosierung von 30, 15 und 7,5 g AS/ha (500 l Wasser/ha). Anschließend werden die Testpflanzen im Gewächshaus unter optimalen Bedingungen weiterkultiviert. Nach ca. 3 Wochen Testdauer wird der Versuch ausgewertet. In diesem Versuch zeigen die Testpflanzen, welche gegen Acetolactatsynthase-hemmende

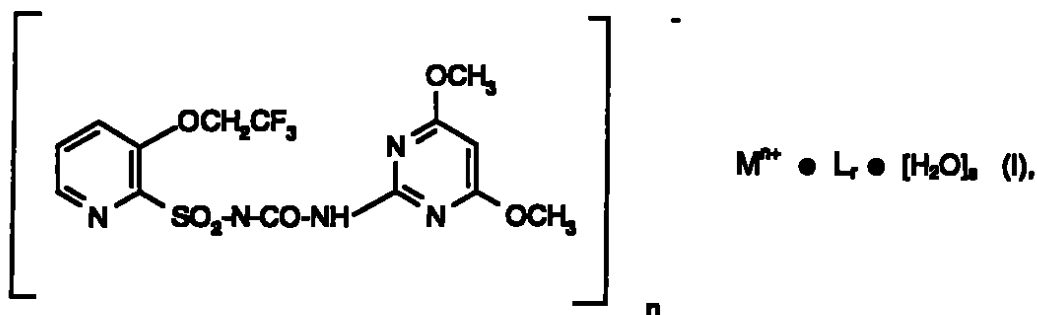
Herbizide (ALS-Hemmer) tolerant sind, gute Resistenz gegen die phytotoxische Wirkung der Verbindungen der Formel I, insbesondere gegen die phytotoxische Wirkung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht (J-Modifikation).

Beispiel B2: : Post-emergente Herbizid-Wirkung auf Reis:

Die Testpflanzen werden unter Gewächshausbedingungen in Kunststoffwannen in Standarderde gesät bzw. gepflanzt. Anschließend wird Wasser bis zur Erdoberfläche eingefüllt. Nach einigen Tagen wird der Wasserspiegel um 3 cm angehoben und die Prüfsubstanzen als wässrige Suspension appliziert. Anschließend werden die Testpflanzen im Gewächshaus unter Optimalbedingungen weiterkultiviert. Nach ca. 21 Tagen Testdauer wird der Versuch ausgewertet. Auch in diesem Versuch zeigen die Testpflanzen, welche gegen Acetolactatsynthase-hemmende Herbizide (ALS-Hemmer) tolerant sind, gute Resistenz gegen die phytotoxische Wirkung der Verbindungen der Formel I, insbesondere gegen die phytotoxische Wirkung der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht (J-Modifikation).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums in herbizid-toleranten Nutzpflanzenkulturen ausgewählt aus Mais, Reis und Soja, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Wirkstoff der Formel I,



worin

M ein Alkali- oder Erdalkalimetall bedeutet;

n für 1 oder 2 steht;

r und s unabhängig voneinander 0, 1/2, 1, 1 1/2, 2, 2 1/2 oder 3 bedeuten; und

L für Essigsäureethylester, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Aceton, Butanon, Methylenchlorid, Trichlormethan Trichlorethan, Tetrahydrofuran, Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Dioxan, Methyl-tert.-Butylether Chlorbenzol, Toluol oder Xylol steht, in einer herbizid wirksamen Menge auf die Pflanzen oder deren Lebensraum appliziert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I M für Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I L Dioxan, Tetrahydrofuran oder Wasser bedeutet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I n für 1 steht, wobei M Natrium bedeutet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel I aus

a) der B-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht, gekennzeichnet durch das Röntgenpulverdiagramm mit d(Å)/Intensität:

10,0/mittel; 9,2/stark; 8,6/sehr schwach; 8,1/schwach; 7,2/stark; 6,9/stark; 6,4/mittel;
5,82/stark; 5,75/stark; 5,64/sehr stark; 5,53/sehr schwach; 5,13/mittel; 4,97/sehr stark;
4,65/mittel; 4,30/sehr stark; 4,22/schwach; 4,15/sehr schwach; 4,02/schwach;
3,94/schwach; 3,79/mittel; 3,73/schwach; 3,68/mittel; 3,61/schwach; 3,58/schwach;
3,52/sehr stark; 3,42/sehr schwach; 3,37/schwach; 3,31/sehr schwach; 3,27/sehr schwach;
3,23/schwach; 3,18/mittel; 3,08/sehr schwach; 3,03/sehr schwach; 2,95/sehr schwach;
2,87/stark; 2,82/sehr schwach; 2,79/sehr schwach; 2,73/sehr schwach; 2,68/sehr schwach;
2,65/sehr schwach; 2,63/sehr schwach; 2,60/schwach; 2,57/schwach;

b) der J-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht, gekennzeichnet durch das

Röntgenpulverdiagramm mit d(Å)/Intensität: 15,7/schwach; 10,2/sehr stark; 8,2/schwach;
7,8/schwach; 7,3/schwach; 6,7/schwach; 6,5/sehr schwach; 6,2/mittel; 5,64/sehr schwach;
5,53/schwach; 5,42/schwach; 5,09/schwach; 4,96/mittel; 4,88/sehr schwach; 4,60/mittel;
4,37/mittel; 4,24/schwach; 4,11/sehr stark; 3,95/sehr schwach; 3,90/schwach; 3,81/sehr
schwach; 3,71/mittel; 3,62/schwach; 3,52/sehr schwach; 3,43/stark; 3,37/schwach;
3,32/sehr schwach; 3,27/schwach; 2,94/sehr schwach; 2,82/mittel;

c) der K-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht gekennzeichnet durch das Röntgenpulverdiagramm mit d(Å)/Intensität:

13,4/schwach; 10,1/sehr schwach; 9,3/sehr stark; 7,8/schwach; 6,9/sehr schwach; 6,7/sehr
schwach; 5,63/sehr schwach; 5,35/mittel; 4,66/schwach; 4,44/sehr schwach; 4,35/schwach;
4,12/stark; 3,94/stark; 3,87/sehr schwach; 3,76/schwach; 3,61/mittel; 3,49/sehr schwach;
3,40/sehr schwach;

d) der C-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht, gekennzeichnet durch das Röntgenpulverdiagramm mit d(Å)/Intensität:

13,1/mittel; 11,0/sehr stark; 8,8/schwach; 7,7/sehr stark; 7,2/sehr stark; 7,0/schwach;
6,4/schwach; 6,2/stark; 5,96/schwach; 5,90/schwach; 5,64/stark; 5,47/schwach; 5,34/mittel;
5,19/schwach; 4,79/schwach; 4,74/mittel; 4,64/sehr schwach; 4,55/stark; 4,47/schwach;

4,35/stark; 4,26/mittel; 4,13/schwach; 4,06/sehr schwach; 3,92/sehr stark; 3,87/schwach; 3,79/sehr stark; 3,67/schwach; 3,61/mittel; 3,58/stark; 3,47/schwach; 3,32/sehr schwach; 3,24/mittel; 3,14/schwach; 3,12/schwach; 3,07/schwach; 3,04/stark; 2,97/sehr schwach; 2,92/sehr schwach; 2,88/schwach; 2,82/schwach; 2,77/sehr schwach; 2,74/sehr schwach; 2,69/schwach; 2,66/sehr schwach; und

e) der I-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1 und s für 1 steht, gekennzeichnet durch das Röntgenpulverdiagramm mit $d[\text{\AA}]/\text{Intensität}$: 11,6/schwach; 9,8/sehr schwach; 8,0/sehr stark; 7,8/mittel; 6,7/stark; 6,4/sehr schwach; 6,3/schwach; 6,1/sehr schwach; 5,80/mittel; 5,66/sehr schwach; 5,47/stark; 5,12/sehr schwach; 5,08/sehr schwach; 4,84/schwach; 4,76/schwach; 4,47/stark; 4,40/schwach; 4,21/mittel; 4,19/mittel; 4,15/sehr schwach; 4,00/sehr schwach; 3,93/sehr schwach; 3,84/mittel; 3,72/sehr stark; 3,58/mittel; 3,52/mittel; 3,32/sehr schwach; 3,28/sehr schwach; 3,25/sehr schwach; 3,11/sehr schwach; 3,07/sehr schwach; 2,95/sehr schwach; 2,86/schwach; 2,82/sehr schwach; 2,75/sehr schwach; 2,57/schwach; 2,49/sehr schwach, ausgewählt sind.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Formel I

