

185 190

CAVEI

ABOGA

EDIFICI

CARRERA 4

BOGOTÁ D. C. COLOMBIA

WEB SITE: www.caveller-abogados.com

E-MAIL: caveller@colomsat.net.co

Señora Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

Referencia : Expediente No. 417
Solicitante : BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT.
Asunto : Solicitud de patente para:
"BENZOILCICLOHEXANONAS SUBSTITUIDAS"
Fecha de solicitud : 22 de diciembre de 2000

TRAMITE 002 EVENTO 001 ACTUACION 329

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado de la solicitante en el asunto de la referencia, atentamente, le informo que por error se presentó una copia certificada que no corresponde al asunto en referencia. En consecuencia, presento con este escrito en tiempo oportuno, la copia certificada de la solicitud de patente alemana No. 19962923.4 del 24 de diciembre de 1999, junto con la respectiva traducción de su carátula, descripción y reivindicaciones de la cual se reclama prioridad en esta solicitud de patente.

2. Debido a lo anterior, solicito a usted, el desglose de la copia certificada 19962932.3 del 24 de diciembre de 1999, que por equivocación se presentó con la solicitud el 22 de diciembre de 2000.

3. Ruego a la Señora Jefe se sirva aceptar este escrito con sus anexos, y se continúe con el trámite de la solicitud.

Bogotá, 5 ABR. 2001
Señora Jefe,



EMILIO FERRERO
T.P.A. No. 31.929

COLO 00698-801-137-2
JJC-ID-986

NIT. 860.041.367-3

199
186



A

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 62 923.4 ✓

Anmeldetag: 24. Dezember 1999

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

Bezeichnung: Substituierte Benzoylcyclohexandione

IPC: C 07 D, A 01 N

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

München, den 19. September 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Nietiedt

Substituierte Benzoylcyclohexandione

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

5

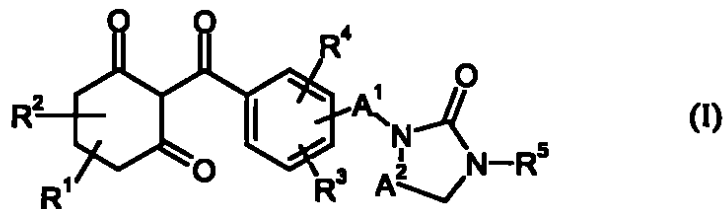
Es ist bereits bekannt, dass bestimmte substituierte Benzoylcyclohexandione herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. EP-A-090262, EP-A-135191, EP-A-186118, EP-A-186119, EP-A-186120, EP-A-319075, WO-A-96/26200, WO-A-97/46530, WO-A-99/07688). Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch nicht in allen Be-

10

langen zufriedenstellend. Weitere substituierte Benzoylcyclohexandione sind Gegenstand einer vorgängigen, jedoch nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung (vgl. DE-A 19 921 732).

15

Es wurden nun die neuen substituierten Benzoylcyclohexandione der allgemeinen Formel (I) gefunden,



in welcher

20

A¹ für eine Einfachbindung oder für Alkandiyl (Alkylen) mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht,

A² für Alkandiyl (Alkylen) mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht,

25

R¹ für Wasserstoff, für Phenyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkylthio oder Alkoxy-carbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,

- 5 **R²** für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, oder zusammen mit R¹ für Alkandiyl (Alkylen) mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen steht, oder - für den Fall, dass R¹ und R² an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind - zusammen mit R¹ und dem Kohlenstoffatom, an das R¹ und R² gebunden sind, für eine Carbonyl-Gruppierung (C=O) steht,
- 10 **R³** für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylsulfonylamino oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkylamino, Cycloalkylsulfonyl, Cycloalkylsulfonylamino oder Cycloalkylaminosulfonyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- 15 **R⁴** für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht, und
- 20 **R⁵** für Wasserstoff, für Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Amino, Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylsulfonyl oder Alkylsulfonylamino mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils bis zu 5 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 3 Kohlenstoff-
- 25
- 30

atomen im Alkylteil, für Cycloalkenyl mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Halogen, -C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, Pyridinyl oder Pyrimidinyl steht,

5

wobei jedoch die Verbindung 1-[2,6-Dichlor-3-[(2-hydroxy-6-oxo-cyclohexen-1-yl)-carbonyl]-benzyl]-3-methyl-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon (vgl. DE-A 19 921 732, Tabelle 2, Beispiel ID-1) ausgenommen ist.

10

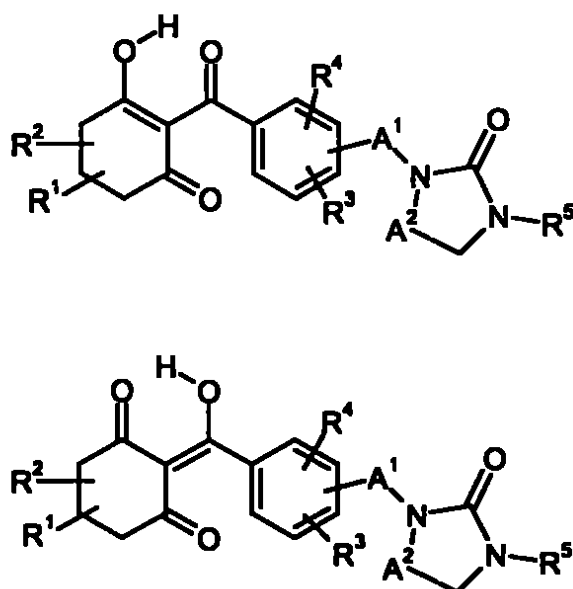
Gegenstand der Erfindung sind auch alle möglichen tautomeren Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und die möglichen Salze bzw. Metallkomplexe der Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

15

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

20

Neben den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) - oben - können immer auch die entsprechenden tautomeren Formen - nachstehend beispielhaft dargestellt - vorliegen.



Bevorzugte Bedeutungen der in den vorstehend gezeigten Formeln aufgeführten Reste / Substituenten werden im Folgenden definiert.

- 5 A^1 steht bevorzugt für eine Einfachbindung, für Methylen, Ethan-1,1-diyl (Ethyliden), Ethan-1,2-diyl (Dimethylen), Propan-1,1-diyl, Propan-1,2-diyl oder Propan-1,3-diyl.
- 10 A^2 steht bevorzugt für Methylen, Ethan-1,1-diyl (Ethyliden), Ethan-1,2-diyl (Dimethylen), Propan-1,1-diyl, Propan-1,2-diyl oder Propan-1,3-diyl.
- 15 R^1 steht bevorzugt für Wasserstoff, für Phenyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl.
- 20 R^2 steht bevorzugt für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, oder zusammen mit R^1 für Methylen, Ethan-1,1-diyl, Ethan-1,2-diyl (Dimethylen), Propan-1,1-diyl, Propan-1,2-diyl oder Propan-1,3-diyl, oder - für den Fall, dass R^1 und R^2 an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind - zusammen mit R^1 und dem Kohlenstoffatom, an das R^1 und R^2 gebunden sind, für eine Carbonyl-Gruppierung ($C=O$).
- 25 R^3 steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thio-carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Methylsulfonylamino, Ethyl-
- 30

5 sulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylsulfonyl, Cyclobutylsulfonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclohexylsulfonyl, Cyclopropylsulfonylamino, Cyclobutylsulfonylamino, Cyclopentylsulfonylamino, Cyclohexylsulfonylamino, Cyclopropylaminosulfonyl, Cyclobutylaminosulfonyl, Cyclopentylaminosulfonyl oder Cyclohexylaminosulfonyl.

10 R^4 steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thio-
carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Iod, oder für jeweils gegebenenfalls durch
Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy,
Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio,
15 Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethyl-
sulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-
Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylaminosulfonyl oder
Diethylaminosulfonyl.

20 R^5 steht bevorzugt für Wasserstoff, für Amino, für jeweils gegebenenfalls durch
Amino, Cyano, Fluor und/oder Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes
Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-
oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, , Methylamino, Ethylamino, n- oder i-
Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Di-
propylamino, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl oder Methylsulfonylamino, für
25 jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes
Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch
Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclo-
butyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl,
Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, für Cyclohexenyl, oder für
30 jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl,

Methoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Benzyl, Pyridinyl oder Pyrimidinyl.

- 5 **A¹** steht besonders bevorzugt für eine Einfachbindung, für Methylen, Ethan-1,2-diyl (Dimethylen) oder Propan-1,3-diyl.
- A²** steht besonders bevorzugt für Methylen, Ethan-1,2-diyl (Dimethylen) oder Propan-1,3-diyl.
- 10 **R¹** steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Phenyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, Ethylthio, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl.
- R²** steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methylthio, Ethylthio, oder zusammen mit R¹ für Methylen, Ethan-1,2-diyl (Dimethylen) oder Propan-1,3-diyl (Trimethylen), oder - für den Fall, dass R¹ und R² an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind - zusammen mit R¹ und dem Kohlenstoffatom, an das R¹ und R² gebunden sind, für eine Carbonyl-Gruppierung (C=O).
- 15
- 20 **R³** steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, für Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino oder Dimethylaminosulfonyl.
- 25
- R⁴** steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, für Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino oder Dimethylaminosulfonyl.
- 30

- R⁵** steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Propinyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Phenyl oder Benzyl.
- 5**
- A¹** steht ganz besonders bevorzugt für Methylen oder Ethan-1,2-diyl (Dimethylen).
- A²** steht ganz besonders bevorzugt für Methylen oder Ethan-1,2-diyl (Dimethylen).
- 10**
- R¹** steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Phenyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio oder Ethylthio.
- 15**
- R²** steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methylthio, oder zusammen mit R¹ für Ethan-1,2-diyl oder Propan-1,3-diyl, oder - für den Fall, dass R¹ und R² an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind - zusammen mit R¹ und dem Kohlenstoffatom, an das R¹ und R² gebunden sind, für eine Carbonyl-Gruppierung (C=O).
- 20**
- R³** steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Ethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Ethoxy, Methylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlordifluormethylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Trifluormethylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Dimethylamino oder Dimethylaminosulfonyl.
- 25**
- R⁴** steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Ethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluor-
- 30**

199
194

methoxy, Chlordifluormethoxy, Ethoxy, Methylthio, Difluormethylthio, Tri-
fluormethylthio, Chlordifluormethylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Trifluor-
methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl, Ethyl-
sulfonyl, Dimethylamino oder Dimethylaminosulfonyl.

5

R^5 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-
Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

10

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise auch Natrium-, Kalium-, Magnesium-,
Calcium-, Ammonium-, C_1 - C_4 -Alkyl-ammonium-, Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-ammonium-,
Tri- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-ammonium-, Tetra- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-ammonium, Tri- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-
sulfonium-, C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl-ammonium- und Di- $(C_1$ - C_2 -alkyl)-benzyl-
ammonium-Salze von Verbindungen der Formel (I), in welcher A^1 , A^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4
und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder auch Komplexverbindungen
(Koordinationsverbindungen) dieser Verbindungen mit Metallen wie Kupfer, Eisen,
Kobalt, Nickel.

15

20

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

25

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

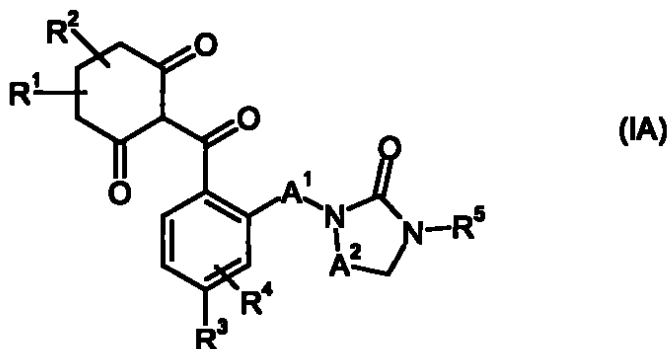
30

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der
Formel (I), bei welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevor-
zugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

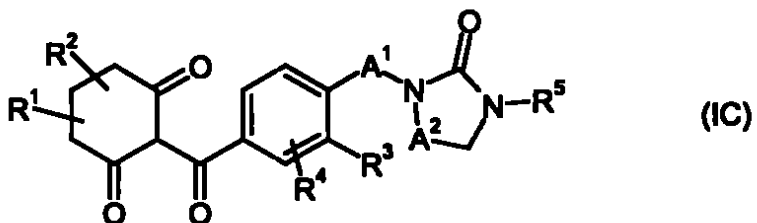
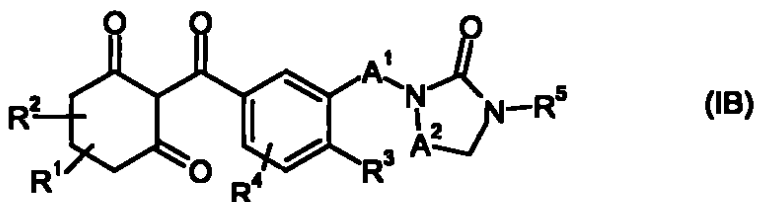
Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Rest-
definitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend

für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangs- oder Zwischenprodukte. Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen beliebig kombiniert werden.

- 5 Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln (IA), (IB) und (IC) - wobei A^1 , A^2 , R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben als ganz besonders bevorzugt angegebene Bedeutung haben - werden insbesondere als erfindungsgemäß hervorgehoben:

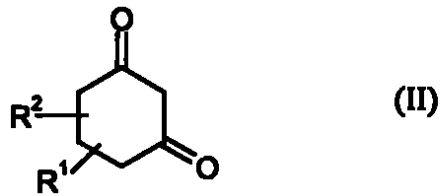


10



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

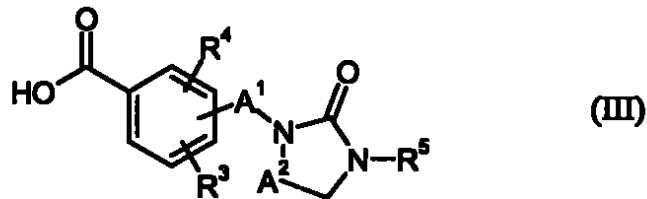
Man erhält die neuen substituierten Benzoylcyclohexandione der allgemeinen Formel (I), wenn man 1,3-Cyclohexandion oder dessen Derivate der allgemeinen Formel (II),



in welcher

5 R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit substituierten Benzoesäuren der allgemeinen Formel (III),



10 in welcher

A^1 , A^2 , R^3 , R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben,

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

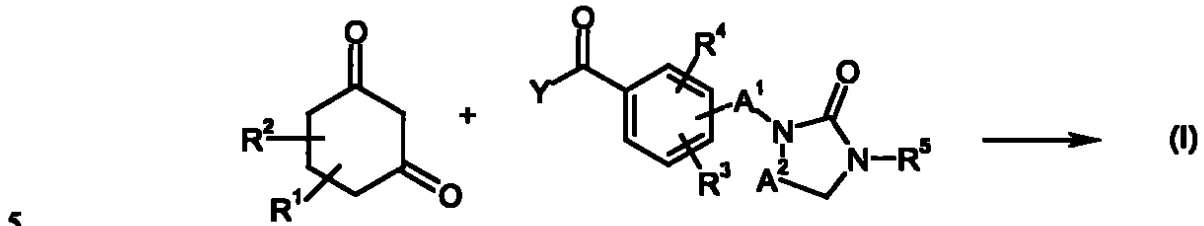
Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können prinzipiell auch wie im Folgenden schematisch dargestellt synthetisiert werden:

20

Umsetzung von 1,3-Cyclohexandion oder dessen Derivaten der allgemeinen Formel (II) - oben - mit reaktiven Derivaten der substituierten Benzoesäuren der allgemeinen Formel (III) - oben - insbesondere mit entsprechenden Carbonsäure-chloriden, Carbonsäure-anhydriden, Carbonsäure-cyaniden, Carbonsäure-imidazoliden, Carbonsäure-triazoliden, Carbonsäure-methylestern oder -ethylestern - gegebenenfalls in

25

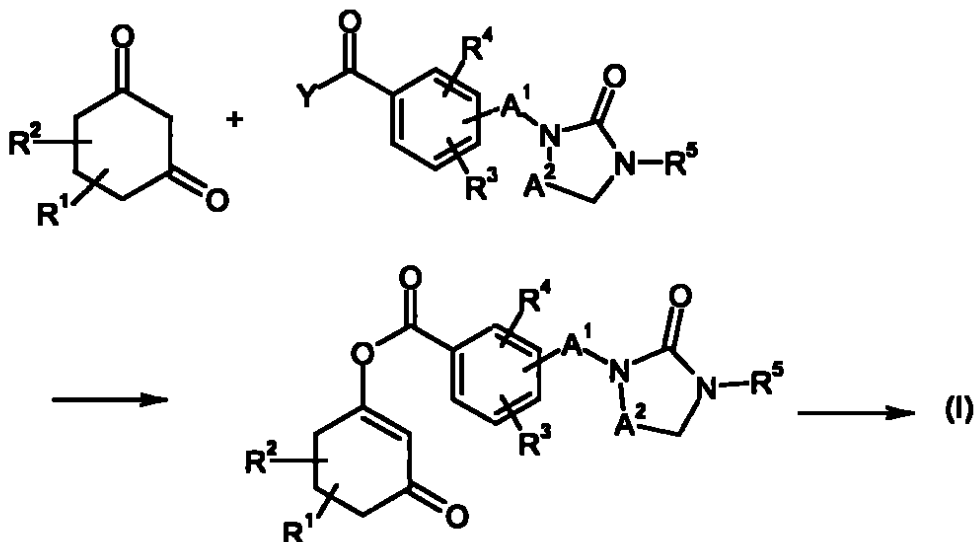
Gegenwart von Reaktionshilfsmitteln, wie z.B. Triethylamin (und gegebenenfalls zusätzlich Zinkchlorid), und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Methylenchlorid:



(Y z.B. CN, Cl, Imidazolyl, Triazolyl, Methoxy, Ethoxy)

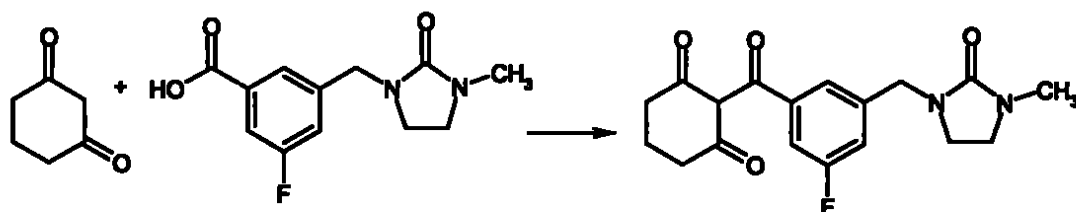
10 Bei den oben skizzierten Umsetzungen zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kommt es im allgemeinen neben der erwünschten C-Benzoylierung am Cyclohexandion auch zu einer O-Benzoylierung - vgl. nachstehendes Formelschema (vgl. Synthesis 1978, 925-927; Tetrahedron Lett. 37 (1996), 1007-1009, WO-A-91/05469). Die hierbei gebildeten O-Benzoyl-Verbindungen werden jedoch unter den Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens zu den entsprechenden C-Benzoyl-Verbindungen der Formel (I) isomerisiert.

