



00 97417

ICI
TEN
VENCION

Radicación : 00097417 00000000
Fecha (FV): 2000-12-22 16:38:42
Trámite : 002 PRIENTES 0 1 REGISTRADO 411 PRESENTADO

Folios: 107

TRAMITE 02 EVENTO 01 ACTUACION 411

DATOS DEL SOLICITANTE

EP1244634

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

Organizada bajo las leyes de Alemania

No. de Identificación

Representante Legal (Persona Jurídica)

País de Domicilio

Alemania

Departamento o Estado

Dirección

Ciudad

D 51368 Leverkusen

Teléfono

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre

EMILIO FERRERO

Dirección y Domicilio

Carrera 4 No. 72-35

Ciudad

Bogotá. Colombia.

Teléfono 3-47-36-11

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor(es)

1- Dr. Klaus-Helmut MÜLLER
3- Dr. Stefan LEHR
5- Dr. Dorothee HOISCHEN
7- Dr. Peter DAHMEN
9- Dr. Rolf PONTZEN

2- Dr. Hans-Georg SCHWARZ
4- Dr. Otto SCHALLNER
6- Dr. Mark Wilhelm DREWES
8- Dr. Dieter FEUCHT

Identificación

1- Solfer. 19, 40593 Düsseldorf
3- Ricarda-Huch-Str. 38, 40764 Langenfeld
5- Hortensienstr. 81, 40474 Düsseldorf
7- Altebrücker Str. 61, 41470 Neuss
9- Am Kloster 69, 42799 Leichlingen
Alemania. respectivamente

2- Stettiner Str. 7a, 40764 Langenfeld
4- Noldeweg 22, 40789 Monheim
6- Goethestr. 38, 40764 Langenfeld
8- Ackerweg 9, 40789 Monheim

Dirección

Ciudad

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención

BENZOILCICLOHEXANODIONAS SUBSTITUIDAS

PRIORIDAD REIVINDICADA

SI ☒ NO ☐ TIPO DE PRIORIDAD ANDINA ☐ UNIONISTA ☒

(33) País

(32) Fecha

(31) No. Solicitud

DE.
Convención de París

24 de Diciembre de 1999

19962928.4

VER FOL. 79

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

Colo: 00698-801-137-2 JJC/mrh-ID.907

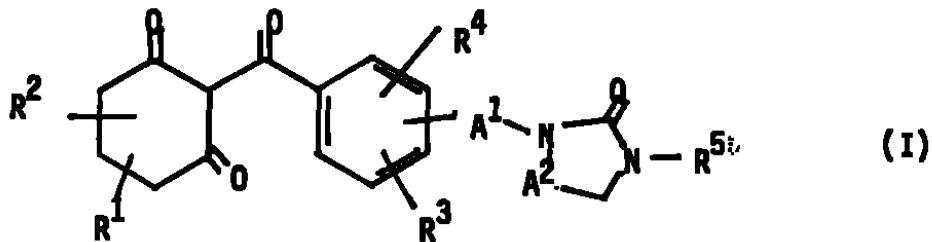
(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL

A01N 35/06, 43/50

22 DEC 2000

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

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



en la que

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

A² significa alcanodiilo (alquileno) 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

ANEXOS DE LA SOLICITUD

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

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

Recibo de la tasa respectiva por o/r de \$ 608.000, = ☒

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

Si se reivindica prioridad Andina:

Copla de la primera solicitud ☐

Traducción oficial ☐

Si se reivindica prioridad Unionista:

Copia certificada de la primera solicitud: Alemania No. 19962923.4 ☒

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

Traducción simple ☒

Capítulo descriptivo ☒

Dibujos, planos necesarios ☐

Capítulo reivindicatorio ☒

Tarjeta archivo propletarlos según formato ☒

Tarjeta archivo temático según formato ☒

Extracto para publicación según formato ☒

Arte final 12 x 12 cms Y 6x6 cms ☒

Otros Documentos ☐

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

FIRMA

Emilio Ferrero

NOMBRE EMILIO FERRERO

CC. 438.019 de Usaquén

T.P.No. 31.929

WCA

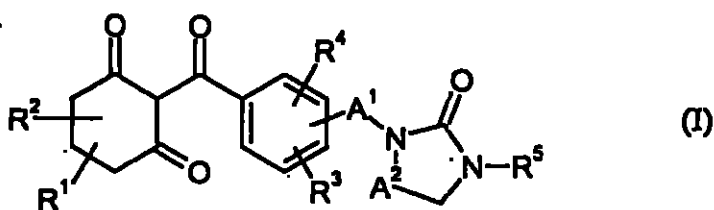
BENZOILCICLOHEXANODIONAS SUSTITUIDAS.

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

- 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,

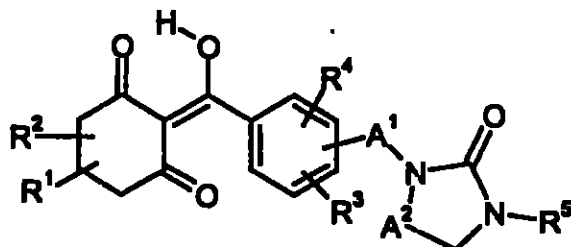
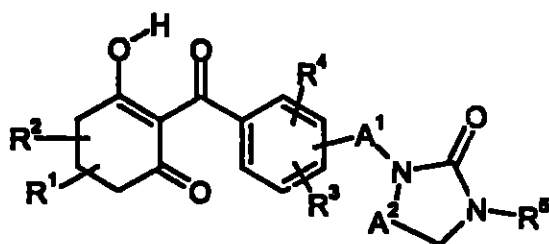
- R²** significa hidrógeno o significa alquilo o alquiltio respectivamente con 1 a 4 átomos de carbono, substituidos respectivamente en caso dado por halógeno, o junto con R¹ significa alcanodiilo (alquilenos) con hasta 4 átomos de carbono, o -en el caso en que R¹ y R² estén enlazados sobre el mismo 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, 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,
- 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, 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,

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).