a) M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht (K-Modifikation), hergestellt durch Trocknen der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, L für Tetrahydrofuran, r für 1/2 und s für 0 steht (J-Modifikation), bei einer Temperatur von 35°C bis 65 °C im Vakuum,

oder worin

b) M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht (C-Modifikation), hergestellt durch entweder

i) Kontakt der im wesentlichen amorphen Form (A-Modifikation) mit Luft von 98%iger relativer Feuchtigkeit, oder

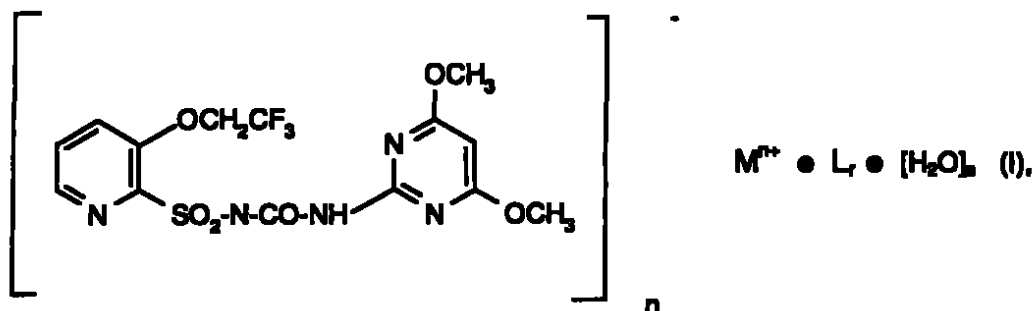
ii) Versetzen der K-Modifikation der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 0 steht, mit Wasser in einem Verhältnis von Wasser zur K-Modifikation von 0,1 : 1 bis 0,4 : 1 und Abtrennen und Trocknen des erhaltenen Produkts bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar; oder worin

c) M für Natrium, n für 1, r für 0 und s für 1 steht (B-Modifikation), hergestellt durch Zugabe von Wasser zu der Verbindung der Formel I, worin M für Natrium, n für 1 steht und L, r und s die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, in einem Verhältnis von

Wasser zu dieser Verbindung von 0,5 : 1 bis 20 :1, filtrieren und Trocknen des Filtrückstands bei einer Temperatur von 30-90°C und einem Druck von 0,01 bis 0,1 bar.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Nutzpflanzen um Kulturen handelt, die gegen die Hemmung von Acetolactatsynthase (ALS) resistent sind.

9. Verwendung einer Verbindung der Formel I zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum in herbizid-toleranten Nutzpflanzenkulturen ausgewählt aus Mais, Reis und Soja.

Zusammenfassung:**Verbindungen der Formel I**

worin

M ein Alkali- oder Erdalkalimetall bedeutet;

n für 1 oder 2 steht;

r und s unabhängig voneinander 0, 1/2, 1, 1 1/2, 2, 2 1/2 oder 3 bedeutet; und

L für Essigsäureethylester, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid,

Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Aceton, Butanon, Methylenchlorid,

Trichlormethan Trichlorethan, Tetrahydrofuran, Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Dioxan,

Methyl-tert.-Butylether Chlorbenzol, Toluol oder Xylol steht, mit der Maßgabe, daß r

verschieden von 1 1/2 ist, wenn L für Dioxan steht und s 0 bedeutet, eignen sich zur

Verwendung als Herbizide in herbizid-toleranten Nutzpflanzenkulturen ausgewählt aus

Mais, Reis und Soja.