15



Verwendet man beispielsweise 1,3-Cyclohexandion und 3-Fluor-5-[(3-methyl-2-oxoimidazolidin-1-yl)-methyl]-benzoesäure als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren durch das folgende Formelschema skizziert werden:

5



10

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Cyclohexandione sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (II) haben R¹ und R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R¹ und R² angegeben worden sind.

15

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

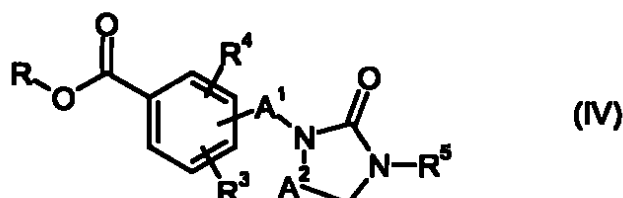
20

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Benzoesäuren sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (III) haben A¹, A², R³, R⁴ und R⁵ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt für A¹, A², R³, R⁴ und R⁵ angegeben worden sind.

25

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. US-A 3 833 586, WO-A-94/22826, WO-A-95/34540).

- 5 Man erhält die substituierten Benzoesäuren der allgemeinen Formel (III), wenn man entsprechende substituierte Benzoesäureester der allgemeinen Formel (IV)



in welcher

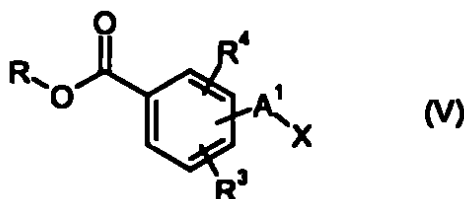
- 10 A^1 , A^2 , R^3 , R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben und

R für Alkyl (insbesondere Methyl oder Ethyl) steht,

- 15 mit Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart eines Hydrolysehilfsmittels, wie z.B. Natriumhydroxid, und gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, wie z.B. 1,4-Dioxan, bei Temperaturen zwischen 10°C und 100°C umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

- 20 Die als Vorprodukte benötigten substituierten Benzoesäureester der allgemeinen Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. US-A 3 833 586, WO-A-94/22826, WO-A-95/34540).

Man erhält die substituierten Benzoesäureester der allgemeinen Formel (IV), wenn man entsprechende Halogenalkylbenzoesäureester der allgemeinen Formel (V)



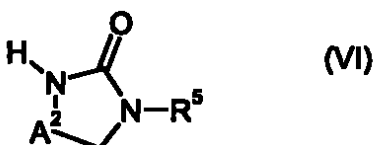
205
200

in welcher

A^1 , R , R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben und

- 5 **X** für Halogen (insbesondere Fluor, Chlor oder Brom) oder Alkylsulfonyloxy (insbesondere Methylsulfonyloxy oder Ethylsulfonyloxy) steht,

mit 1,3-Diaza-2-oxo-cycloalkanen der allgemeinen Formel (VI)



10

in welcher

A^2 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben,

- 15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z.B. Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat, gegebenenfalls in Gegenwart eines weiteren Reaktionshilfsmittels, wie z.B. Kaliumiodid oder Natriumiodid, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Aceton, Acetonitril oder N,N-Dimethyl-formamid, bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

20

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

25

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

Als besonders gut geeignetes Dehydratisierungsmittel sei Dicyclohexylcarbodiimid genannt.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der neuen substituierten Benzoyl-cyclohexandione der allgemeinen Formel (I) wird gegebenenfalls unter Verwendung eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt.

Als Beispiele hierfür werden Natriumcyanid, Kaliumcyanid, Acetoncyanhydrin, 2-Cyano-2-(trimethylsilyloxy)-propan, Trimethylsilylcyanid und 1,2,4-Triazol genannt.

10

Als besonders gut geeignetes weiteres Reaktionshilfsmittel wird Trimethylsilylcyanid genannt.

15

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

20

25

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen vor allem inerte organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetra-

30

chlormethan oder 1,2-Dichlor-ethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 120°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - durchzuführen.

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

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten auf-

wachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

5

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

10

15

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

20

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

25

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

30

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

204

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

10

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauf- als auch im Nachauf-Verfahren.

15

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und pilzlichen oder bakteriellen Pflanzenkrankheiten verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

20

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe

25

30

der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

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

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

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

Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

5 Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum-
10 erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweiß-
15 hydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

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

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

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

2/2
207

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden und/oder mit Stoffen, welche die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessern („Safenem“) zur Unkrautbekämpfung verwendet werden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind. Es sind also auch Mischungen mit Unkrautbekämpfungsmitteln möglich, welche ein oder mehrere bekannte Herbizide und einen Safener enthalten.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

10 Acetochlor, Acifluorfen (-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim (-sodium), Ametryne, Amicarbazone, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, BAS-662H, Bflubutamid, Benazolin (-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron (-methyl), Bentazon, Benzfendizone, Benzobicyclon, Benzo-
15 fenap, Benzoylprop (-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac (-sodium), Bromo-
butide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacil (-allyl), Butoxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone (-ethyl), Chlo-
methoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron (-ethyl), Chlornitrofen, Chlor-
20 sulfuron, Chlortoluron, Cinidon (-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop (-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyra-
sulfuron (-methyl), Cloransulam (-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop (-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, Des-
medipham, Diallylate, Dicamba, Dichlorprop (-P), Diclofop (-methyl), Diclosulam, Di-
ethatyl (-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphen-
25 amid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethal-
fluralin, Ethametsulfuron (-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Eto-
benzanid, Fenoxaprop (-P-ethyl), Fentrazamide, Flamprop (-isopropyl, -isopropyl-L, -methyl), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop (-P-butyl), Fluazolate, Flucarbazone
30 (-sodium), Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac (-pentyl), Flumioxazin, Flumi-
propyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen (-ethyl), Flu-
poxam, Flupropacil, Flurpysulfuron (-methyl, -sodium), Flurenol (-butyl),

5 Fluridone, Fluroxypyr (-butoxypropyl, -meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet (-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Foramsulfuron, Glufosinate (-ammonium), Glyphosate (-isopropylammonium), Halosafen, Haloxypfop (-ethoxyethyl, -P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz (-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron (-methyl, -sodium), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, Mecoprop, Mefenacet, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-) Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron (-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pendralin, Pentoxazone, Phenmedipham, Picolinafen, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron (-methyl), Profluazol, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Procarbazone (-sodium), Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, 15 Pyraflufen (-ethyl), Pyrazogyl, Pyrazolate, Pyrazosulfuron (-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyridatol, Pyriftalid, Pyriminobac (-methyl), Pyriothiobac (-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop (-P-ethyl, -P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, 20 Sulfentrazone, Sulfometuron (-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxydim, Terbutylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron (-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron (-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin, Trifloxysulfuron, Triflusulfuron (-methyl), Tritosulfuron.

25

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

30

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige

Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

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

10

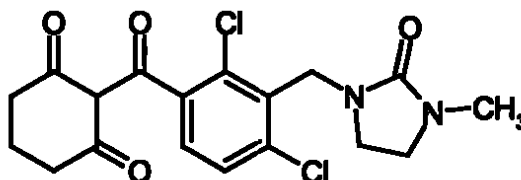
Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

15

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

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1



5

4,4 g (14,5 mMol) 2,4-Dichlor-3-[(3-methyl-2-oxo-imidazolidin-1-yl)-methyl]-benzoesäure werden in 130 ml Acetonitril vorgelegt und bei Raumtemperatur (ca. 20°C) unter Rühren nach einander mit 2,0 g (17,4 mMol) 1,3-Cyclohexandion und 3,6 g (17,4 mMol) Dicyclohexylcarbodiimid versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten gerührt und dann mit 4,4 g (4,35 mMol) Triethylamin und 2,6 g (29 mMol) Acetoncyanhydrin versetzt. Nach 15 Stunden Rühren wird filtriert, das Filtrat im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, der Rückstand mit Methylenchlorid / 1N-Salzsäure geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, mit 100 ml Wasser versetzt, mit Kaliumcarbonat auf pH 11 eingestellt, die wässrige Phase mit Methylenchlorid geschüttelt, abgetrennt, mit 100 ml Methylenchlorid versetzt und mit 1N-Salzsäure angesäuert. Die organische Phase wird mit Wasser und dann mit gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck sorgfältig abdestilliert.

10

15

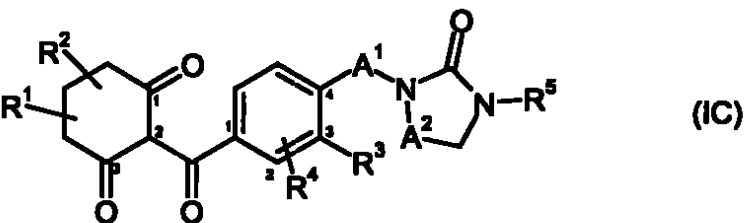
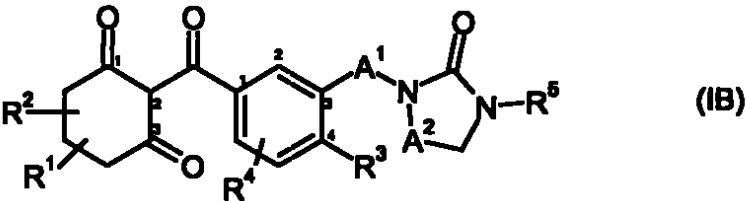
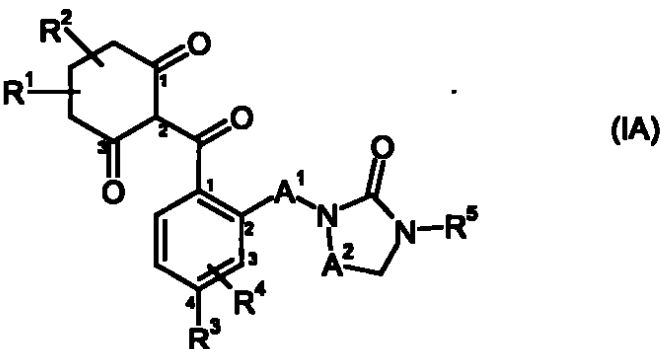
20

Man erhält 2,4 g (42% der Theorie) 2-[2,4-Dichlor-3-[(3-methyl-2-oxo-imidazolidin-1-yl)-methyl]-benzoyl]-1,3-cyclohexandion als amorphes Produkt.

25

Analog zu Beispiel 1 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) - bzw. der Formeln (IA), (IB) oder (IC) - hergestellt werden.

216.
211



5

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

Bsp.- Nr.	A ¹	A ²	(Position) R ¹ (bzw. R ¹ + R ²)	(Position) R ²	R ³	(Position) R ⁴	R ⁵	Formel Physikal. Daten
2	CH ₂	CH ₂ CH ₂	(5) CH ₃	H	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 2,55 ^{a)}
3	CH ₂	CH ₂ CH ₂	(5) CH ₃	(5) CH ₃	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 2,79 ^{a)}
4	CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CH ₃	(4) CH ₃	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 2,89 ^{a)}
5	CH ₂	CH ₂ CH ₂	(5) C ₃ H ₇ -i	H	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 3,22 ^{a)}
6	CH ₂	CH ₂ CH ₂	(5) C ₆ H ₅	H	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 3,21 ^{a)}
7	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	H	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 2,43 ^{a)}

217
212

Bsp.- Nr.	A ¹	A ²	(Position) R ¹ (bzw. R ¹ + R ²)	(Position) R ²	R ³	(Position) R ⁴	R ⁵	Formel Physikal. Daten
8	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	(5) CH ₃	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 2,67 ⁿ⁾
9	CH ₂	CH ₂	(4) CH ₃	(4) CH ₃	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 2,75 ⁿ⁾
10	CH ₂	CH ₂	(5) C ₃ H ₇ -i	H	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 3,09 ⁿ⁾
11	CH ₂	CH ₂	(5) C ₆ H ₅	H	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 3,10 ⁿ⁾
12	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	H	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 2,71 ⁿ⁾
13	CH ₂	CH ₂	H	H	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 2,37 ⁿ⁾
14	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	(5) CH ₃	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 2,96 ⁿ⁾
15	CH ₂	CH ₂	(4) CH ₃	(4) CH ₃	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 3,07 ⁿ⁾
16	CH ₂	CH ₂	(5) C ₃ H ₇ -i	H	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 3,40 ⁿ⁾
17	CH ₂	CH ₂	(5) C ₆ H ₅	H	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 3,38 ⁿ⁾
18	CH ₂	CH ₂ CH ₂	H	H	Cl	(2) OCH ₃	CH ₃	(IB) logP = 2,05 ⁿ⁾
19	CH ₂	CH ₂	H	H	Cl	(2) OCH ₃	CH ₃	(IB) logP = 2,00 ⁿ⁾
20	CH ₂	CH ₂	(5,5) (CH ₂) ₃	-	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 2,83 ⁿ⁾
21	CH ₂	CH ₂	(5,5) (CH ₂) ₃	-	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 3,15 ⁿ⁾
22	CH ₂	CH ₂	H	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 1,70 ⁿ⁾

218
213

Bsp.- Nr.	A ¹	A ²	(Position) R ¹ (bzw. R ¹ + R ²)	(Position) R ²	R ³	(Position) R ⁴	R ⁵	Formel Physikal. Daten
23	CH ₂	CH ₂	H	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 1,91 ^{a)}
24	CH ₂	CH ₂	H	H	F	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 1,96 ^{a)}
25	CH ₂	CH ₂	H	H	CF ₃	-	C ₂ H ₅	(IA) logP = 2,68 ^{a)}
26	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) Schmp. 147 °C
27	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	(5) CH ₃	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) Schmp. 142 °C
28	CH ₂	CH ₂	(4) CH ₃	(4) CH ₃	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) Schmp. 140 °C
29	CH ₂	CH ₂	(5) C ₃ H ₇ -i	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) Schmp. 162 °C
30	CH ₂	CH ₂	(5) C ₆ H ₅	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) Schmp. 174 °C
31	CH ₂	CH ₂	(5,5) (CH ₂) ₃	-	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) Schmp. 181 °C
32	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) Schmp. 40 °C

219
214

Bsp.- Nr.	A ¹	A ²	(Position) R ¹ (bzw. R ¹ + R ²)	(Position) R ²	R ³	(Position) R ⁴	R ⁵	Formel Physikal. Daten
33	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	(5) CH ₃	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) Schmp. 160 °C
34	CH ₂	CH ₂	(4) CH ₃	(4) CH ₃	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) Schmp. 166 °C
35	CH ₂	CH ₂	(5) C ₃ H ₇ -i	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) Schmp. 144 °C
36	CH ₂	CH ₂	(5) C ₆ H ₅	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) Schmp. 182 °C
37	CH ₂	CH ₂	(5,5) (CH ₂) ₃	-	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) Schmp. 147 °C

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

5

10

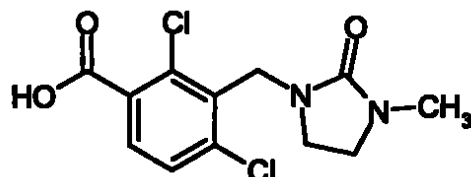
- (a) Eluenten für die Bestimmung im sauren Bereich: 0,1% wässrige Phosphorsäure, Acetonitril; linearer Gradient von 10% Acetonitril bis 90% Acetonitril – entsprechende Messergebnisse sind in Tabelle 1 mit a) markiert.
- (b) Eluenten für die Bestimmung im neutralen Bereich: 0,01-molare wässrige Phosphatpuffer-Lösung,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

220
215

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

5

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

Ausgangsstoffe der Formel (III)**Beispiel (III-1)**

5

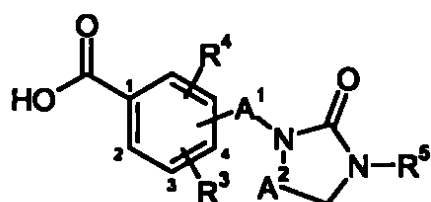
Eine Mischung aus 29 g (88 mMol) 2,4-Dichlor-3-[(3-methyl-2-oxo-imidazolidin-1-yl)-methyl]-benzoesäure-methylester, 3,6 g (90 mMol) Natriumhydroxid, 50 ml Wasser und 100 ml 1,4-Dioxan wird bei Raumtemperatur (ca. 20°C) 15 Stunden gerührt und anschließend im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Der Rückstand wird in 100 ml Wasser aufgenommen und unter Rühren mit 2N-Salzsäure angesäuert. Das hierbei kristallin anfallende Produkt wird durch Absaugen isoliert.