Preferentemente,

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.

Preferentemente,

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.

Preferentemente,

R³ 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 difluórmtoxi o por trifluórmtoxi.

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- significa junto con R¹ y con el átomo de carbono, con el que están enlazados R¹ y R², un agrupamiento carbonilo (C=O).

De forma especialmente preferente,

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.

De forma especialmente preferente,

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.

De forma especialmente preferente,

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.

De forma muy especialmente preferente,

A¹ significa metileno o etano-1,2-diilo (dimetileno).

De forma muy especialmente preferente,

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

De forma muy especialmente preferente,

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

De forma muy especialmente preferente,

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).

De forma muy especialmente preferente,

R³ 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,

R⁴ significa hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, difluórmétilo, trifluórmétilo, diclorometilo, triclorometilo, clorodifluórmétilo, etilo, metoxi, difluórmétoxi, trifluórmétoxi, clorodifluórmétoxi, etoxi, metiltio,

difluórmethyltio, trifluórmethyltio, clorodifluórmethyltio, etiltio, metilsulfinilo, trifluórmethylsulfinilo, etilsulfinilo, metilsulfonilo, trifluórmethylsulfonilo, etilsulfonilo, dimetilamino o dimetilaminosulfonilo.

De forma especialmente preferente,

R³ 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)-bencilamonio, de los compuestos de la fórmula (I), en la que A¹, A², R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ tienen los significados anteriormente indicados, o también compuestos complejos (compuestos de coordinación) de estos compuestos con metales tales como cobre, hierro, cobalto, níquel.

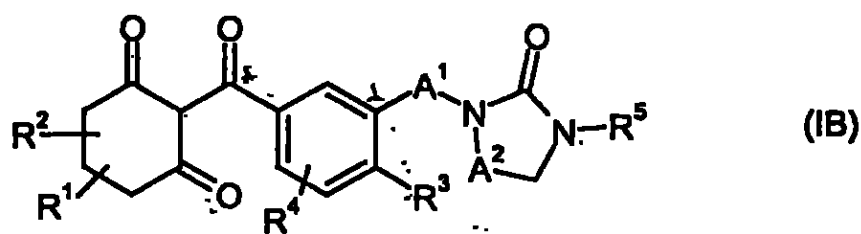
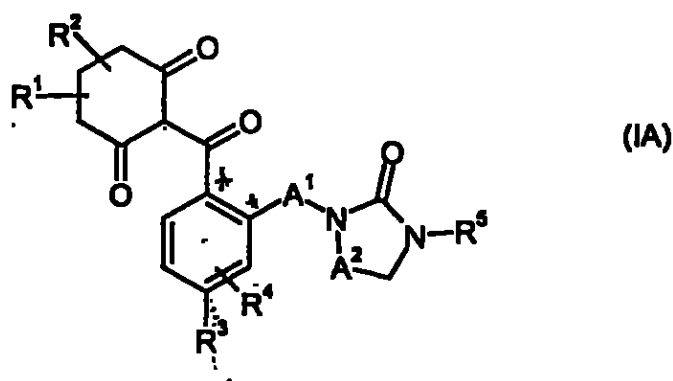
Según la invención son preferentes aquellos compuestos de la fórmula (I), en los que se presenta una combinación de los significados anteriormente de manera preferente.

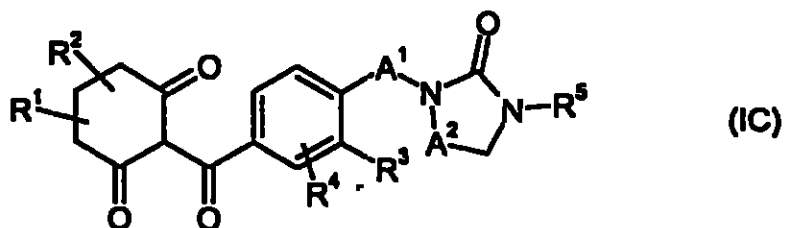
Según la invención son especialmente preferentes aquellos compuestos de la fórmula (I), en la que se presenta una combinación de los significados indicados anteriormente de manera especialmente preferente.

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.

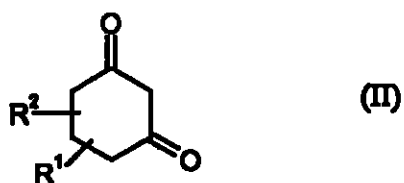
Los compuestos de las fórmulas generales siguientes (IA), (IB) y (IC) -en las que A^1 , A^2 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 tienen el significado indicado anteriormente como muy especialmente preferente- se señalarán especialmente según la invención:





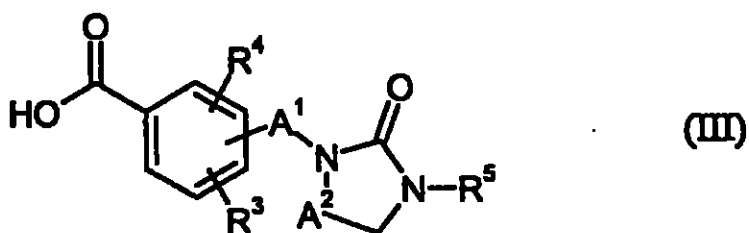
Las nuevas benzoilciclohexanodionas substituidas de la fórmula general (I) se caracterizan por una actividad herbicida potente y selectiva.