10

Man erhält 25,1 g (94% der Theorie) 2,4-Dichlor-3-[(3-methyl-2-oxo-imidazolidin-1-yl)-methyl]-benzoesäure vom Schmelzpunkt 221°C.

15

Analog zu Beispiel (III-1) können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel (III) hergestellt werden:

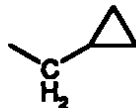
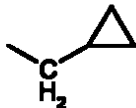
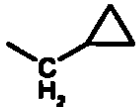


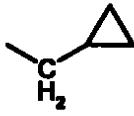
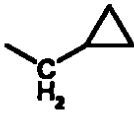
(III)

20

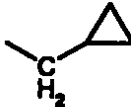
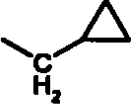
Tabelle 2: Beispiele für die Verbindungen der Formel (III)

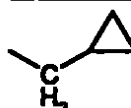
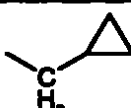
Bsp.- Nr.	(Position) A ¹	A ²	(Position) R ³	(Position) R ⁴	R ⁵	Physikal. Daten
III-2	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	C ₂ H ₅	Fp.: 228°C
III-3	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	Fp.: 223°C
III-4	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	Fp.: 214°C
III-5	(3) CH ₂	CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	CH ₃	Fp.: 184°C
III-6	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	CH ₃	Fp.: 240°C
III-7	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CF ₃	-	CH ₃	logP = 1,97 ^{a)}
III-8	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CF ₃	-	CH ₃	
III-9	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) F	CH ₃	logP = 1,25 ^{a)}
III-10	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	CH ₃	logP = 1,78 ^{a)}
III-11	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CF ₃	-	C ₂ H ₅	¹ H-NMR (DMSO-D ₆ δ): 4,65 ppm (s, 2H)
III-12	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	i-C ₃ H ₇	
III-13	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl		

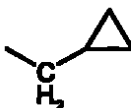
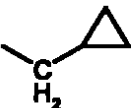
Bsp.- Nr.	(Position) A ¹	A ²	(Position) R ³	(Position) R ⁴	R ⁵	Physikal. Daten
III-14	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl		
III-15	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	t-C ₄ H ₉	
III-16	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	NH ₂	
III-17	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	i-C ₃ H ₇	
III-18	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
III-19	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
III-20	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	t-C ₄ H ₉	
III-21	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	NH ₂	
III-22	(3) CH ₂	CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	C ₂ H ₅	
III-23	(3) CH ₂	CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	i-C ₃ H ₇	
III-24	(3) CH ₂	CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl		
III-25	(3) CH ₂	CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl		
III-26	(3) CH ₂	CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	t-C ₄ H ₉	

Bsp.- Nr.	(Position) A ¹	A ²	(Position) R ³	(Position) R ⁴	R ⁵	Physikal. Daten
III-27	(3) CH ₂	CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	NH ₂	
III-28	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) F	C ₂ H ₅	
III-29	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) F	i-C ₃ H ₇	
III-30	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) F		
III-31	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) F		
III-32	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) F	t-C ₄ H ₉	
III-33	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) F	NH ₂	
III-34	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) F	C ₂ H ₅	
III-35	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	i-C ₃ H ₇	
III-36	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) Cl		
III-37	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) Cl		
III-38	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	t-C ₄ H ₉	
III-39	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	NH ₂	

225
220

Bsp.- Nr.	(Position) A ¹	A ²	(Position) R ³	(Position) R ⁴	R ⁵	Physikal. Daten
III-40	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	
III-41	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	i-C ₃ H ₇	
III-42	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
III-43	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
III-44	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	t-C ₄ H ₉	
III-45	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	NH ₂	
III-46	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	
III-47	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CF ₃	-	C ₂ H ₅	
III-48	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CF ₃	-	i-C ₃ H ₇	
III-49	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CF ₃	-		
III-50	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CF ₃	-		
III-51	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CF ₃	-	t-C ₄ H ₉	
III-52	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CF ₃	-	NH ₂	

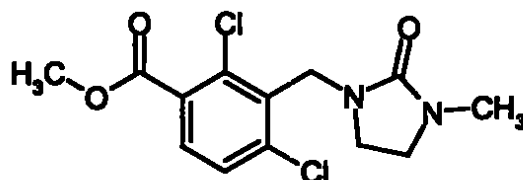
Bsp.- Nr.	(Position) A ¹	A ²	(Position) R ³	(Position) R ⁴	R ⁵	Physikal. Daten
III-53	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CF ₃	-	i-C ₃ H ₇	
III-54	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CF ₃	-		
III-55	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CF ₃	-		
III-56	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CF ₃	-	t-C ₄ H ₉	
III-57	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CF ₃	-	NH ₂	
III-58	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	C ₂ H ₅	
III-59	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	i-C ₃ H ₇	
III-60	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl		
III-61	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl		
III-62	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	t-C ₄ H ₉	
III-63	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	NH ₂	
III-64	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-	CH ₃	
III-65	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-	C ₂ H ₅	

Bsp.- Nr.	(Position) A ¹	A ²	(Position) R ³	(Position) R ⁴	R ⁵	Physikal. Daten
III-66	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-	i-C ₃ H ₇	
III-67	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-		
III-68	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-		
III-69	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-	t-C ₄ H ₉	
III-70	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-	NH ₂	
III-71	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CN	-	CH ₃	
III-72	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CN	-	C ₂ H ₅	
III-73	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CN	-	i-C ₃ H ₇	
III-74	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CN	-		
III-75	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CN	-		
III-76	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CN	-	t-C ₄ H ₉	
III-77	(2) -	CH ₂	(4) Cl	-	CH ₃	
III-78	(2) -	CH ₂	(4) SO ₂ CH ₃	-	CH ₃	

228
223

Bsp.- Nr.	(Position) A ¹	A ²	(Position) R ³	(Position) R ⁴	R ⁵	Physikal. Daten
III-79	(2) -	CH ₂ CH ₂	(4) Cl	-	CH ₃	
III-80	(2) -	CH ₂ CH ₂	(4) SO ₂ CH ₃	-	CH ₃	
III-81	(3) -	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	CH ₃	
III-82	(3) -	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	
III-83	(3) -	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	CH ₃	
III-84	(3) -	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	
III-85	(3) -	CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	CH ₃	
III-86	(3) -	CH ₂ CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	CH ₃	
III-87	(2) CH ₂ CH ₂	CH ₂	(4) Cl	-	CH ₃	
III-88	(2) CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) Cl	-	CH ₃	
III-89	(2) CH ₂ CH ₂	CH ₂	(4) CF ₃	-	CH ₃	
III-90	(2) CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CF ₃	-	CH ₃	
III-91	(2) -	CH ₂	(4) CF ₃	-	CH ₃	
III-92	(2) -	CH ₂ CH ₂	(4) CF ₃	-	CH ₃	

Bsp.- Nr.	(Position) A ¹	A ²	(Position) R ³	(Position) R ⁴	R ⁵	Physikal. Daten
III-93	(2) CH ₂ CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	CH ₃	
III-94	(2) CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	CH ₃	
III-95	(2) CH ₂ CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	
III-96	(2) CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	

Vorprodukte der Formel (IV)**Beispiel (IV-1)**

5

Eine Mischung aus 20 g (0,20 Mol) 1-Methyl-2-oxo-imidazolidin, 30 g (0,10 Mol) 3-Brommethyl-2,4-dichlor-benzoessäure-methylester, 53 g (0,50 Mol) Kaliumcarbonat und 400 ml Acetonitril wird 48 Stunden unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 1 g Natriumiodid wird die Mischung weitere 48 Stunden zum Rückfluss erhitzt und anschließend filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck sorgfältig abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatografisch (Kieselgel, Essigsäureethylester) gereinigt.

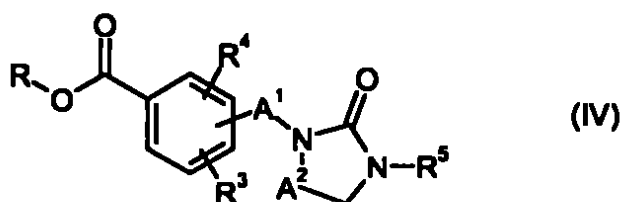
10

Man erhält 29,1 g (92% der Theorie) 2,4-Dichlor-3-[(3-methyl-2-oxo-imidazolidin-1-yl)-methyl]-benzoessäure-methylester vom Schmelzpunkt 59°C.

15

Analog zu Beispiel (IV-1) können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) – sowie beispielsweise auch die Methylester der oben in Tabelle 2 weiter aufgeführten substituierten Benzoessäuren - hergestellt werden:

20



(IV)

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

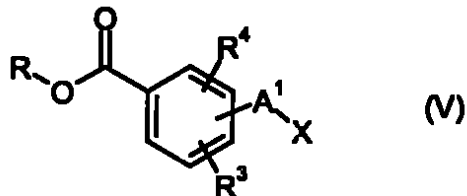
Bsp.- Nr.	(Position) A ¹	A ²	R	(Position) R ³	(Position) R ⁴	R ⁵	Physikal. Daten
IV-2	(3) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl	C ₂ H ₅	logP = 2,26 ^{a)}
IV-3	(3) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	logP = 1,55 ^{a)}
IV-4	(3) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	logP = 1,55 ^{a)}
IV-5	(3) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(2) OCH ₃	(4) Cl	CH ₃	logP = 1,92 ^{a)}
IV-6	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl	CH ₃	logP = 2,07 ^{a)}
IV-7	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₃	(4) CF ₃	-	CH ₃	
IV-8	(2) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(4) CF ₃	-	CH ₃	
IV-9	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) F	CH ₃	
IV-10	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₃	(2) OCH ₃	(4) Cl	CH ₃	logP = 2,03 ^{a)}
IV-11	(2) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(4) CF ₃	-	C ₂ H ₅	logP = 2,62 ^{a)}

232
229

Vorprodukte der Formel (V)

Die Halogenalkylbenzoesäureester der allgemeinen Formel (V) können auf bekannte Weise durch Halogenierung von entsprechenden Alkylbenzoesäureester, beispielsweise mit N-Brom-succinimid oder N-Chlor-succinimid, hergestellt werden.

Beispiele für die Halogenalkylbenzoesäureester der Formel (V) sind in der nachstehenden Tabelle 4 aufgeführt.



10

Tabelle 4: Beispiele für die Verbindungen der Formel (V)

Bsp.- Nr.	(Position) A ¹ X	(Position) R ³	(Position) R ⁴	R	Physikal. Daten
V-1	(3) CH ₂ Br	(2) Cl	(4) Cl	CH ₃	Fp.: 61°C
V-2	(3) CH ₂ Br	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	logP = 2,33 ^{a)}
V-3	(2) CH ₂ Br	(4) NO ₂	-	C ₂ H ₅	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 4,97 ppm (s, CH ₂)
V-4	(2) CH ₂ Br	(4) CF ₃	-	CH ₃	

223
228

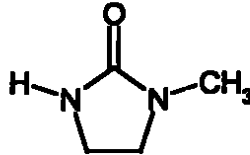
Bsp.- Nr.	(Position) A ¹ X	(Position) R ³	(Position) R ⁴	R	Physikal. Daten
V-5	(2) CH ₂ Br	(4) SO ₂ CH ₃	-	C ₂ H ₅	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 4,96 ppm (s, CH ₂)
V-6	(2) CH ₂ Br	(4) SO ₂ CH ₃	-	CH ₃	logP = 1,87 ^{a)}
V-7	(2) CH ₂ Br	(4) CF ₃		C ₂ H ₅	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 4,96 ppm (s, CH ₂)
V-8	(2) CH ₂ Br	(4) F	-	C ₂ H ₅	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 4,93 ppm (s, CH ₂)
V-9	(2) CH ₂ Br	(4) Cl	-	C ₂ H ₅	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 4,90 ppm (s, CH ₂)
V-10	(2) CH ₂ Br	(4) Br	-	C ₂ H ₅	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 4,90 ppm (s, CH ₂)
V-11	(2) CH ₂ Br	(4) OCH ₃	-	C ₂ H ₅	
V-12	(2) CH ₂ Br	(4) I	-	CH ₃	

23/1
229

Bsp.- Nr.	(Position) A ¹ X	(Position) R ³	(Position) R ⁴	R.	Physikal. Daten
V-13	(3) CH ₂ Br	(2) OCH ₃	(4) Cl	CH ₃	¹ H-NMR (DMSO-D ₆ , δ): 4,72 ppm (s, CH ₂)
V-14	(3) CH ₂ Br	(2) OCH ₃	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	
V-15	(3) CH ₂ Br	(2) OCH ₃	(4) CF ₃	CH ₃	
V-16	(3) CH ₂ Br	(2) OCH ₃	(4) SCH ₃	CH ₃	
V-17	(3) CH ₂ Br	(2) NO ₂	(4) CF ₃	CH ₃	
V-18	(3) CH ₂ Br	(2) NO ₂	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	
V-19	(3) CH ₂ Br	(2) NO ₂	(4) CN	CH ₃	
V-20	(2) CH ₂ Br	(4) CN	-	CH ₃	
V-21	(3) CH ₂ Br	(2) CF ₃	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	
V-22	(3) CH ₂ Br	(2) CF ₃	(4) CN	CH ₃	
V-23	(3) CH ₂ Br	(2) Cl	(4) F	CH ₃	
V-24	(3) CH ₂ Br	(2) F	(4) Cl	CH ₃	
V-25	(3) CH ₂ Br	(2) SO ₂ CH ₃	(4) Cl	CH ₃	

225
230

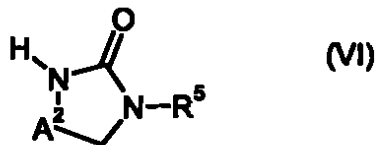
Bsp.- Nr.	(Position) A ¹ X	(Position) R ³	(Position) R ⁴	R	Physikal. Daten
V-26	(4) CH ₂ Br	(2) Cl	-	CH ₃	
V-27	(2) CH ₂ Br	(4) Cl	(3) OCH ₃	CH ₃	

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

- 5 75 g (1,0 Mol) N¹-Methyl-ethan-1,2-diamin werden zu einer Mischung aus 214 g (1,0 Mol) Diphenylcarbonat und 1 Liter Toluol tropfenweise unter Rühren gegeben. Die Mischung wird dann 60 Minuten unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und anschließend bei 100°/30 mbar eingengt. Der Rest wird bei 110°C/1 mbar destilliert und das Destillat (41,5% 1-Methyl-2-oxo-imidazolidin neben 58,5% Phenol) durch
- 10 Säulenchromatografie (Kieselgel, Essigsäureethylester) gereinigt.

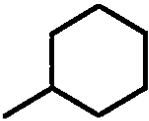
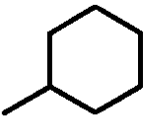
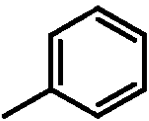
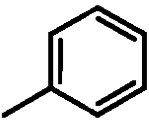
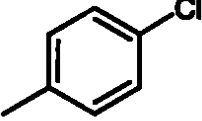
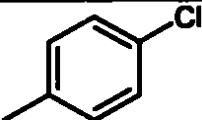
Man erhält 37,3 g (37% der Theorie) 1-Methyl-2-oxo-imidazolidin vom Schmelzpunkt 114°C.

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

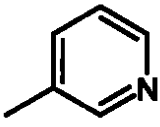
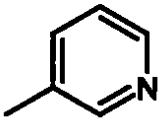
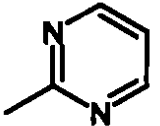
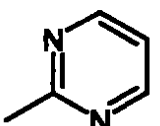


- 20 **Tabelle 5:** Beispiele für die Verbindungen der Formel (VI)

Bsp.-Nr.	A ²	R ⁵	Physikal. Daten
(VI-2)	CH ₂	C ₂ H ₅	Fp.: 50°C
(VI-3)	CH ₂	i-C ₃ H ₇	Fp.: 107°C
(VI-4)	CH ₂	NH ₂	
(VI-5)	CH ₂	n-C ₃ H ₇	

Bsp.-Nr.	A ²	R ³	Physikal. Daten
(VI-6)	CH ₂	t-C ₄ H ₉	
(VI-7)	CH ₂		
(VI-8)	CH ₂ CH ₂	i-C ₃ H ₇	
(VI-9)	CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	
(VI-10)	CH ₂ CH ₂	CH ₃	
(VI-11)	CH ₂ CH ₂		
(VI-12)	CH ₂		
(VI-13)	CH ₂ CH ₂	NH ₂	
(VI-14)	CH ₂ CH ₂		
(VI-15)	CH ₂ CH ₂	n-C ₃ H ₇	
(VI-16)	CH ₂		
(VI-17)	CH ₂ CH ₂		
(VI-18)	CH ₂		
(VI-19)	CH ₂ CH ₂		
(VI-20)	CH ₂	SO ₂ CH ₃	

238
233

Bsp.-Nr.	A ²	R ⁵	Physikal. Daten
(VI-21)	CH ₂ CH ₂	SO ₂ CH ₃	
(VI-22)	CH ₂		
(VI-23)	CH ₂ CH ₂		
(VI-24)	CH ₂		
(VI-25)	CH ₂ CH ₂		

239
234

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

5 Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

~10

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

15

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

20

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

25

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

In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 12, 13, 18 und 24 starke Wirkung gegen Unkräuter.

240
235

Beispiel B

Post-emergence-Test

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

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

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

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

Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

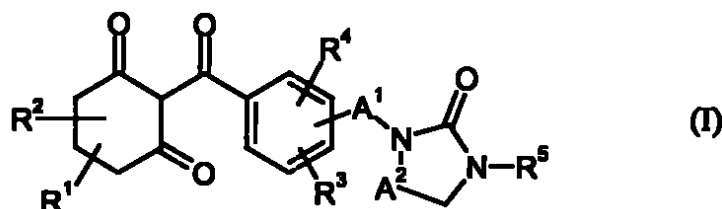
100 % = totale Vernichtung

25

In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18 und 24 starke Wirkung gegen Unkräuter.

Patentansprüche

1. Substituierte Benzoylcyclohexandione der allgemeinen Formel (I),



in welcher

A¹ für eine Einfachbindung oder für Alkandiyl (Alkylen) mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht,

A² für Alkandiyl (Alkylen) mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht,

R¹ für Wasserstoff, für Phenyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkylthio oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,

R² für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, oder zusammen mit R¹ für Alkandiyl (Alkylen) mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen steht, oder - für den Fall, dass R¹ und R² an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind - zusammen mit R¹ und dem Kohlenstoffatom, an das R¹ und R² gebunden sind, für eine Carbonyl-Gruppierung (C=O) steht,

R³ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylsulfonylamino oder Dialkylaminosulfonyl mit

jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkylamino, Cycloalkylsulfonyl, Cycloalkylsulfonylamino oder Cycloalkylaminosulfonyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

5

R⁴ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht, und

10

R⁵ für Wasserstoff, für Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Amino, Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylsulfonyl oder Alkylsulfonylamino mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils bis zu 5 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für Cycloalkenyl mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, Pyridinyl oder Pyrimidinyl steht,

15

20

25

einschließlich aller möglichen tautomeren Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und die möglichen Salze bzw. Metallkomplexe der Verbindungen der allgemeinen Formel (I),

30

ausgenommen die Verbindung 1-[2,6-Dichlor-3-[(2-hydroxy-6-oxo-cyclohexen-1-yl)-carbonyl]-benzyl]-3-methyl-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

5

A¹ für eine Einfachbindung, für Methylen, Ethan-1,1-diyl (Ethyliden), Ethan-1,2-diyl (Dimethylen), Propan-1,1-diyl, Propan-1,2-diyl oder Propan-1,3-diyl steht,

10

A² für Methylen, Ethan-1,1-diyl (Ethyliden), Ethan-1,2-diyl (Dimethylen), Propan-1,1-diyl, Propan-1,2-diyl oder Propan-1,3-diyl steht,

15

R¹ für Wasserstoff, für Phenyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl steht,

20

R² für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, oder zusammen mit R¹ für Methylen, Ethan-1,1-diyl, Ethan-1,2-diyl (Dimethylen), Propan-1,1-diyl, Propan-1,2-diyl oder Propan-1,3-diyl, oder - für den Fall, dass R¹ und R² an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind - zusammen mit R¹ und dem Kohlenstoffatom, an das R¹ und R² gebunden sind, für eine Carbonyl-Gruppierung (C=O) steht,

25

30

R³ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-

5

Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylsulfonyl, Cyclobutylsulfonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclohexylsulfonyl, Cyclopropylsulfonylamino, Cyclobutylsulfonylamino, Cyclopentylsulfonylamino, Cyclohexylsulfonylamino, Cyclopropylaminosulfonyl, Cyclobutylaminosulfonyl, Cyclopentylaminosulfonyl oder Cyclohexylaminosulfonyl steht,

10

15

R⁴ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Iod, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl steht, und

20

25

R⁵ für Wasserstoff, für Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Amino, Cyano, Fluor und/oder Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, , Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl oder Methylsulfonylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor,

30

245
240

5

Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, für Cyclohexenyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Benzyl, Pyridinyl oder Pyrimidinyl steht.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

10

A¹ für eine Einfachbindung, für Methylen, Ethan-1,2-diyl (Dimethylen) oder Propan-1,3-diyl steht,

A² für Methylen, Ethan-1,2-diyl (Dimethylen) oder Propan-1,3-diyl steht,

15

R¹ für Wasserstoff, Phenyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, Ethylthio, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl steht,

20

R² für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methylthio, Ethylthio, oder zusammen mit R¹ für Methylen, Ethan-1,2-diyl (Dimethylen) oder Propan-1,3-diyl (Trimethylen), oder - für den Fall, dass R¹ und R² an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind - zusammen mit R¹ und dem Kohlenstoffatom, an das R¹ und R² gebunden sind, für eine Carbonyl-Gruppierung (C=O) steht,

25

R³ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, für Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino oder Dimethylaminosulfonyl steht,

30

241
241

R⁴ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, für Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino oder Dimethylaminosulfonyl steht, und

R⁵ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Propinyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Phenyl oder Benzyl steht.

4. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

A¹ für Methylen oder Ethan-1,2-diyl (Dimethylen) steht,

A² für Methylen oder Ethan-1,2-diyl (Dimethylen) steht,

R¹ für Wasserstoff, Phenyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio oder Ethylthio steht,

R² für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methylthio, oder zusammen mit R¹ für Ethan-1,2-diyl oder Propan-1,3-diyl, oder - für den Fall, dass R¹ und R² an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind - zusammen mit R¹ und dem Kohlenstoffatom, an das R¹ und R² gebunden sind, für eine Carbonyl-Gruppierung (C=O) steht,

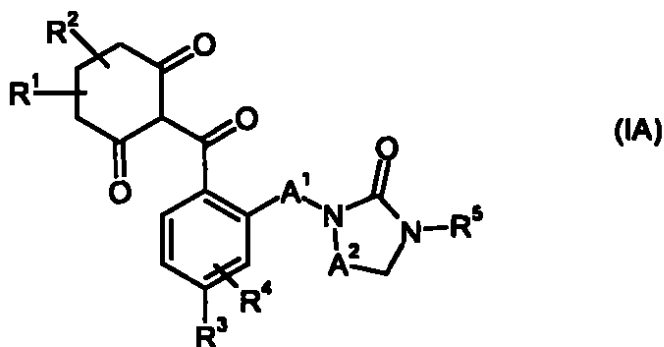
R³ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Ethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Ethoxy, Methylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlordifluormethylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Trifluor-

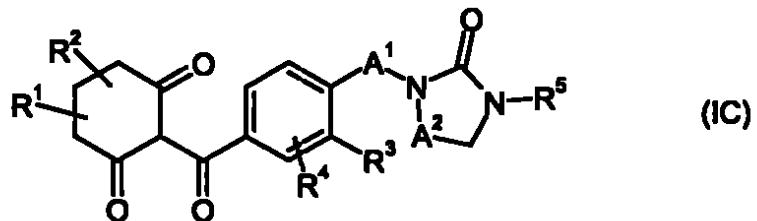
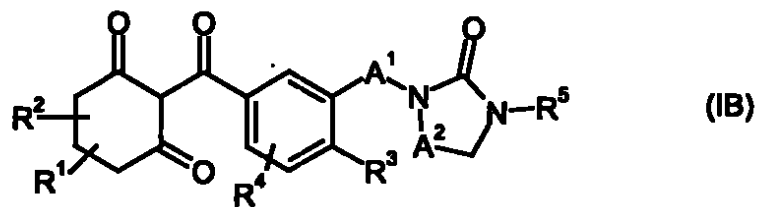
methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Dimethylamino oder Dimethylaminosulfonyl steht,

R^4 für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Ethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Ethoxy, Methylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlordifluormethylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Trifluormethylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Dimethylamino oder Dimethylaminosulfonyl steht, und

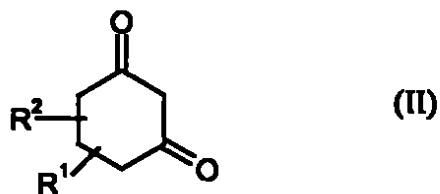
R^5 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht.

5. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C₁-C₄-Alkyl-ammonium-, Di-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tetra-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-sulfonium-, C₅- oder C₆-Cycloalkyl-ammonium- oder Di-(C₁-C₂-alkyl)-benzyl-ammonium-Salze oder als Komplexverbindungen mit Metallen vorliegen.
6. Verbindungen gemäß Anspruch 4, gekennzeichnet durch die folgenden allgemeinen Formeln (IA), (IB) oder (IC)





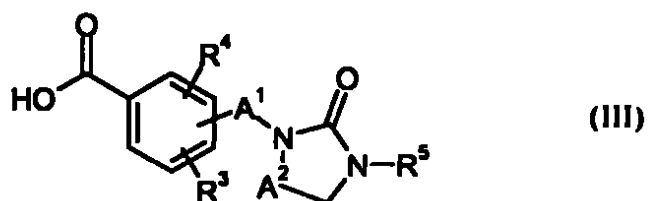
7. Verfahren zum Herstellen von substituierten Benzoylcyclohexandionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man 1,3-Cyclohexandion oder dessen Derivate der allgemeinen Formel (II),



in welcher

R^1 und R^2 die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben,

mit substituierten Benzoesäuren der allgemeinen Formel (III),



in welcher

249
244

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

5

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

10

8. Verwendung zumindest einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zum Bekämpfen von unerwünschten Pflanzen.

9. Verfahren zum Bekämpfen von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, dass man zumindest eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 auf unerwünschte Pflanzen und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.

15

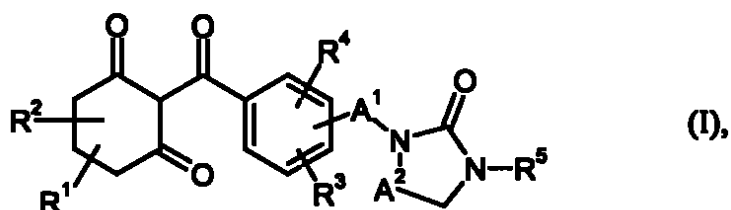
10. Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 und üblichen Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln.

Substituierte Benzoylcyclohexandione

Zusammenfassung

5

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



10

in welcher

A¹ für eine Einfachbindung oder für Alkandiyl (Alkylen) mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht,

15

A² für Alkandiyl (Alkylen) mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht, und

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben,

20

sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

25
246

PRIORIDAD

Le A 34 216

MEMORIA DESCRIPTIVA

S o b r e :

BENZOILCICLOHEXANODIONAS SUBSTITUIDAS.

Solicitante.- BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana.

Residencia.- D-51368, Leverkusen, Alemania.

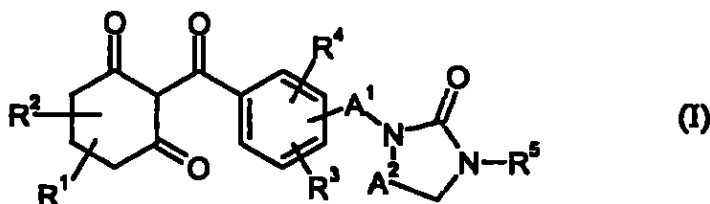
BENZOILCICLOHEXANODIONAS SUSTITUIDAS.

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

Se sabe ya que determinadas benzoilciclohexanodionas sustituidas presentan propiedades herbicidas (véanse las EP-A-090262, EP-A-135191, EP-A-186118, EP-A-186119, EP-A-186120, EP-A-319075, DE-A-199 21 732, WO-A-96/26200, WO-A-97/46530, WO-A-99/07688). El efecto de estos compuestos sin embargo no es satisfactorio desde todos los puntos de vista.

Otras benzoilciclohexanodionas sustituidas constituyen el objeto de una solicitud de patente anterior, pero sin embargo no publicada previamente (véase la DE-A 19 921 732).

Se han encontrado ahora las nuevas benzoilciclohexanodionas sustituidas de la fórmula general (I),



en la que

- A^1 significa un enlace sencillo o significa alcanodiilo (alquileo) con 1 a 3 átomos de carbono,
- A^2 significa alcanodiilo (alquileo) con 1 a 3 átomos de carbono,
- R^1 significa hidrógeno, significa fenilo o significa alquilo, alquiltio o alcóxicarbonilo respectivamente con 1 a 4 átomos de carbono en los grupos alquilo, sustituidos respectivamente en caso dado por halógeno,
- R^2 significa hidrógeno o significa alquilo o alquiltio respectivamente con 1 a 4

253
248

átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por halógeno, o junto con R^1 significa alcanodiilo (alquileo) con hasta 4 átomos de carbono, o —en el caso en que R^1 y R^2 estén enlazados sobre el mismo átomo de carbono— significa junto con R^1 y con el átomo de carbono, con el que están enlazados R^1 y R^2 , un agrupamiento carbonilo ($C=O$),

R^3 significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, significa alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino, alquilsulfonilamino o dialquilaminosulfonilo respectivamente con 1 a 4 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por halógeno, o significa cicloalquilamino, cicloalquilsulfonilo, cicloalquilsulfonilamino o cicloalquilaminosulfonilo respectivamente con 3 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

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

R^5 significa hidrógeno, significa amino, significa alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquilsulfonilo o alquilsulfonilamino respectivamente con 1 a 5 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por amino, por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alquenilo o alquinilo respectivamente con hasta 5 átomos de carbono substituidos respectivamente en caso dado por halógeno, significa cicloalquilo o cicloalquilalquilo respectivamente con 3 a 6 átomos

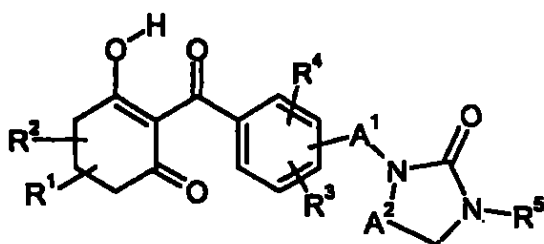
de carbono en los grupos cicloalquilo y, en caso dado, 1 a 3 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, significa cicloalquenilo con 5 o 6 átomos de carbono, o significa fenilo, fenil-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, piridinilo o pirimidinilo substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por carboxi, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

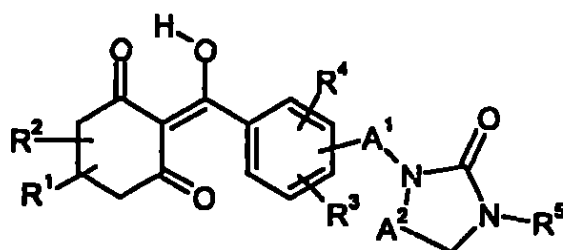
quedando excluido, sin embargo, el compuesto constituido por la 1-[2,6-dicloro-3 [(2-hidroxi-6-oxo-ciclohexen-1-il)-carbonil]-bencil]-3-metil-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona (véase la DE-A 19 921 732, tabla 2, ejemplo ID-1).

El objeto de la invención son también todas las formas tautómeras posibles de los compuestos de la fórmula general (I) y las posibles sales o bien complejos metálicos de los compuestos de la fórmula general (I).

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

Además de los compuestos de la fórmula general (I) —anterior— pueden presentarse también las correspondientes formas tautómeras —representadas de manera ejemplificativa a continuación—.





Los significados preferentes de los restos/substituyentes indicados en las fórmulas mostradas anteriormente, se definen a continuación.

Preferentemente,

A^1 significa un enlace sencillo, significa metileno, etano-1,1-diilo (etilideno), etano-1,2-diilo (dimetileno), propano-1,1-diilo, propano-1,2-diilo o propano-1,3-diilo.

Preferentemente,

A^2 significa metileno, etano-1,1-diilo (etilideno), etano-1,2-diilo (dimetileno), propano-1,1-diilo, propano-1,2-diilo o propano-1,3-diilo.

Preferentemente,

R^1 significa hidrógeno, significa fenilo o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, n- o i-propoxycarbonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor y/o por cloro.

Preferentemente,

R^2 significa hidrógeno o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio substituidos respectivamente en caso dado por flúor y/o por cloro, o junto con R^1 significa metileno, etano-1,1-diilo, etano-1,2-diilo (dimetileno), propano-1,1-diilo, propano-1,2-diilo o propano-1,3-diilo, o —en el caso en que R^1 y R^2 estén enlazados sobre el mismo átomo de carbono

251

significa -junto con R^1 y con el átomo de carbono, con el que están enlazados R^1 y R^2 , un agrupamiento carbonilo ($C=O$).