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)

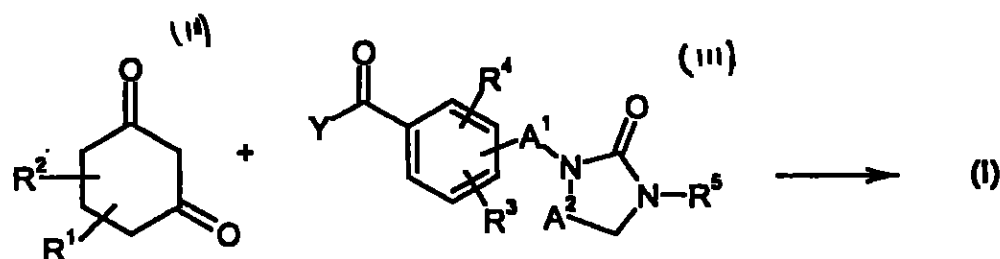


en la que

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:

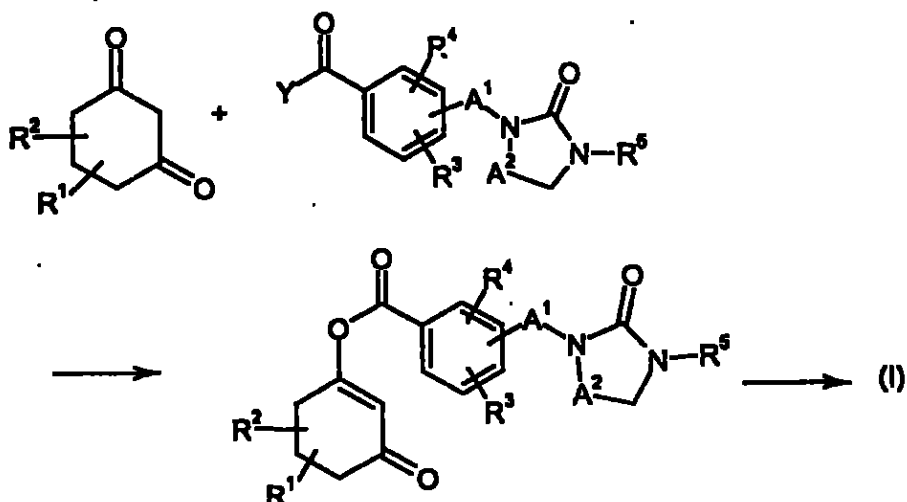
Reacción de la 1,3-ciclohexanodiona o sus derivados de la fórmula general (II) -anterior- con derivados reactivos de ácidos benzoicos substituidos de la fórmula general (III) -anterior- especialmente con cloruros de carbonilo correspondientes, anhídridos de ácidos carboxílicos, cianuros de ácidos carboxílicos, 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), R¹ y R² tienen preferentemente o bien especialmente aquellos significados que ya han sido citados anteriormente de manera preferente o bien de manera especialmente preferente para R¹ y R² en relación con la descripción de los compuestos según la invención de la fórmula general (I).

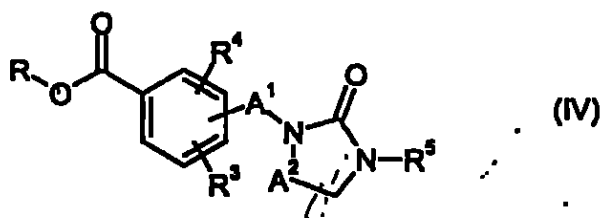
Los productos de partida de la fórmula general (II) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos.

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 nuevos, sin embargo pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véanse las US-A 3 833 586, WO-A-94/22826, WO-A-95/34540). Los compuestos de la fórmula (III) constituyen por lo tanto también un objeto de la presente invención.

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

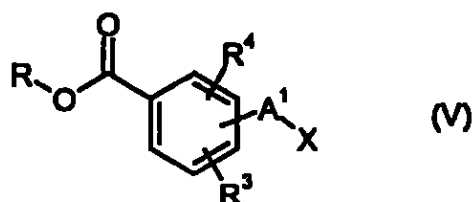
A^1 , A^2 , R^3 , R^4 y R^5 tienen el significado anteriormente indicado y

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 nuevos, sin embargo pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véanse las US-A 3 833 586, WO-A-94/22826, WO-A-95/34540). Los compuestos de la fórmula (IV) constituyen por lo tanto también un objeto de la presente solicitud.

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)

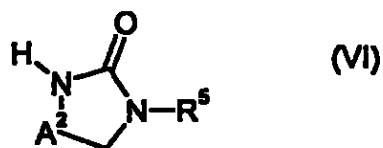


en la que

A¹, R, R³ y R⁴ tienen el significado anteriormente indicado y

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

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



en la que

A² y R⁵ 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).

Los compuestos de la fórmula (VI) son parcialmente conocidos (J. Amer. Chem. Soc. 78, 5349, (1956), US 2 518 264, Experientia 13, 183 (1957), Chem. Pharm. Bull. 1980, 1810, J. Chem. Soc. Perkin Trans 1, 1998, 423, US 5 972 431) y pueden prepararse tal como allí se ha indicado. Algunos compuestos de la fórmula (VI) sin embargo son nuevos (véase también la tabla 5) y constituyen un objeto de esta solicitud.

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 dicitclohexilcarbodiimida y carbonil-bis-imidazol.

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

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 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, dicitclohexilamina, etil-dicitclohexilamina, N,N-dimetil-anilina, N,N-dimetil-bencilamina, piridina, 2-metil-, 3-metil-, 4-metil-, 2,4-dimetil-, 2,6-dimetil-, 3,4-dimetil- y 3,5-dimetil-piridina, 5-etil-2-metil-piridina, 4-dimetil-amino-piridina, N-metil-piperidina, 1,4-diazabicio[2,2,2]-octano (DABCO), 1,5-diazabicio[4,3,0]-non-5-eno (DBN), o 1,8-diazabicio[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,

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-anales.