Preferentemente,

R^3 significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro, bromo, yodo, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor y/o por cloro, significa metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, dimetilamino, dietilamino, metilsulfonilamino, etilsulfonilamino, n- o i-propilsulfonilamino, dimetilaminosulfonilo o dietilaminosulfonilo, o significa ciclopropilamino, ciclobutilamino, ciclopentilamino, ciclohexilamino, ciclopropilsulfonilo, ciclobutilsulfonilo, ciclopentilsulfonilo, ciclohexilsulfonilo, ciclopropilsulfonilamino, ciclobutilsulfonilamino, ciclopentilsulfonilamino, ciclohexilsulfonilamino, ciclopropilaminosulfonilo, ciclobutilaminosulfonilo, ciclopentilaminosulfonilo o ciclohexilaminosulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro o por metilo.

Preferentemente,

R^4 significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro, bromo, yodo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor y/o por cloro, significa metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, dimetilamino, dietilamino, dimetilaminosulfonilo o dietilaminosulfonilo.

Preferentemente,

257
252

R⁵ significa hidrógeno, significa amino, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino, dietilamino, dipropilamino, metilsulfonilo, etilsulfonilo o metilsulfonilamino substituidos respectivamente en caso dado por amino, por ciano, por flúor y/o por cloro, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propinilo o butinilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro y/o por bromo, significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropilmetilo, ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo o ciclohexilmetilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por metilo o por etilo, significa ciclohexenilo o significa fenilo, bencilo, piridinilo o pirimidinilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por trifluórmtilo, por metoxi, por difluórmtilo o por trifluórmtilo.

De forma especialmente preferente,

A¹ significa un enlace sencillo, significa metileno, etano-1,2-diilo (dimetileno) o propano-1,3-diilo.

De forma especialmente preferente,

A² significa metileno, etano-1,2-diilo (dimetileno) o propano-1,3-diilo.

De forma especialmente preferente,

R¹ significa hidrógeno, fenilo, metilo, etilo, n- o i-propilo, metiltio, etiltio, metoxicarbonilo o etoxicarbonilo.

De forma especialmente preferente,

R² significa hidrógeno, metilo, etilo, metiltio, etiltio o junto con **R¹** significa metileno, etano-1,2-diilo (dimetileno) o propano-1,3-diilo (trimetileno), o -en el caso en que **R¹** y **R²** estén enlazados sobre el mismo átomo de carbono-

253

significa junto con R^1 y con el átomo de carbono, con el que están enlazados R^1 y R^2 , un agrupamiento carbonilo ($C=O$).

De forma especialmente preferente,

R^3 significa hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, yodo, significa metilo, etilo, metoxi, etoxi, metiltio, etiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor y/o por cloro, significa metilamino, etilamino, dimetilamino o dimetilaminosulfonilo.

De forma especialmente preferente,

R^4 significa hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, yodo, significa metilo, etilo, metoxi, etoxi, metiltio, etiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor y/o por cloro, significa metilamino, etilamino, dimetilamino o dimetilaminosulfonilo.

De forma especialmente preferente,

R^5 significa hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, propenilo, propinilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropilmetilo, ciclopentilmetilo, ciclohexilmetilo, fenilo o bencilo.

De forma muy especialmente preferente,

A^1 significa metileno o etano-1,2-diilo (dimetileno).

De forma muy especialmente preferente,

A^2 significa metileno o etano-1,2-diilo (dimetileno).

De forma muy especialmente preferente,

R^1 significa hidrógeno, fenilo, metilo, etilo, n- o i-propilo, metiltio o etiltio.

De forma muy especialmente preferente,

R^2 significa hidrógeno, metilo, etilo, metiltio, o junto con R^1 significa etano-1,2-

254

diilo o propano-1,3-diilo, o -en el caso en que R^1 y R^2 estén enlazados en el mismo átomo de carbono- significa junto con R^1 y con el átomo de carbono, con el que están enlazados R^1 y R^2 , un agrupamiento carbonilo ($C=O$).

De forma muy especialmente preferente,

R^3 significa hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, difluórmétilo, trifluórmétilo, diclorometilo, triclorometilo, clorodifluórmétilo, etilo, metoxi, difluórmétoxi, trifluórmétoxi, clorodifluórmétoxi, etoxi, metiltio, difluórmétiltio, trifluórmétiltio, clorodifluórmétiltio, etiltio, metilsulfinilo, trifluórmétilsulfinilo, etilsulfinilo, metilsulfonilo, trifluórmétilsulfonilo, etilsulfonilo, dimetilamino o dimetilaminosulfonilo.

De forma muy especialmente preferente,

R^4 significa hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, difluórmétilo, trifluórmétilo, diclorometilo, triclorometilo, clorodifluórmétilo, etilo, metoxi, difluórmétoxi, trifluórmétoxi, clorodifluórmétoxi, etoxi, metiltio, difluórmétiltio, trifluórmétiltio, clorodifluórmétiltio, etiltio, metilsulfinilo, trifluórmétilsulfinilo, etilsulfinilo, metilsulfonilo, trifluórmétilsulfonilo, etilsulfonilo, dimetilamino o dimetilaminosulfonilo.

De forma especialmente preferente,

R^5 significa hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

El objeto de la invención son preferentemente también las sales de sodio, de potasio, de magnesio, de calcio, de amonio, de alquil-amonio con 1 a 4 átomos de carbono, de di-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amonio, de tri-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amonio, de tetra-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amonio, de tri-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-sulfonio, de cicloalquil-amonio con 5 o 6 átomos de carbono y de di-(alquilo con 1 a 2 átomos de carbono)-

255

bencilamónio, de los compuestos de la fórmula (I), en la que A^1 , A^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 tienen los significados anteriormente indicados, o también compuestos complejos (compuestos de coordinación) de estos compuestos con metales tales como cobre, hierro, cobalto, níquel.

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

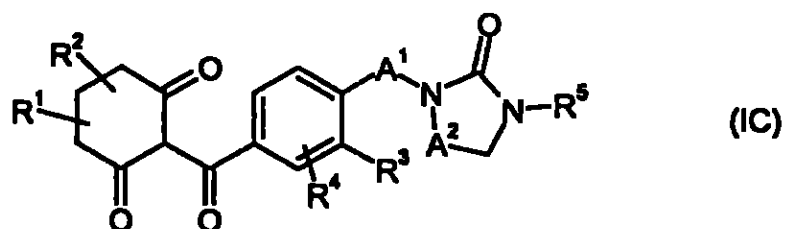
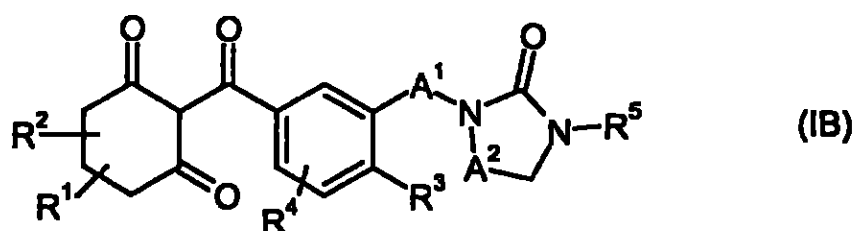
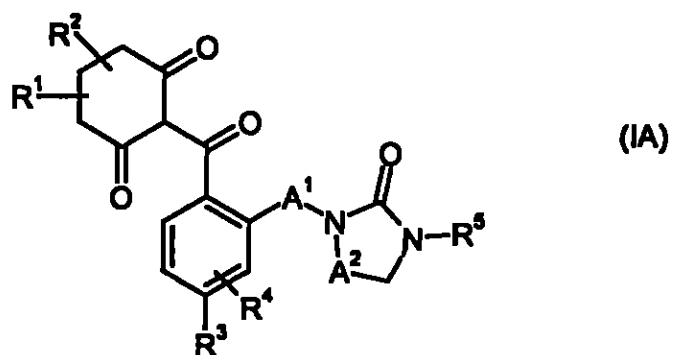
Según la invención son especialmente preferentes aquellos compuestos de la fórmula (I), en la que se presenta una combinación de los significados indicados anteriormente de manera especialmente preferente.

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

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

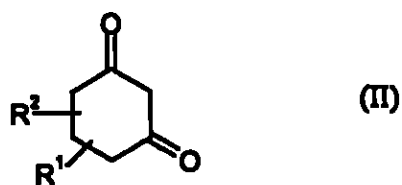
Los compuestos de las fórmulas generales siguientes (IA), (IB) y (IC) —en las que A^1 , A^2 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 tienen el significado indicado anteriormente como muy especialmente preferente— se señalarán especialmente según la invención:

261
256



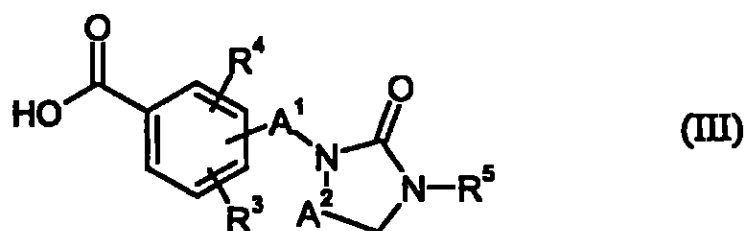
Las nuevas benzoilciclohexanodionas substituidas de la fórmula general (I) se caracterizan por una actividad herbicida potente y selectiva.

Se obtienen las nuevas benzoilciclohexanodionas substituidas de la fórmula general (I), si se hace reaccionar la 1,3-ciclohexanodiona o sus derivados de la fórmula general (II),



en la que

R^1 y R^2 tienen el significado anteriormente indicado,
con ácidos benzoicos substituidos de la fórmula general (III)



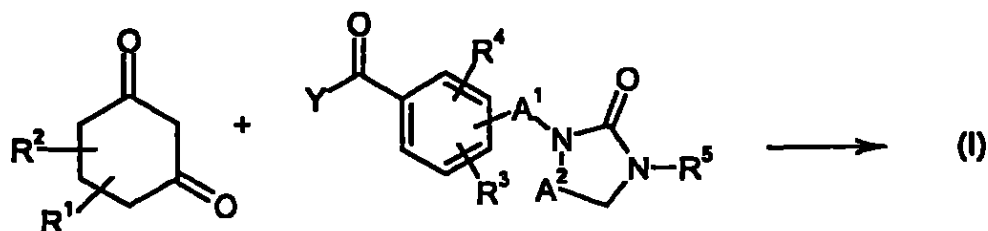
en la que

A^1 , A^2 , R^3 , R^4 y R^5 tienen el significado anteriormente indicado,
en presencia de un agente deshidratante, en caso dado en presencia de uno o varios
agentes auxiliares de la reacción y, en caso dado, en presencia de un diluyente.

Los compuestos de la fórmula general (I) pueden sintetizarse en principio
también tal como se ha indicado esquemáticamente a continuación:

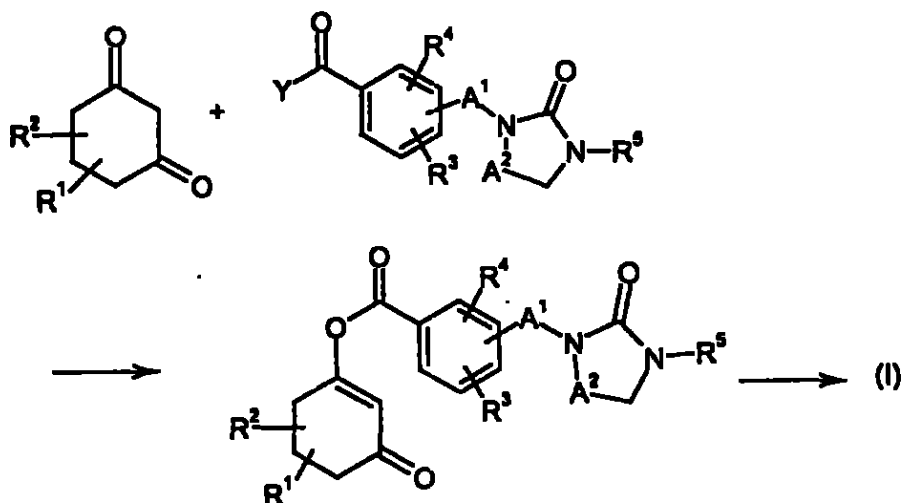
Reacción de la 1,3-ciclohexanodiona o sus derivados de la fórmula general (II)
-anterior- con derivados reactivos de ácidos benzoicos substituidos de la fórmula
general (III) -anterior- especialmente con cloruros de carbonilo correspondientes,
anhidridos de ácidos carboxílicos, cianuros de ácidos carboxílicos, imidazolidas de
ácidos carboxílicos, triazolidas de ácidos carboxílicos, carboxilatos de metilo o de
etilo -en caso dado en presencia de agentes auxiliares de la reacción tales como por

ejemplo trietilamina (y en caso dado además cloruro de cinc), y en caso dado en presencia de un diluyente, tal como por ejemplo cloruro de metileno:



(Y por ejemplo CN, Cl, imidazolilo, triazolilo, metoxi, etoxi).

En las reacciones esquematizadas anteriormente para la obtención de los compuestos de la fórmula general (I) se produce, en general, además de la C-benzoilación deseada sobre la ciclohexanodiona, también una O-benzoilación- véase el esquema de fórmulas siguiente (véase Synthesis 1978, 925-927; Tetrahedron Lett. 37 (1996), 1007-1009, WO-A-91/05469). Los O-benzoil-compuestos formados en este caso, se isomerizan sin embargo, bajo las condiciones de la reacción del procedimiento según la invención, para dar los C-benzoil-compuestos correspondientes de la fórmula (I).



Si se emplean, por ejemplo, la 1,3-ciclohexanodiona y el ácido 3-flúor-5-[(3-metil-2-oxo-imidazolidin-1-il)-metil]-benzoico como productos de partida, podrá esquematizarse el desarrollo de la reacción en el caso del procedimiento según la invención por medio del esquema de fórmulas siguiente:

Las ciclohexanodionas a ser empleadas como productos de partida en el procedimiento según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula general (I), están definidas en general por medio de la fórmula (II). En la fórmula general (II), R^1 y R^2 tienen preferentemente o bien especialmente aquellos significados que ya han sido citados anteriormente de manera preferente o bien de manera especialmente preferente para R^1 y R^2 en relación con la descripción de los compuestos según la invención de la fórmula general (I).

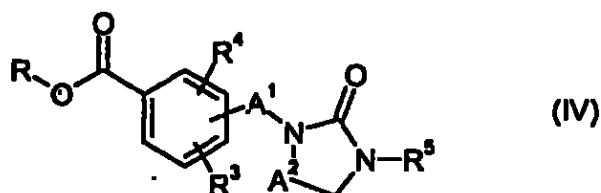
Los productos de partida de la fórmula general (II) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos.

Los ácidos benzoicos substituidos a ser empleados además como productos de partida en el procedimiento según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula general (I), están definidos en general por medio de la fórmula (III). En la fórmula general (III), A^1 , A^2 , R^3 , R^4 y R^5 tienen preferentemente aquellos significados que ya han sido citados anteriormente de manera preferente, de manera especialmente preferente o de manera muy especialmente preferente para A^1 , A^2 , R^3 , R^4 y R^5 en relación con la descripción de los compuestos según la invención de la fórmula general (I).

Los productos de partida de la fórmula general (III) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véanse las US-A 3 833 586, WO-A-94/22826, WO-A-95/34540).

Se obtienen los ácidos benzoicos substituidos de la fórmula general (III) si se hacen reaccionar los correspondientes ésteres del ácido benzoico substituidos de la

fórmula general (IV)



en la que

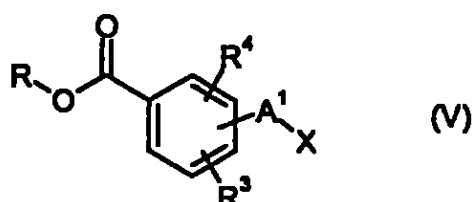
A^1 , A^2 , R^3 , R^4 y R^5 tienen el significado anteriormente indicado y

R significa alquilo (especialmente metilo o etilo),

con agua, en caso dado en presencia de un agente auxiliar de la hidrólisis, tal como por ejemplo hidróxido de sodio y, en caso dado, en presencia de un disolvente orgánico, tal como por ejemplo 1,4-dioxano, a temperaturas comprendidas entre 10°C y 100°C (véanse los ejemplos de obtención).

Los ésteres del ácido benzoico substituidos, necesarios como productos de partida, de la fórmula general (IV) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véanse las US-A 3 833 586, WO-A-94/22826, WO-A-95/34540).

Se obtienen los ésteres del ácido benzoico substituidos de la fórmula general (IV), si se hacen reaccionar ésteres de los ácidos halógenoalquilbenzoicos correspondientes de la fórmula (V)



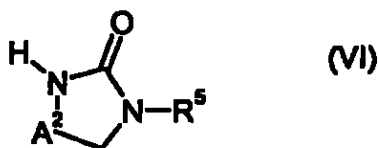
en la que

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

X significa halógeno (especialmente flúor, cloro o bromo) o alquilsulfoniloxi

266
261

(especialmente metilsulfoniloxi o etilsulfoniloxi),
con 1,3-diaza-2-oxo-cicloalcanos de la fórmula general (VI)



en la que

A^2 y R^5 tienen el significado anteriormente indicado,

en caso dado en presencia de un aceptor de ácido, tal como por ejemplo carbonato de potasio o carbonato de sodio, en caso dado en presencia de otro agente auxiliar de la reacción, tal como por ejemplo yoduro de potasio o yoduro de sodio, en presencia de un diluyente, tal como por ejemplo acetona, acetonitrilo o N,N-dimetil-formamida, a temperaturas comprendidas entre 10°C y 120°C (véanse los ejemplos de obtención).

El procedimiento según la invención para la obtención de las nuevas benzoilciclohexanodionas substituidas de la fórmula general (I) se lleva a cabo mediante el empleo de un agente auxiliar de la deshidratación. En este caso entran en consideración los productos químicos usuales, adecuados para el enlazado del agua.

Como ejemplos a este respecto se citarán dicitohexilcarbodiimida y carbonil-bis-imidazol.

A modo de agente deshidratante adecuado de una manera especialmente buena puede citarse la dicitohexilcarbodiimida.

El procedimiento según la invención para la obtención de las nuevas benzoilciclohexanodionas substituidas de la fórmula general (I) se lleva a cabo en caso dado con empleo de un agente auxiliar de la reacción.

Como ejemplos a este respecto pueden citarse cianuro de sodio, cianuro de potasio, cianhidrincetona, 2-ciano-(trimetilsililoxi)-propano, cianuro de trimetilsililo

267
262

y 1,2,4-triazol.

Como otro agente auxiliar de la reacción adecuado de manera especialmente buena puede citarse el cianuro de trimetilsililo.

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

Como diluyentes para la realización del procedimiento según la invención entran en consideración ante todo disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen, especialmente, hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, en caso dado halogenados, tales como, por ejemplo, bencina, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno, éter de petróleo, hexano, ciclohexano, diclorometano, cloroformo, tetraclorometano o 1,2-dicloro-etano; éteres, tales como dietiléter, diisopropiléter, dioxano, tetrahidrofurano, etilenglicoldimetil- o -dietiléter; cetonas, tales como acetona, butanona o metil-isobutil-cetona; nitrilos, tales como acetonitrilo, propionitrilo o butironitrilo; amidas, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metil-formanilida, N-metil-pirrolidona o hexametilfósforotriamida; ésteres tales como acetato de metilo o acetato de etilo,

268
263

sulfóxidos, tal como dimetilsulfóxido.

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento según la invención pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 0°C y 150°C, preferentemente entre 10°C y 120°C.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo en general bajo presión normal. No obstante es posible también llevar a cabo el procedimiento según la invención bajo presión mas elevada o a presión mas reducida -en general comprendida entre 0,1 bar y 10 bares-.

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

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

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

Malas hierbas dicotiledóneas de las clases: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum,

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

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

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

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

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

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

trazados ornamentales y deportivos y en superficies de prados y para combatir las hierbas malas en forma selectiva en los cultivos mono-anuales.

Los compuestos según la invención de la fórmula (I) muestran una potente actividad herbicida y un amplio espectro de actividad sobre el terreno y sobre las partes aéreas de las plantas. Son adecuados en cierta medida también para combatir de manera selectiva las malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas en cultivos monocotiledóneos y dicotiledóneos, tanto en el procedimiento de pre-brote como en el procedimiento de post-brote.

Los productos activos según la invención pueden emplearse también en determinadas concentraciones o bien con determinadas cantidades de aplicación para la lucha contra las plagas animales y contra las enfermedades de las plantas fúngicas y bacterianas. Pueden emplearse también, en caso dado, como productos intermedios o como productos de partida para la síntesis de otros productos activos.

Según la invención pueden tratarse todas las plantas y las partes de las plantas. Por plantas se entenderán en este caso todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas (con inclusión de las plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que se pueden obtener mediante los métodos convencionales y cultivo y de optimación o por medio de métodos biotecnológicos y de ingeniería genética, con inclusión de las plantas transgénicas y con inclusión de las variedades de plantas que pueden ser protegidas o no por medio del derecho de protección de variedades vegetales. Por partes de las plantas deben entenderse todas las partes y órganos aéreos y subterráneos de las plantas, tales como brotes, hojas, flores y raíces, pudiéndose indicar de manera ejemplificativa hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos de frutos, frutos y semillas así como raíces, tubérculos y rizomas. A las partes de las plantas pertenecen también las cosechas así como material de reproducción vegetativo y generativo, por ejemplo plantones,

tubérculos, rizomas, acodos y semillas.

El tratamiento según la invención de plantas y partes de las plantas con los productos activos se lleva a cabo según los métodos de tratamientos usuales, por ejemplo mediante inmersión, pulverizado, evaporación, nebulizado, esparcido, aplicación a brocha y, en el caso del material de reproducción, especialmente en el caso de las semillas, además por recubrimiento con una o varias capas.

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

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

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

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

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

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

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

273
268

Los productos activos según la invención pueden encontrar aplicación como tales o en sus formulaciones también en mezcla con herbicidas conocidos y/o con productos que mejoren la compatibilidad para con las plantas de cultivo ("protectores") para la lucha contra las malas hierbas, siendo posibles preparados listos para su empleo o mezclas de tanque. Así pues son posibles también mezclas con agentes herbicidas que contengan uno o varios herbicidas conocidos y un protector.

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

Acetochlor, Amicarbazone, Acifluorfen(-sodio), Aclonifen, Alachlor, Alloxymid (-sodio), Ametryne, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, BAS-662H, Bflubutamid, Benazolin(-etilo), Benfuresate, Bensulfuron(-metilo), Bentazon, Benzfendizone, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop(-etilo), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac(-sodio) Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacil(-alilo), Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone(-etilo), Chlormethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron(-etilo), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinidon(-etilo) Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop(-propargilo), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron (-metilo), Cloransulam(-metilo), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop(-butilo), 2,4-D, 2,4-DB, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Dichlorprop(-P), Diclofop(-metilo), Diclosulam, Diethatyl(-etilo), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epoprodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron(-metilo), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop(-P-etilo), Fentrazamide, Flamprop(-isopropilo, -isopropilo-L, -metilo), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop(-P-butilo), Fluazolate, Flucarbazone(-sodio),

Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac(-pentilo), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen(-etilo), Flupoxam, Flupropacil, Flupyrasulfuron(-metilo, -sodio), Flurenol(-butilo), Fluridone, Fluroxypyr (-butoxipropil, -meptil), Fluroxypyr(-meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet (-metilo), Fluthiamide, Fomesafen, Foramsulfuron, Glufosinate(-amonio), Glyphosate(-isopropilamonio), Halosafen, Haloxypop(-etoxietilo, -P-metilo), Hexazinone, Imazamethabenz(-metilo), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron(-metilo, -sodio), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, Mecoprop, Mefenacet, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alfa-)Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron(-metilo), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, ácido pelargónico, Pendimethalin, Pendralin, Pentoxazone, Phenmedipham, Picolinafen, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron(-metilo), Profluazol, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Procarbazone(-sodio), Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen(-etilo), Pyrozogyl, Pyrazolate, Pyrazosulfuron(-etilo), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyridatol, Pyrifthalid, Pyriminobac(-metilo), Pyriothiobac(-sodio), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop(-P-etilo, -P-tefurilo), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron(-metilo), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxym, Terbutylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron(-metilo), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron(-metilo), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin, Trifloxysulfuron, Triflusulfuron (-metilo), Tritosulfuron.

275
270

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

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

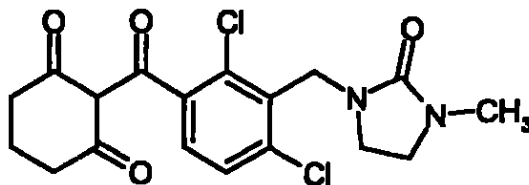
Los productos activos según la invención pueden aplicarse tanto antes como después del brote de las plantas. También pueden incorporarse, en el suelo antes de la siembra.

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

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

Ejemplos de obtención.

Ejemplo 1.



Se disponen 4,4 g (14,5 mmoles) del ácido 2,4-dicloro-3-[(3-metil-2-oxo-

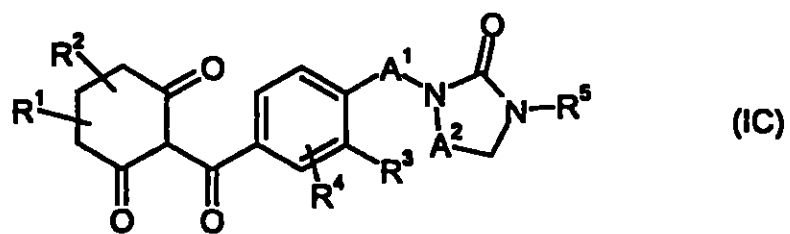
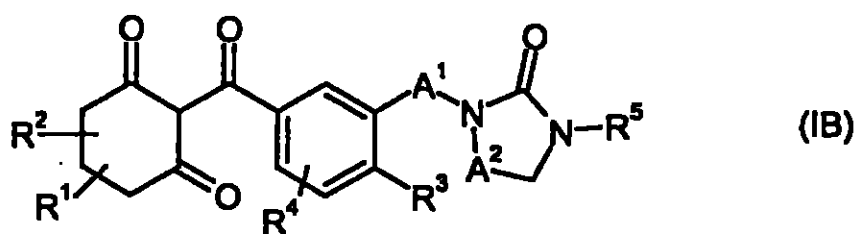
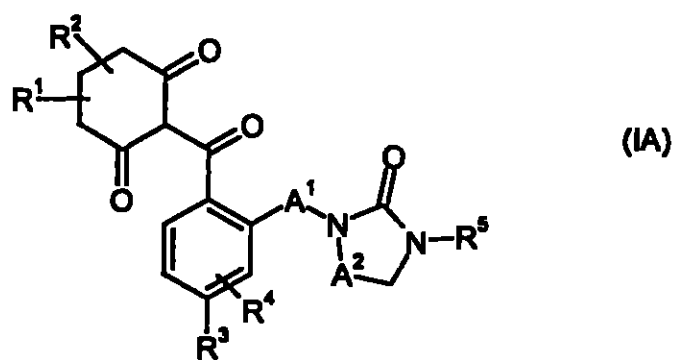
276
271

imidazolidin-1-il)-metil]-benzoico en 130 ml de acetonitrilo y se combinan, a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) y agitación, sucesivamente con 2,0 g (17,4 mmoles) de 1,3-ciclohexanodiona y 3,6 g (17,4 mmoles) de dicitclohexilcarbodiimida. La mezcla de la reacción se agita durante 30 minutos y a continuación se combina con 4,4 g (4,35 mmoles) de trietilamina y 2,6 g (29 mmoles) de cianhidrincetona. Al cabo de 15 horas de agitación se filtra, el filtrado se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua, el residuo se sacude con cloruro de metileno/ácido clorhídrico 1N, se separa la fase orgánica, se combina con 100 ml de agua, se ajusta a pH 11 con carbonato de potasio, la fase acuosa se sacude con cloruro de metileno, se separa, se combina con 100 ml de cloruro de metileno y se acidifica con ácido clorhídrico 1N. La fase orgánica se lava con agua y a continuación con solución acuosa saturada de cloruro de sodio, se seca con sulfato de sodio y se filtra. El disolvente se elimina del filtrado cuidadosamente por destilación bajo presión reducida.

Se obtienen 2,4 g (42 % de la teoría) de la 2-[2,4-dicloro-3-[(3-metil-2-oxo-imidazolidin-1-il)-metil]-benzoil]-1,3-ciclohexanodiona en forma de producto amorfo.

De manera análoga a la del ejemplo 1, así como de acuerdo con la descripción general del procedimiento de obtención según la invención, pueden prepararse por ejemplo también los compuestos de la fórmula general (I) -o bien de las fórmulas (IA), (IB) o (IC)- indicadas en la tabla 1 siguiente.

272



2278
223

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

Ej. n°	A ¹	A ²	(Posición) R ¹ (o bien R ¹ + R ²)	(Posición) R ²	R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Fórmula Datos físicos
2	CH ₃	CH ₂ CH ₃	(5) CH ₃	H	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 2,55 ^{a)}
3	CH ₃	CH ₂ CH ₃	(5) CH ₃	(5) CH ₃	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 2,79 ^{a)}
4	CH ₃	CH ₂ CH ₃	(4) CH ₃	(4) CH ₃	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 2,89 ^{a)}
5	CH ₃	CH ₂ CH ₃	(5) C ₂ H ₅ -i	H	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 3,22 ^{a)}
6	CH ₃	CH ₂ CH ₃	(5) C ₄ H ₉	H	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 3,21 ^{a)}
7	CH ₃	CH ₃	(5) CH ₃	H	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 2,43 ^{a)}

229
274

Ej n°	A ¹	A ²	(Posición) R ¹ (o bien R ¹ + R ²)	(Posición) R ³	R ³	(Posición) R ⁴	R ⁴	Fórmula Datos físicos
8	CH ₃	CH ₃	(5) CH ₃	(5) CH ₃	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 2,67 ^u
9	CH ₃	CH ₃	(4) CH ₃	(4) CH ₃	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 2,75 ^u
10	CH ₃	CH ₃	(5) C ₃ H ₇ -i	H	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 3,09 ^u
11	CH ₃	CH ₃	(5) C ₄ H ₉	H	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 3,10 ^u
12	CH ₃	CH ₃	(5) CH ₃	H	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 2,71 ^u
13	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 2,37 ^u
14	CH ₃	CH ₃	(5) CH ₃	(5) CH ₃	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 2,96 ^u
15	CH ₃	CH ₃	(4) CH ₃	(4) CH ₃	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 3,07 ^u
16	CH ₃	CH ₃	(5) C ₃ H ₇ -i	H	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 3,40 ^u
17	CH ₃	CH ₃	(5) C ₄ H ₉	H	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 3,38 ^u
18	CH ₃	CH ₃ CH ₃	H	H	Cl	(2) OCH ₃	CH ₃	(IB) logP = 2,05 ^u
19	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	(2) OCH ₃	CH ₃	(IB) logP = 2,00 ^u
20	CH ₃	CH ₃	(5,5) (CH ₂) ₃	-	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 2,83 ^u
21	CH ₃	CH ₃	(5,5) (CH ₂) ₃	-	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 3,15 ^u
22	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 1,70 ^u

280
275

Ej. n°	A ¹	A ²	(Posición) R ¹ (o bien R ¹ + R ²)	(Posición) R ²	R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Fórmula Datos físicos
23	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 1,91 ^o
24	CH ₃	CH ₃	H	H	F	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 1,96 ^o
25	CH ₃	CH ₃	H	H	CF ₃	-	C ₂ H ₅	(IA) logP = 2,68 ^o
26	CH ₃	CH ₃	(5) CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) P.f. p. 147 °C
27	CH ₃	CH ₃	(5) CH ₃	(5) CH ₃	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) P.f. 142 °C
28	CH ₃	CH ₃	(4) CH ₃	(4) CH ₃	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) P.f. 140 °C
29	CH ₃	CH ₃	(5) C ₃ H ₇ -i	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) P.f. 162 °C
30	CH ₃	CH ₃	(5) C ₆ H ₅	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) P.f. 174 °C
31	CH ₃	CH ₃	(5,5) (CH ₂) ₃	-	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) P.f. 181 °C
32	CH ₃	CH ₃	(5) CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) P.f. 40 °C

281
276

Ej. nº	A ¹	A ²	(Posición) R ¹ (o bien R ¹ + R ²)	(Posición) R ²	R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Fórmula Datos físicos
33	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	(5) CH ₃	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) P.f. 160 °C
34	CH ₃	CH ₁	(4) CH ₃	(4) CH ₃	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) P.f. 166 °C
35	CH ₂	CH ₁	(5) C ₃ H ₇ -i	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) P.f. 144 °C
36	CH ₂	CH ₁	(5) C ₆ H ₅	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) P.f. 182 °C
37	CH ₂	CH ₂	(5,5) (CH ₂) ₃	-	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) P.f. 147 °C

La determinación de los valores logP- indicados en la tabla 1 se llevó a cabo según la Directiva EEC 79/831 anexo V.A8 mediante HPLC (cromatografía líquida de alta resolución) sobre una columna de inversión de fases (C 18). Temperatura: 43°C.

- (a) Eluyentes para la determinación en el intervalo ácido: 0,1 %, acetonitrilo; gradiente lineal desde 10 % de acetonitrilo hasta 90 % de acetonitrilo - los resultados de medición correspondientes están marcados en las tabla1 con ^a).
- (b) Eluyentes para la determinación en el intervalo neutro: solución acuosa 0,01 molar de tampón de fosfato, acetonitrilo; gradiente lineal desde 10 % de acetonitrilo hasta 90 % de acetonitrilo - los resultados de medición correspondientes están marcados en la tabla 1 con ^b).

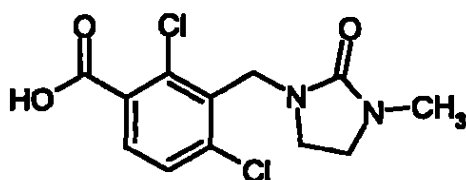
282
277

El calibrado se llevó a cabo con alcano-2-onas ramificadas (con 3 hasta 16 átomos de carbono), cuyos valores de logP son conocidos (determinación de los valores logP por medio de los tiempos de retención por medio de una interpolación lineal entre dos alcanonas sucesivas).