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

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

fosfolípidos naturales, tales como cefalina y lecitina, y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

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

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

Los productos activos según la invención pueden encontrar aplicación como tales o en sus formulaciones también en mezcla con herbicidas conocidos 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, Beclubutamid, 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, Diallylate, Dicamba, Dichlorprop(-P), Diclofop(-metilo), Diclosulam, Diethatyl(-etilo), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopir, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epoprodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron(-metilo), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop(-P-etilo), Fentrazamide, Flamprop(-isopropilo, -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, Fluroxypir (-butoxipropil, -meptil), Fluroxypir(-meptil), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet (-metilo), Fluthiamide, Fomesafen, Foramsulfuron, Glufosinate(-amonio), Glyphosate(-isopropilamonio), Halosafen, Haloxyfop(-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, Procarbazon(-sodio), Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen(-etilo), Pyrozogyl, Pyrazolate, Pyrazosulfuron(-etilo), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyridatol, Pyriftalid, Pyriminobac(-metilo), Pyriothiac(-sodio), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop(-P-etilo, -P-tefurilo), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazon, 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.

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.

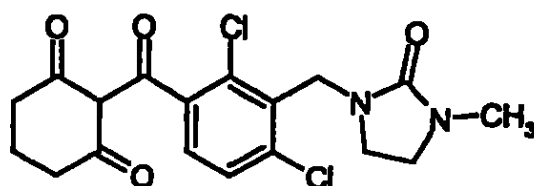
La cantidad de producto activo empleada puede oscilar dentro de un amplio

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.

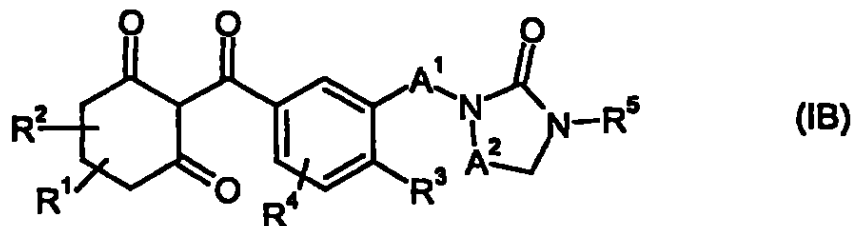
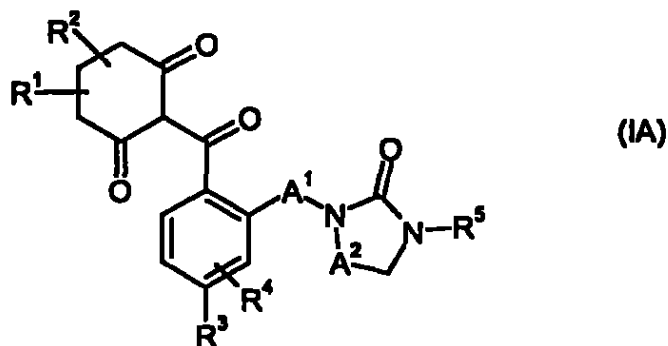


Se disponen 4,4 g (14,5 mmoles) del ácido 2,4-dicloro-3-[(3-metil-2-oxoimidazolidin-1-il)-metil]-benzoico en 130 ml de acetonitrilo y se combinan, a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) y agitación, sucesivamente con 2,0 g (17,4 mmoles) de 1,3-ciclohexanodiona y 3,6 g (17,4 mmoles) de diciclohexilcarbodiimida. 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-oxoimidazolidin-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.



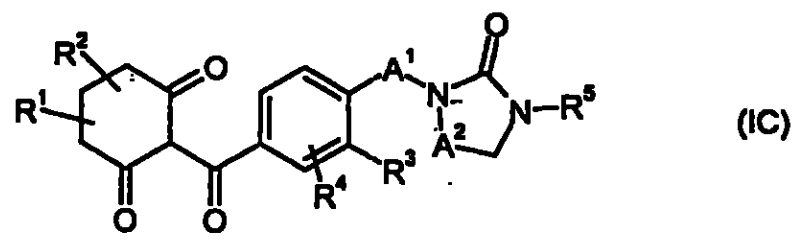


Tabla 1: Ejemplos de compuestos de la fórmula (I).

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 ₆ H ₅	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)}

Sub
cop

Ej n°	A ¹	A ²	(Posición) R ¹ (o bien R ¹ + R ²)	(Posición) R ³	R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Fórmula Datos físicos
8	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	(5) CH ₃	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 2,67 ^u
9	CH ₂	CH ₂	(4) CH ₃	(4) CH ₃	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 2,75 ^u
10	CH ₂	CH ₂	(5) C ₂ H ₇ -i	H	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 3,09 ^u
11	CH ₂	CH ₂	(5) C ₆ H ₅	H	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 3,10 ^u
12	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	H	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 2,71 ^u
13	CH ₂	CH ₂	H	H	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 2,37 ^u
14	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	(5) CH ₃	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 2,96 ^u
15	CH ₂	CH ₂	(4) CH ₃	(4) CH ₃	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 3,07 ^u
16	CH ₂	CH ₂	(5) C ₂ H ₇ -i	H	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 3,40 ^u
17	CH ₂	CH ₂	(5) C ₆ H ₅	H	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 3,38 ^u
18	CH ₂	CH ₂ CH ₂	H	H	Cl	(2) OCH ₃	CH ₃	(IB) logP = 2,05 ^u
19	CH ₂	CH ₂	H	H	Cl	(2) OCH ₃	CH ₃	(IB) logP = 2,00 ^u
20	CH ₂	CH ₂	(5,5) (CH ₂) ₃	-	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 2,83 ^u
21	CH ₂	CH ₂	(5,5) (CH ₂) ₃	-	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 3,15 ^u
22	CH ₂	CH ₂	H	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 1,70 ^u

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 ₂	CH ₂	H	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 1,91 ^u
24	CH ₂	CH ₂	H	H	F	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 1,96 ^u
25	CH ₂	CH ₂	H	H	CF ₃	-	C ₂ H ₅	(IA) logP = 2,68 ^u
26	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) P.f. p. 147 °C
27	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	(5) CH ₃	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) P.f. 142 °C
28	CH ₂	CH ₂	(4) CH ₃	(4) CH ₃	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) P.f. 140 °C
29	CH ₂	CH ₂	(5) C ₃ H ₇ -i	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) P.f. 162 °C
30	CH ₂	CH ₂	(5) C ₆ H ₅	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) P.f. 174 °C
31	CH ₂	CH ₂	(5,5) (CH ₂) ₃	-	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) P.f. 181 °C
32	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) P.f. 40 °C

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
33	CH ₂	CH ₃	(5) CH ₃	(5) CH ₃	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) P.f. 160 °C
34	CH ₂	CH ₂	(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 ₂	(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 ₂	(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
38	CH ₃	CH ₂ CH ₂	H	H	Cl	(2) OCH ₃	C ₃ H ₇ -i	(IB)
39	CH ₂	CH ₂	H	H	Cl	(2) Cl	C ₃ H ₇ -i	(IB) Fp.: 109°C
40	CH ₂	CH ₂	H	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₃ H ₇ -i	(IB) Fp.: 135°C
41	CH ₂	CH ₂ CH ₂	H	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 1,73 ^u
42	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	H	Cl	(2) Cl	C ₃ H ₇ -i	(IB) Fp.: 123°C
43	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	(5) CH ₃	Cl	(2) Cl	C ₃ H ₇ -i	(IB) Fp.: 127°C
44	CH ₂	CH ₂ CH ₂	H	H	Cl	(2) Cl	C ₃ H ₇ -i	(IB) Fp.: 151°C

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
45	CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₉ H ₇ -i	(IB) Fp.: 180°C
46	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	(2) Cl	C ₉ H ₇ -n	(IB) logP = 2,69 ^u
47	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	(2) Cl	C ₉ H ₇ -n	(IB) logP = 3,08 ^u
48	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	(2) Cl	C ₉ H ₇ -i	(IB) logP = 3,03 ^u
49	CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	-	CH ₃	(IA) logP = 2,59 ^u
50	CH ₃	CH ₃	H	H	F	(2) Cl	C ₉ H ₇	(IB) logP = 2,18 ^u
51	CH ₃	CH ₃	H	H	CF ₃	-	CH ₃	(IA) logP = 2,41 ^u

Solo FA.

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 tablas con ^u.
- (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

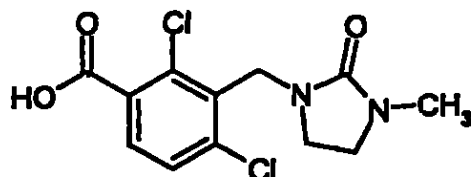
correspondientes están marcados en la tabla 1 con ^{b)}.

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:

25
35

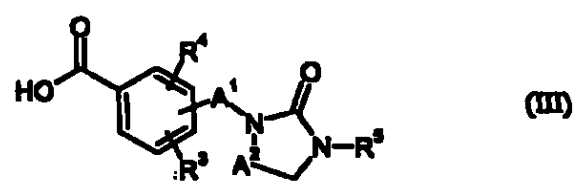
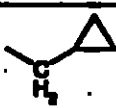
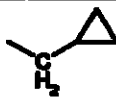
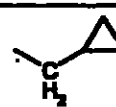
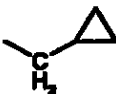
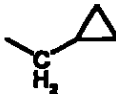


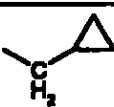
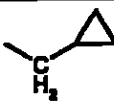
Tabla 2: Ejemplos de compuestos de la fórmula (III).

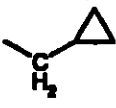
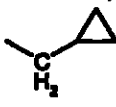
Ej. n°	(Posición) A ¹	A ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos físicos
III-2	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	C ₂ H ₅	Fp.: 228°C
III-3	(3) CH ₃	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	Fp.: 223°C
III-4	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	Fp.: 214°C
III-5	(3) CH ₂	CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	CH ₃	Fp.: 184°C
III-6	(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 ^{*)}
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 ^{*)}
III-10	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	CH ₃	logP = 1,78 ^{*)}
III-11	(2) CH ₂	CH ₂	(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		

26
36

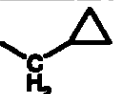
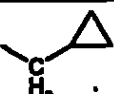
Ej. n°	(Posición) A ¹	A ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos físicos
III-14	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl		
III-15	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	t-C ₄ H ₉	
III-16	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	NH ₂	
III-17	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	i-C ₃ H ₇	Fp.: 276°C
III-18	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH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

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	

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	

Ej. n°	(Posición) A ¹	A ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos físicos
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	

5/16
40

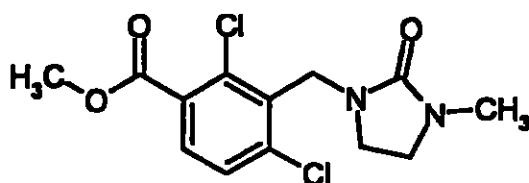
Ej. n°	(Posición) A ¹	A ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos físicos
III-66	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-	i-C ₃ H ₇	
III-67	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-		
III-68	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-		
III-69	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-	t-C ₄ H ₉	
III-70	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-	NH ₂	
III-71	(2) CH ₂	CH ₂	(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	

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	

Ej. nº	(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 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	
III-97	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	C ₃ H ₇ -n	Fp.: 195°C
III-98	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	C ₄ H ₉ -n	Fp.: 163°C
III-99	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	C ₄ H ₉ -i	Fp.: 195°C

Productos de partida de la fórmula (IV).

Ejemplo (IV-1).