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

Productos de partida de la fórmula (III).

Ejemplo (III-1).



Se agita durante 15 horas a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) una mezcla constituida por 29 g (88 mmoles) del 2,4-dicloro-3-[(3-metil-2-oxoimidazolidin-1-il)-metil]-benzoato de metilo, 3,6 g (90 mmoles) de hidróxido de sodio, 50 ml de agua y 100 ml de 1,4-dioxano y a continuación se concentra por evaporación al vacío de la trompa de agua. El residuo se recoge en 100 ml de agua y se acidifica con ácido clorhídrico 2N bajo agitación. El producto cristalino formado en este caso se aísla mediante filtración por succión.

Se obtienen 25,1 g (94 % de la teoría) del ácido 2,4-dicloro-3-[(3-metil-2-oxoimidazolidin-1-il)-metil]-benzoico con un punto de fusión de 221°C.

De manera análoga a la del ejemplo (III-1) pueden prepararse por ejemplo también los compuestos de la fórmula general (III) indicados en la tabla 2 siguiente:

283
278

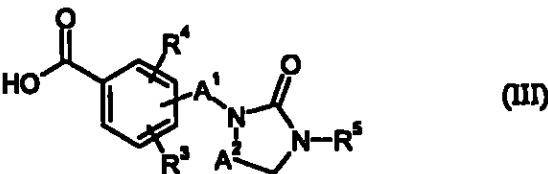
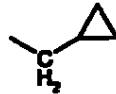
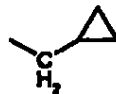
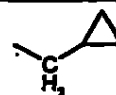


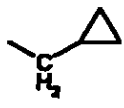
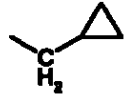
Tabla 2: Ejemplos de compuestos de la fórmula (III).

Ej. n°	(Posición) A ¹	A ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos físicos
III-2	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	C ₂ H ₅	Fp.: 228°C
III-3	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	Fp.: 223°C
III-4	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	Fp.: 214°C
III-5	(3) CH ₂	CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	CH ₃	Fp.: 184°C
III-6	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	CH ₃	Fp.: 240°C
III-7	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₃	(4) CF ₃	-	CH ₃	logP = 1,97 ^{o)}
III-8	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CF ₃	-	CH ₃	
III-9	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) F	CH ₃	logP = 1,25 ^{o)}
III-10	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	CH ₃	logP = 1,78 ^{o)}
III-11	(2) CH ₂	CH ₃	(4) CF ₃	-	C ₂ H ₅	¹ H-NMR (DMSO-D6 δ): 4,65 ppm (s, 2H)
III-12	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	i-C ₃ H ₇	Fp.: 163°C
III-13	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl		

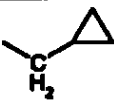
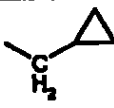
284
279

Ej. n°	(Posición) A ¹	A ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos físicos
III-14	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl		
III-15	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	i-C ₄ H ₉	
III-16	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	NH ₂	
III-17	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	i-C ₃ H ₇	Fp.: 276°C
III-18	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
III-19	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
III-20	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	i-C ₄ H ₉	
III-21	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	NH ₂	
III-22	(3) CH ₂	CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	C ₂ H ₅	
III-23	(3) CH ₂	CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	i-C ₃ H ₇	
III-24	(3) CH ₂	CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl		
III-25	(3) CH ₂	CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl		
III-26	(3) CH ₂	CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	i-C ₄ H ₉	

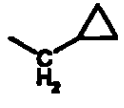
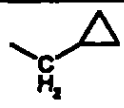
285
280

Ej. n°	(Posición) A ¹	A ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos físicos
III-27	(3) CH ₂	CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	NH ₂	
III-28	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) F	C ₂ H ₅	
III-29	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) F	i-C ₃ H ₇	
III-30	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) F		
III-31	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) F		
III-32	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) F	t-C ₄ H ₉	
III-33	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) F	NH ₂	
III-34	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) F	C ₂ H ₅	
III-35	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	i-C ₃ H ₇	Fp.: 196°C
III-36	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) Cl		
III-37	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) Cl		
III-38	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	t-C ₄ H ₉	
III-39	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	NH ₂	

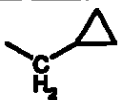
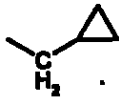
286
281

Ej. n°	(Posición) A ¹	A ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos físicos
III-40	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	
III-41	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	i-C ₃ H ₇	
III-42	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
III-43	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃		
III-44	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	t-C ₄ H ₉	
III-45	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	NH ₂	
III-46	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	Fp.: 243°C
III-47	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CF ₃	-	C ₂ H ₅	
III-48	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CF ₃	-	i-C ₃ H ₇	
III-49	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CF ₃	-		
III-50	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CF ₃	-		
III-51	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CF ₃	-	t-C ₄ H ₉	
III-52	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CF ₃	-	NH ₂	

287
282

Ej. n°	(Posición) A ¹	A ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos físicos
III-53	(2) CH ₂	CH ₃	(4) CF ₃	-	i-C ₃ H ₇	
III-54	(2) CH ₂	CH ₃	(4) CF ₃	-		
III-55	(2) CH ₂	CH ₃	(4) CF ₃	-		
III-56	(2) CH ₂	CH ₃	(4) CF ₃	-	t-C ₄ H ₉	
III-57	(2) CH ₂	CH ₃	(4) CF ₃	-	NH ₂	
III-58	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₃	(2) OCH ₃	(4) Cl	C ₂ H ₅	
III-59	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₃	(2) OCH ₃	(4) Cl	i-C ₃ H ₇	
III-60	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₃	(2) OCH ₃	(4) Cl		
III-61	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₃	(2) OCH ₃	(4) Cl		
III-62	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₃	(2) OCH ₃	(4) Cl	t-C ₄ H ₉	
III-63	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₃	(2) OCH ₃	(4) Cl	NH ₂	
III-64	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₃	(4) CN	-	CH ₃	
III-65	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₃	(4) CN	-	C ₂ H ₅	

288
283

Ej. n°	(Posición) A ¹	A ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos físicos
III-66	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-	i-C ₃ H ₇	
III-67	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-		
III-68	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-		
III-69	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-	t-C ₄ H ₉	
III-70	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-	NH ₂	
III-71	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CN	-	CH ₃	
III-72	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CN	-	C ₂ H ₅	
III-73	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CN	-	i-C ₃ H ₇	
III-74	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CN	-		
III-75	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CN	-		
III-76	(2) CH ₂	CH ₂	(4) CN	-	t-C ₄ H ₉	
III-77	(2) -	CH ₂	(4) Cl	-	CH ₃	
III-78	(2) -	CH ₂	(4) SO ₂ CH ₃	-	CH ₃	

285
284

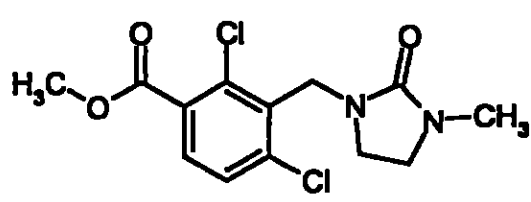
Ej. n°	(Posición) A ¹	A ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos físicos
III-79	(2) -	CH ₂ CH ₂	(4) Cl	-	CH ₃	
III-80	(2) -	CH ₂ CH ₂	(4) SO ₂ CH ₃	-	CH ₃	
III-81	(3) -	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	CH ₃	
III-82	(3) -	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	
III-83	(3) -	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	CH ₃	
III-84	(3) -	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	
III-85	(3) -	CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	CH ₃	
III-86	(3) -	CH ₂ CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	CH ₃	
III-87	(2) CH ₂ CH ₂	CH ₂	(4) Cl	-	CH ₃	
III-88	(2) CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) Cl	-	CH ₃	
III-89	(2) CH ₂ CH ₂	CH ₂	(4) CF ₃	-	CH ₃	
III-90	(2) CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CF ₃	-	CH ₃	
III-91	(2) -	CH ₂	(4) CF ₃	-	CH ₃	
III-92	(2) -	CH ₂ CH ₂	(4) CF ₃	-	CH ₃	

290
285

Ej. n°	(Posición) A ¹	A ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos físicos
III-93	(2) CH ₂ CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	CH ₃	
III-94	(2) CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	CH ₃	
III-95	(2) CH ₂ CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	
III-96	(2) CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	

Productos de partida de la fórmula (IV).

Ejemplo (IV-1).

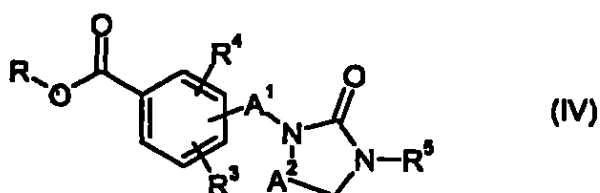


Se calienta durante 48 horas a reflujo, bajo agitación, una mezcla constituida por 20 g (0,20 moles) de 1-metil-2-oxo-imidazolidina, 30 g (0,10 moles) de 3-bromometil-2,4-dicloro-benzoato de metilo, 53 g (0,50 moles) de carbonato de potasio y 400 ml de acetonitrilo. Tras adición de 1 g de yoduro de sodio se calienta la mezcla durante otras 48 horas a reflujo y seguidamente se filtra. El disolvente se

elimina del filtrado cuidadosamente por destilación bajo presión reducida. El residuo se purifica mediante cromatografía en columna (gel de sílice, acetato de etilo).

Se obtienen 29,1 g (92 % de la teoría) del 2,4-dicloro-3-[(3-metil-2-oxoimidazolidin-1-il)-metil]-benzoato de metilo con un punto de fusión de 59°C.

De manera análoga a la del ejemplo (IV-1) pueden prepararse por ejemplo también los compuestos de la fórmula general (IV) indicados en la tabla 3 siguiente — así como por ejemplo también los ésteres de metilo de los ácidos benzoicos substituidos indicados anteriormente en la tabla 1:



293
287

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

Ej. n°	(Posición) A ¹	A ²	R	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos físicos
IV-2	(3) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl	C ₂ H ₅	logP = 2,26 ^{a)}
IV-3	(3) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	logP = 1,55 ^{a)}
IV-4	(3) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	logP = 1,55 ^{a)}
IV-5	(3) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(2) OCH ₃	(4) Cl	CH ₃	logP = 1,92 ^{a)}
IV-6	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl	CH ₃	logP = 2,07 ^{a)}
IV-7	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₃	(4) CF ₃	-	CH ₃	
IV-8	(2) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(4) CF ₃	-	CH ₃	
IV-9	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) F	CH ₃	
IV-10	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₃	(2) OCH ₃	(4) Cl	CH ₃	logP = 2,03 ^{a)}
IV-11	(2) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(4) CF ₃	-	C ₂ H ₅	logP = 2,62 ^{a)}
IV-12	(3) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl	C ₃ H _{7-n}	logP = 2,62
IV-13	(3) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl	C ₃ H _{7-i}	logP = 2,56
IV-14	(3) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	C ₃ H _{7-i}	¹ H-NMR (CD ₃ CN) δ = 1,07 (4,6H);

293
288

Ej. nº	(Posición) A ¹	A ²	R	(Posición) R ¹	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos físicos
IV-2	(3) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl	C ₂ H ₅	logP = 2,26 ^{aj}
IV-3	(3) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	logP = 1,55 ^{aj}
IV-4	(3) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	logP = 1,55 ^{aj}
IV-5	(3) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(2) OCH ₃	(4) Cl	CH ₃	logP = 1,92 ^{aj}
IV-6	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl	CH ₃	logP = 2,07 ^{aj}
IV-7	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₃	(4) CF ₃	-	CH ₃	
IV-8	(2) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(4) CF ₃	-	CH ₃	
IV-9	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) F	CH ₃	
IV-10	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₃	(2) OCH ₃	(4) Cl	CH ₃	logP = 2,03 ^{aj}
IV-11	(2) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(4) CF ₃	-	C ₂ H ₅	logP = 2,62 ^{aj}

Productos de partida de la fórmula (V).

Los ésteres de los ácidos halógenoalquilbenzoicos de la fórmula general (V) pueden prepararse de manera conocida mediante halogenación de los correspondientes ésteres de los ácidos alquilbenzoicos, por ejemplo con N-bromo-succinimida o con -cloro-succinimida.

29A
289

Ejemplos de los ésteres de los ácidos halógenoalquilbenzoicos de la fórmula (V) se han indicado en la tabla 4 siguiente.

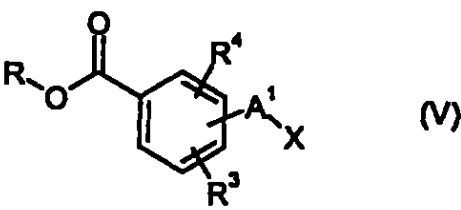


Tabla 4: Ejemplos de compuestos de la fórmula (V).

Ej. nº	(Posición) A ¹ X	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R	Datos físicos
V-1	(3) CH ₂ Br	(2) Cl	(4) Cl	CH ₃	Fp.: 61°C
V-2	(3) CH ₂ Br	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	logP = 2,33 ^{a)}
V-3	(2) CH ₂ Br	(4) NO ₂	-	C ₂ H ₅	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 4,97 ppm (s, CH ₂)
V-4	(2) CH ₂ Br	(4) CF ₃	-	CH ₃	

295
290

Ej. n°	(Posición) A ¹ X	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R	Datos físicos
V-5	(2) CH ₂ Br	(4) SO ₂ CH ₃	-	C ₂ H ₅	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 4,96 ppm (s, CH ₂)
V-6	(2) CH ₂ Br	(4) SO ₂ CH ₃	-	CH ₃	logP = 1,87 ¹⁾
V-7	(2) CH ₂ Br	(4) CF ₃		C ₂ H ₅	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 4,96 ppm (s, CH ₂)
V-8	(2) CH ₂ Br	(4) F	-	C ₂ H ₅	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 4,93 ppm (s, CH ₂)
V-9	(2) CH ₂ Br	(4) Cl	-	C ₂ H ₅	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 4,90 ppm (s, CH ₂)
V-10	(2) CH ₂ Br	(4) Br	-	C ₂ H ₅	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 4,90 ppm (s, CH ₂)
V-11	(2) CH ₂ Br	(4) OCH ₃	-	C ₂ H ₅	
V-12	(2) CH ₂ Br	(4) I	-	CH ₃	

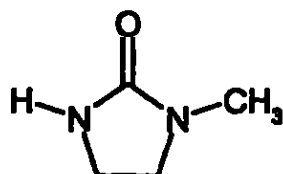
296
291

Ej. n°	(Posición) A ¹ X	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R	Datos físicos
V-13	(3) CH ₂ Br	(2) OCH ₃	(4) Cl	CH ₃	¹ H-NMR (DMSO-D ₆ , δ): 4,72 ppm (s, CH ₂)
V-14	(3) CH ₂ Br	(2) OCH ₃	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	
V-15	(3) CH ₂ Br	(2) OCH ₃	(4) CF ₃	CH ₃	
V-16	(3) CH ₂ Br	(2) OCH ₃	(4) SCH ₃	CH ₃	
V-17	(3) CH ₂ Br	(2) NO ₂	(4) CF ₃	CH ₃	
V-18	(3) CH ₂ Br	(2) NO ₂	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	
V-19	(3) CH ₂ Br	(2) NO ₂	(4) CN	CH ₃	
V-20	(2) CH ₂ Br	(4) CN	-	CH ₃	
V-21	(3) CH ₂ Br	(2) CF ₃	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	
V-22	(3) CH ₂ Br	(2) CF ₃	(4) CN	CH ₃	
V-23	(3) CH ₂ Br	(2) Cl	(4) F	CH ₃	
V-24	(3) CH ₂ Br	(2) F	(4) Cl	CH ₃	
V-25	(3) CH ₂ Br	(2) SO ₂ CH ₃	(4) Cl	CH ₃	

Ej. n°	(Posición) A ¹ X	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R	Datos físicos
V-26	(4) CH ₂ Br	(2) Cl	-	CH ₃	
V-27	(2) CH ₂ Br	(4) Cl	(3) OCH ₃	CH ₃	

Productos de partida de la fórmula (VI).

Ejemplo (VI-1).



Se añaden, gota a gota, bajo agitación, 75 g (1,0 mol) de N¹-metil-etano-1,2-diamina a una mezcla constituida por 214 g (1,0 mol) de carbonato de difenilo y 1 litro de tolueno. La mezcla se calienta a continuación durante 60 minutos a ebullición bajo reflujo y seguidamente se concentra por evaporación a 100°/30 mbars. El resto se destila a 110°C/1 mbar y el destilado (41 % de 1-metil-2-oxo-imidazolidina junto a 58,5 % de fenol) se purifica mediante cromatografía en columna (gel de sílice, acetato de etilo).

293

Se obtienen 37,3 g (37 % de la teoría) de la 1-metil-2-oxo-imidazolidina con un punto de fusión de 114°C.