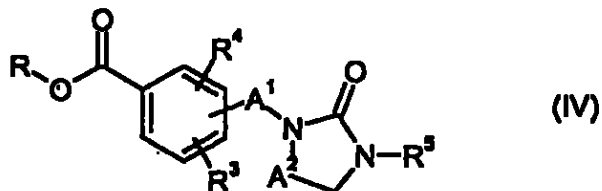


Se calienta durante 48 horas a reflujo, bajo agitación, una mezcla constituida por 20 g (0,20 moles) de 1-metil-2-oxo-imidazolidina, 30 g (0,10 moles) de 3-bromometil-2,4-dicloro-benzoato de metilo, 53 g (0,50 moles) de carbonato de potasio y 400 ml de acetonitrilo. Tras adición de 1 g de yoduro de

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 sustituidos indicados anteriormente en la tabla 1:



434

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 (d,6H);

Ej. nº	(Posición) A ¹	A ²	R	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos físicos
							3,20 (a,SO ₂ CH ₃); 3,92 (a,OCH ₃); 4,91 (CH ₂); 7,76 (d,2H); 8,10 (d,2H) ppm
IV-15	(3) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl	C ₄ H ₉ -n	logP = 3,0
IV-16	(3) CH ₂	CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl	C ₄ H ₉ -i	logP = 2,95
IV-17	(3) CH ₂	CH-CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	LC-MS: M+1 = 375/7
IV-18	(3) CH ₂	CH-CH ₂	CH ₃	(2) Cl	(4) Cl	C ₃ H ₇ -i	logP = 2,65

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.

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

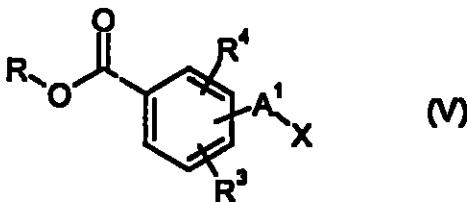


Tabla 4: Ejemplos de compuestos de la fórmula (V).

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	

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 ^{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	

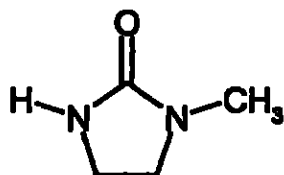
48
68

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-D6, 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 mbares. El resto se destila a 110°C/1 mbar y el destilado (41 % de 1-metil-2-oxoimidazolidina junto a 58,5 % de fenol) se purifica mediante cromatografía en columna (gel de sílice, acetato de etilo).

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.

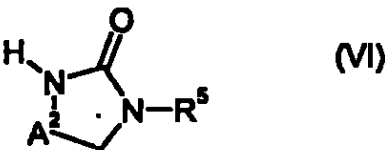
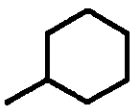
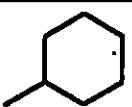
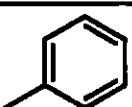
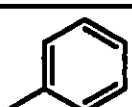
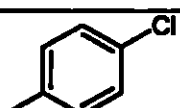
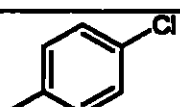
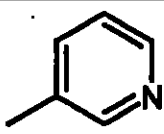
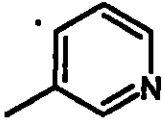
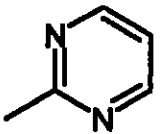
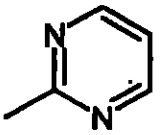
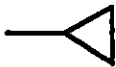


Tabla 5: Ejemplos de compuestos de la fórmula (VI).

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

Ej. n°	A ¹	R ¹	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	

22
52

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		
(VI-26)	CH-CH ₂	CH ₂ -C ₃ H ₇ -i	Fp.: 121°C
(VI-27)	CH-CH ₂	C ₄ H ₉ -n	Fp.: 63°C
(VI-28)	CH ₂	C ₄ H ₉ -n	Fp.: 55°C
(VI-29)	CH ₂	CH ₂ -C ₃ H ₇ -i	Fp.: 40°C
(VI-30)	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	C ₂ H ₅	logP = 1,09
(VI-31)	CH ₂	CH ₂ -CH ₂ - 	Fp.: 143°C
(VI-32)	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	CH ₃	
(VI-33)	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	C ₃ H ₇ -n	
(VI-34)	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	C ₃ H ₇ -i	
(VI-35)	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		
(VI-36)	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	C ₄ H ₉ -t	

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 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:

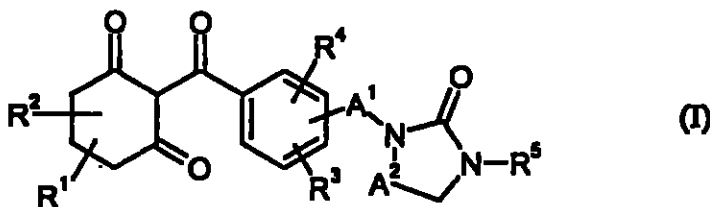
0 % = sin efecto (igual que los controles sin tratar).

100 % = destrucción total.

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.

REIVINDICACIONES

1.- Benzoilciclohexanodionas substituidas 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, substituidos respectivamente en caso dado por halógeno,
- R² significa hidrógeno o significa alquilo o alquiltio respectivamente con 1 a 4 átomos de carbono, substituidos 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, tiócarbamoilo, 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,

R⁴ significa hidrógeno, nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo, halógeno, o significa alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfonilo, 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 ^(والمجموع).

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 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 substituídos 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 substituídos 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 substituídos 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 substituídos 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,

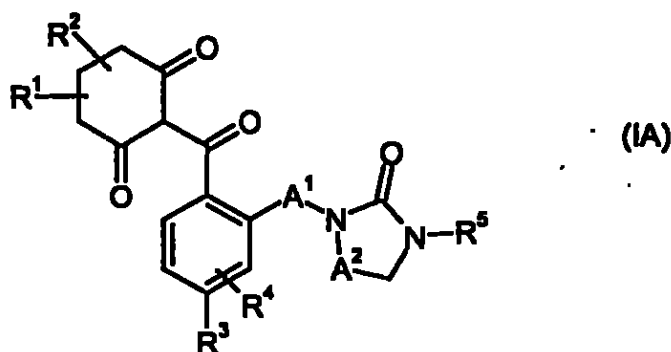
- R⁴ significa hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, yodó, significa metilo, etilo, metoxi, etoxi, metiltio, etiltio, metilsulfínilo, etilsulfínilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo substituidos respectivamente en caso dado por flúor y/o por cloro; significa metilamino, etilamino, dimetilamino o 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 emplazados 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, difluórmétilo, trifluórmétilo, diclorometilo, triclorometilo, clorodifluórmétilo, etilo, metoxi, difluórmétoxi, trifluórmétoxi, clorodifluórmétoxi, etoxi, metiltio, difluórmétiltio, trifluórmétiltio, clorodifluórmétiltio, etiltio, metilsulfínilo, trifluórmétilsulfínilo, etilsulfínilo, metilsulfonilo, trifluórmétilsulfonilo, etilsulfonilo, dimetilamino o dimetilaminosulfonilo,
 - R⁴ significa hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, difluórmétilo, trifluórmétilo, diclorometilo, triclorometilo, clorodifluórmétilo, etilo,

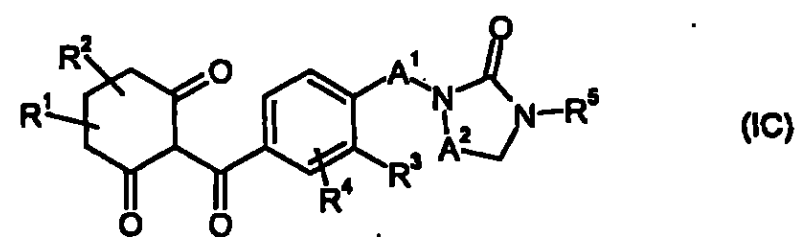
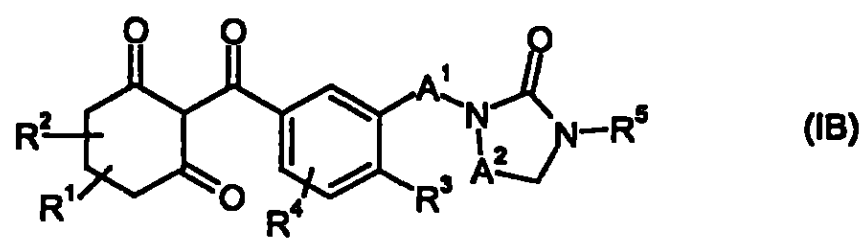
metoxi, difluórmoxi, trifluórmoxi, clorodifluórmoxi, etoxi, metiltio, difluórmetiltio, trifluórmetiltio, clorodifluórmetiltio, etiltio, metilsulfinilo, trifluórmetilsulfinilo, etilsulfinilo, metilsulfonilo, trifluórmetilsulfonilo, etilsulfonilo, dimetilamino o dimetilaminosulfonilo, y

(R⁵) significa hidrógeno, metilo, -etilo, -n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

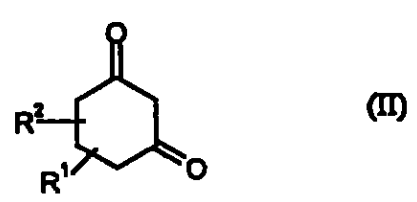
5.- Compuestos según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque se presentan en forma de sales de sodio, de potasio, de magnesio, de calcio, de amonio, de alquilamonio con 1 a 4 átomos de carbono, de di-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amonio de tri-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amonio, 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)



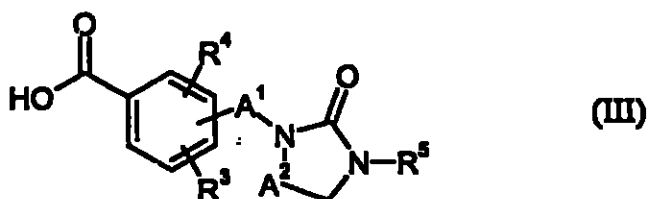


7.- Procedimiento para la obtención de benzoilciclohexanodionas sustituidas según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se hace reaccionar la 1,3-ciclohexanodiona o sus derivados de la fórmula general (II),



en la que

R¹ y R² tienen el significado indicado en una de las reivindicaciones 1 a 4,
con ácidos benzóicos sustituidos de la fórmula general (III)

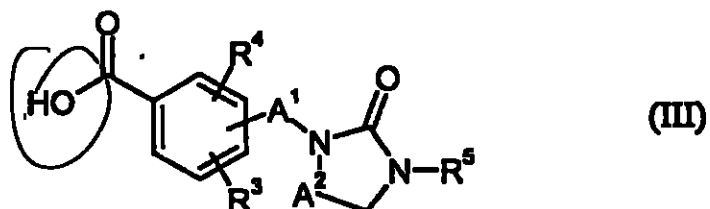


en la que

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.

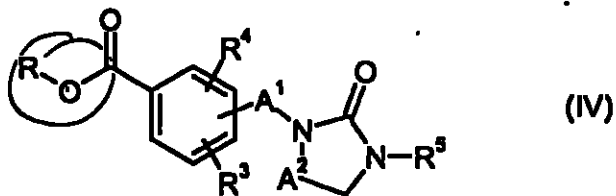
8.- Compuestos de la fórmula (III)



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.

9.- Compuestos de la fórmula (IV)



en la que

A¹, A², R³, R⁴ y R⁵ tienen los significados indicados en una de las reivindicaciones 1 a 4.

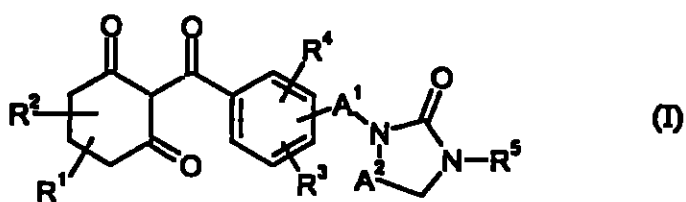
10.- Empleo de al menos un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 4 para la lucha contra las plantas indeseables.