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

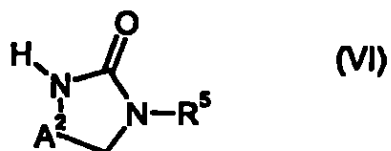
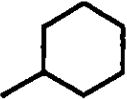
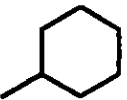
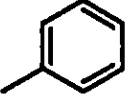
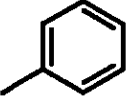
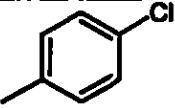
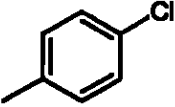


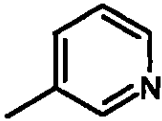
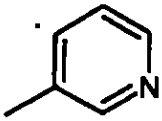
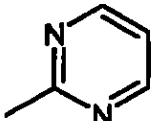
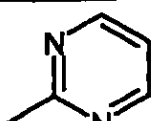
Tabla 5: Ejemplos de compuestos de la fórmula (VI).

Ej. n°	A ²	R ⁵	Datos físicos
(VI-2)	CH ₂	C ₂ H ₅	Fp.: 50°C
(VI-3)	CH ₂	i-C ₃ H ₇	Fp.: 107°C
(VI-4)	CH ₂	NH ₂	Fp.: 110°C
(VI-5)	CH ₂	n-C ₃ H ₇	aceite logP = 0,55 ⁹⁾

2795
274

Ej. n°	A ²	R ³	Datos físicos
(VI-6)	CH ₂	t-C ₄ H ₉	Fp.: 135°C
(VI-7)	CH ₂		Bp.: 92-99°C (0,1 Torr)
(VI-8)	CH ₂ CH ₂	i-C ₃ H ₇	Fp.: 160°C
(VI-9)	CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	
(VI-10)	CH ₂ CH ₂	CH ₃	Fp.: 88°C
(VI-11)	CH ₂ CH ₂		Fp.: 197°C
(VI-12)	CH ₂		Fp.: 166-168°C
(VI-13)	CH ₂ CH ₂	NH ₂	
(VI-14)	CH ₂ CH ₂		
(VI-15)	CH ₂ CH ₂	n-C ₃ H ₇	logP = 0,76 ^{a)} Fp.: 40°C
(VI-16)	CH ₂		Fp.: 163°C
(VI-17)	CH ₂ CH ₂		Fp.: 215°C
(VI-18)	CH ₂		Fp.: 178°C
(VI-19)	CH ₂ CH ₂		Fp.: 166-168°C
(VI-20)	CH ₂	SO ₂ CH ₃	Fp.: 193°C
(VI-21)	CH ₂ CH ₂	SO ₂ CH ₃	

2508
255

Ej. n°	A ²	R ³	Datos físicos
(VI-22)	CH ₂		Fp.: 158,5-160,5°C
(VI-23)	CH ₂ CH ₂		
(VI-24)	CH ₂		
(VI-25)	CH ₂ CH ₂		

Ejemplos de aplicación:

Ejemplo A.

Ensayo pre-brote.

Disolvente: 5 Partes en peso de acetona.

Emulsionante: 1 Parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

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

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

30+
296

que se aplique en 1.000 litros de agua por hectárea, respectivamente, la cantidad de producto activo deseada

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

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

100 % = destrucción total.

En este ensayo muestran, por ejemplo, los compuestos según los ejemplos de obtención 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 12, 13, 18 y 24 un potente efecto contra las malas hierbas.

Ejemplo B.

Ensayo de post-brote.

Disolvente: 5 Partes en peso de acetona.

Emulsionante: 1 Parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

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

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

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

Significan:

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

100 % = destrucción total.

202
297

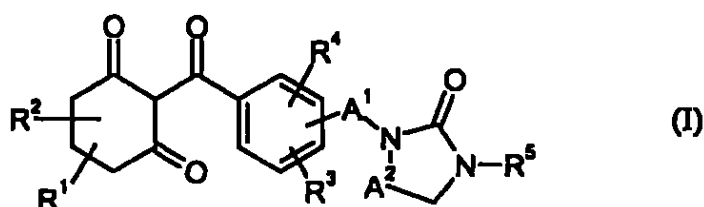
-52-

En este ensayo muestran, por ejemplo, los compuestos según los ejemplos de obtención 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18 y 24 un potente efecto contra las malas hierbas.

2507
298

REIVINDICACIONES

1.- Benzoilciclohexanodionas sustituidas de la fórmula general (I),



en la que

- A¹ significa un enlace sencillo o significa alcanodiilo (alquileo) con 1 a 3 átomos de carbono,
- A² significa alcanodiilo (alquileo) con 1 a 3 átomos de carbono,
- R¹ significa hidrógeno, significa fenilo o significa alquilo, alquiltio o alcóxicarbonilo respectivamente con 1 a 4 átomos de carbono en los grupos alquilo, sustituidos respectivamente en caso dado por halógeno,
- R² significa hidrógeno o significa alquilo o alquiltio respectivamente con 1 a 4 átomos de carbono, sustituidos respectivamente en caso dado por halógeno, o junto con R¹ significa alcanodiilo (alquileo) con hasta 4 átomos de carbono, o -en el caso en que R¹ y R² estén enlazados sobre el mismo átomo de carbono- significa junto con R¹ y con el átomo de carbono, con el que están enlazados R¹ y R², un agrupamiento carbonilo (C=O),
- R³ significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, significa alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino, alquilsulfonilamino o dialquilaminosulfonilo respectivamente con 1 a 4 átomos de carbono en los grupos alquilo, sustituidos respectivamente en caso dado por halógeno, o significa

cicloalquilamino, cicloalquilsulfonilo, cicloalquilsulfonilamino o cicloalquilaminosulfonilo respectivamente con 3 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

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

R⁵ significa hidrógeno, significa amino, significa alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquilsulfonilo o alquilsulfonilamino respectivamente con 1 a 5 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por amino, por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alquenilo o alquinilo respectivamente con hasta 5 átomos de carbono substituidos respectivamente en caso dado por halógeno, significa cicloalquilo o cicloalquilalquilo respectivamente con 3 a 6 átomos de carbono en los grupos cicloalquilo y, en caso dado, 1 a 3 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, significa cicloalquenilo con 5 o 6 átomos de carbono, o significa fenilo, fenil-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, piridinilo o pirimidinilo substituidos respectivamente en caso dado por nitro, por ciano, por carboxi, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

con inclusión de todas las formas tautómeras posibles de los compuestos de la

385
360

fórmula general (I) y de las sales o bien complejos metálicos posibles de los compuestos de la fórmula general (I),

con excepción del compuesto constituido por la 1-[2,6-dicloro-3-[(2-hidroxi-6-oxo-ciclohexen-1-il)-carbonil]-bencil]-3-metil-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona.

2.- Compuestos según la reivindicación 1, caracterizados porque

- A¹ significa un enlace sencillo, significa metileno, etano-1,1-diilo (etilideno), etano-1,2-diilo (dimetileno), propano-1,1-diilo, propano-1,2-diilo o propano-1,3-diilo,
- A² significa metileno, etano-1,1-diilo (etilideno), etano-1,2-diilo (dimetileno), propano-1,1-diilo, propano-1,2-diilo o propano-1,3-diilo,
- R¹ significa hidrógeno, significa fenilo o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n- o i-propoxicarbonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor y/o por cloro,
- R² significa hidrógeno o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio substituidos respectivamente en caso dado por flúor y/o por cloro, o junto con R¹ significa metileno, etano-1,1-diilo, etano-1,2-diilo (dimetileno), propano-1,1-diilo, propano-1,2-diilo o propano-1,3-diilo, o -en el caso en que R¹ y R² estén enlazados sobre el mismo átomo de carbono significa -junto con R¹ y con el átomo de carbono, con el que están enlazados R¹ y R², un agrupamiento carbonilo (C=O),
- R³ significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, flúor, cloro, bromo, yodo, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o i-propilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o i-propilsulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor y/o por cloro, significa metilamino,

etilamino, n- o i-propilamino, dimetilamino, dietilamino, metilsulfonilamino, etilsulfonilamino, n- o i-propilsulfonilamino, dimetilaminosulfonilo o dietilaminosulfonilo, o significa ciclopropilamino, ciclobutilamino, ciclopentilamino, ciclohexilamino, ciclopropilsulfonilo, ciclobutilsulfonilo, ciclopentilsulfonilo, ciclohexilsulfonilo, ciclopropilsulfonilamino, ciclobutilsulfonilamino, ciclopentilsulfonilamino, ciclohexilsulfonilamino, ciclopropilaminosulfonilo, ciclobutilaminosulfonilo, ciclopentilaminosulfonilo o ciclohexilaminosulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro o por metilo,

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

R⁵ significa hidrógeno, significa amino, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino, dietilamino, dipropilamino, metilsulfonilo, etilsulfonilo o metilsulfonilamino substituidos respectivamente en caso dado por amino, por ciano, por flúor y/o por cloro, por metoxi o por etoxi, significa propenilo, butenilo, propinilo o butinilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro y/o por bromo, significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropilmetilo, ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo o ciclohexilmetilo substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por flúor, por cloro, por

metilo o por etilo, significa ciclohexenilo o significa fenilo, bencilo, piridinilo o pirimidinilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por trifluórmétilo, por metoxi, por difluórmétoxi o por trifluórmétoxi.

3.- Compuestos según la reivindicación 1, caracterizados porque

- A¹ significa un enlace sencillo, significa metileno, etano-1,2-diilo (dimetileno) o propano-1,3-diilo,
- A² significa metileno, etano-1,2-diilo (dimetileno) o propano-1,3-diilo,
- R¹ significa hidrógeno, fenilo, metilo, etilo, n- o i-propilo, metiltio, etiltio, metoxicarbonilo o etoxicarbonilo,
- R² significa hidrógeno, metilo, etilo, metiltio, etiltio o junto con R¹ significa metileno, etano-1,2-diilo (dimetileno) o propano-1,3-diilo (trimetileno), o -en el caso en que R¹ y R² estén enlazados sobre el mismo átomo de carbono- significa junto con R¹ y con el átomo de carbono, con el que están enlazados R¹ y R², un agrupamiento carbonilo (C=O),
- R³ significa hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, yodo, significa metilo, etilo, metoxi, etoxi, metiltio, etiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor y/o por cloro, significa metilamino, etilamino, dimetilamino o dimetilaminosulfonilo,
- R⁴ significa hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, yodo, significa metilo, etilo, metoxi, etoxi, metiltio, etiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor y/o por cloro, significa metilamino, etilamino, dimetilamino o dimetilaminosulfonilo, y
- R⁵ significa hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, propenilo,

propinilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropilmetilo, ciclopentilmetilo, ciclohexilmetilo, fenilo o bencilo.

4.- Compuestos según la reivindicación 1, caracterizados porque

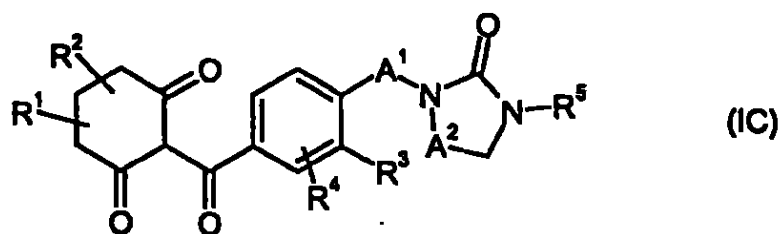
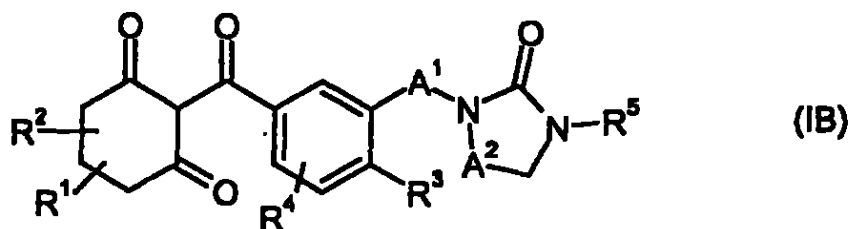
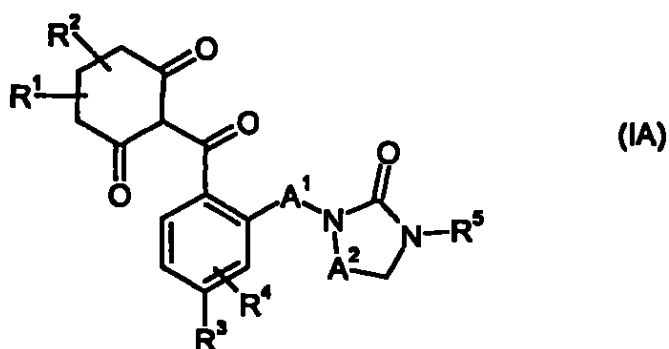
- A¹ significa metileno o etano-1,2-diilo (dimetileno),
- A² significa metileno o etano-1,2-diilo (dimetileno),
- R¹ significa hidrógeno, fenilo, metilo, etilo, n- o i-propilo, metiltio o etiltio,
- R² significa hidrógeno, metilo, etilo, metiltio, o junto con R¹ significa etano-1,2-diilo o propano-1,3-diilo, o —en el caso en que R¹ y R² estén enlazados en el mismo átomo de carbono— significa junto con R¹ y con el átomo de carbono, con el que están enlazados R¹ y R², un agrupamiento carbonilo (C=O),
- R³ significa hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, difluórmtilo, trifluórmtilo, diclorometilo, triclorometilo, clorodifluórmtilo, etilo, metoxi, difluórmtoxi, trifluórmtoxi, clorodifluórmtoxi, etoxi, metiltio, difluórmtiltio, trifluórmtiltio, clorodifluórmtiltio, etiltio, metilsulfinilo, trifluórmtilsulfinilo, etilsulfinilo, metilsulfonilo, trifluórmtilsulfonilo, etilsulfonilo, dimetilamino o dimetilaminosulfonilo,
- R⁴ significa hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, difluórmtilo, trifluórmtilo, diclorometilo, triclorometilo, clorodifluórmtilo, etilo, metoxi, difluórmtoxi, trifluórmtoxi, clorodifluórmtoxi, etoxi, metiltio, difluórmtiltio, trifluórmtiltio, clorodifluórmtiltio, etiltio, metilsulfinilo, trifluórmtilsulfinilo, etilsulfinilo, metilsulfonilo, trifluórmtilsulfonilo, etilsulfonilo, dimetilamino o dimetilaminosulfonilo, y
- R⁵ significa hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

5.- Compuestos según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque se presentan en forma de sales de sódio, de potasio, de magnesio, de calcio,

389
364

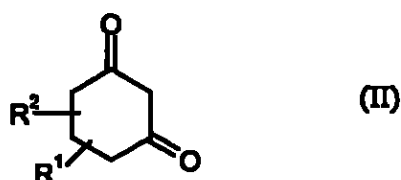
de amonio, de alquilamonio con 1 a 4 átomos de carbono, de di-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amonio de tri-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amonio, de tetra-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amonio, de tri-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-sulfonio, de cicloalquil-amonio con 5 o 6 átomos de carbono o de di-(alquilo con 1 a 2 átomos de carbono)-bencil-amonio o a modo de compuestos complejos con metales.

6.- Compuestos según la reivindicación 4, caracterizados porque siguen las fórmulas generales (IA), (IB) o (IC)



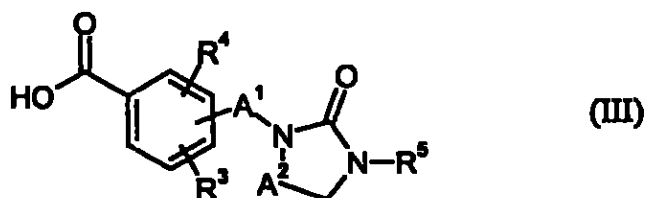
310
305

7.- Procedimiento para la obtención de benzoilciclohexanodionas substituidas según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se hace reaccionar la 1,3-ciclohexanodiona o sus derivados de la fórmula general (II),



en la que

R^1 y R^2 tienen el significado indicado en una de las reivindicaciones 1 a 4, con ácidos benzoicos substituidos de la fórmula general (III)



en la que

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

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

8.- Empleo de al menos un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 4 para la lucha contra las plantas indeseables.

9.- Procedimiento para la lucha contra las plantas indeseables, caracterizado porque se deja actuar sobre las plantas indeseables y/o sobre su medio ambiente al menos un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 4.

311
306

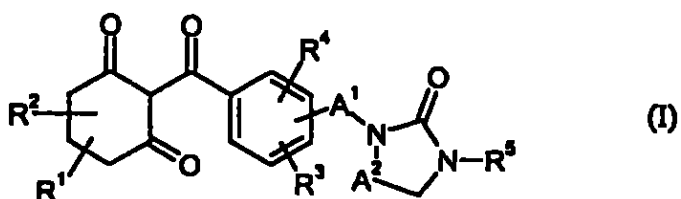
-61-

10.- Agente caracterizado porque tiene un contenido en al menos un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 4, y extendedores y/o agentes tensioactivos usuales.

312
307

RESUMEN

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



en la que

A¹ significa un enlace sencillo o significa alcanodiilo (alquilenos) con 1 a 3 átomos de carbono,

A² significa alcanodiilo (alquilenos) con 1 a 3 átomos de carbono, y

R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ tienen los significados indicados en la descripción,

así como a productos intermedios, a procedimientos para su obtención y a su empleo como herbicidas.