11.- 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.

12.- 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.

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 (alquileo) con 1 a 3 átomos de carbono,

A² significa alcanodiilo (alquileo) 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.

00-97417.

66 0698
6028

CONSULADO DE COLOMBIA

CERTIFICACION

No. 145

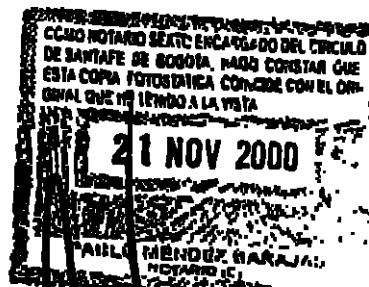
Bonn, 8 de agosto de 1996

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

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

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

JUAN PABLO GONZALEZ
Segundo Secretario
Encargado de las Funciones Consulares



1996 AGO 23 A 11:56
JEF. DE COORDINACIONES
SANTA FE DE BOGOTA D.C.
NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

CUYA FIRMA AUTENTICA
DOCUMENTO DESMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

10/11/2000
Pablo Mendez Barajas

N. C. K.

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 4ª N° 72-35

BOGOTÁ, D. C. - COLOMBIA

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

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

REPRESENTACION Y PODER

**REPRESENTATION AND
POWER OF ATTORNEY**

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

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

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

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

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

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

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



Given and signed this / Dado y firmado hoy

31st July 1996

In/en **Leverkusen**

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

Signature

Firma

CAVELIER ABOGADOS

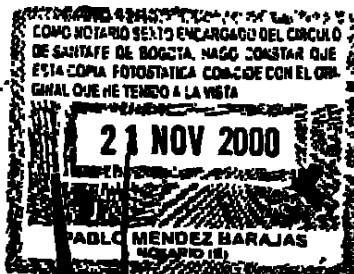
WPMODEKE-1 (MINUTA N° 12.1.1.2.5)

LEGALIZACION

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

LEGALIZATION

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



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

URNr 1799/1996

Ich beglaubige die vor mir vollzogenen Unterschriften der Herren

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

- persönlich bekannt -.

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

Leverkusen, den 31. Juli 1996

Notar



Die Echtheit der verschießen Unterschrift
des Notars *Dr. Wolfgang*
sowie die Echtheit des beigefügten Dienst-
siegels - siegels werden hiermit bestätigt.
Zugleich wird bescheinigt, daß der Notar zur
Vornahme der Amtshandlung befugt war.

Köln, den 02. Aug. 1996

Der Präsident des Landgerichts

Dr. Wohlschlag
(Dr. Wohlschlag)





CONSEJO NOTARIO DE FIDUCIARIOS
DE SANTAFE DE BOGOTA, NADA CC
ESTA COPIA FOTOGRAFICA CORRESPONDE A LA ORIGINAL QUE SE TIENE A LA VISTA
21 NOV 2000
PAULO MENDEZ BARRAJAS

TRADUCCION OFICIAL No. 5424

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

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

Protocolo notarial 1799/1996

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

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



70
70

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

Leverkusen, 31 de julio de 1996

Fdo.: firma ilegible

Notario

(Hilo y oblea notarial en relieve:)

Dirke Heiderhoff - Notario de Leverkusen

(dorso:)

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

Colonia, 02 de agosto de 1996

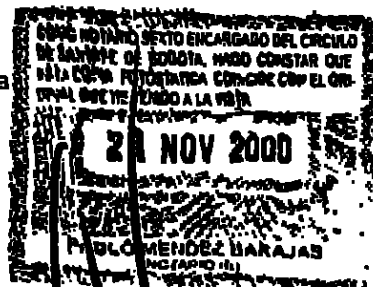
El Presidente del Juzgado Municipal

Fdo.: firma ilegible

(Dr. Wohlmich)

(sello redondo en tinata:)

El Presidente del Juzgado Municipal de Colonia



71

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

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

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

Santafé de Bogotá, 2 de septiembre de 1996

COMO NOTARIO SEXTO DE SANTAFE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR QUE LA FIRMA DE

[Firma manuscrita]
C. C. *[Firma manuscrita]*
COINCIDE CON LA REGISTRADA POR EL (ELLOS)
EN ESTA NOTARIA.

9 SET. 1996
SANTAFE DE BOGOTA, D.C.

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

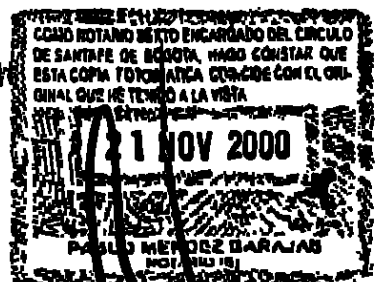
1996 SET 14 12:13 PM

RESPONSABILIDAD DEL NOTARIO
NO SE ASUME



DE LEGALIZACIONES
CIRCUITO DE LEGALIZACIONES
LAS FUNCIONES SON:

205398
86505
Ministerio de Relaciones
Exteriores



72
72

CAVELIER

ABOGADOS

TELEFAX (57) (11) 2388850
CABLES CAVELEYES
TELEX: 48478

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

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL: CAVE
TELEFONO: (57) (11) 2120100

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

Poderdante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

Poder conferido el: 31-07-96

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

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

Señor Jefe,



GERMAN CAVELIER

T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

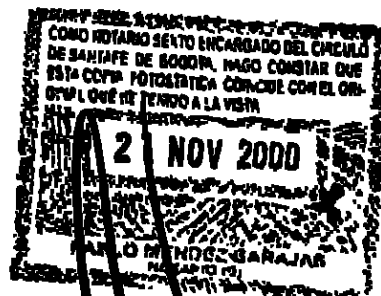
Acepto:



EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén



2e-780-2

NOTARIA SEXTA DE BOGOTA
RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL.

Santafé de Bogotá D. C.

08 SET 1998

Ante M^{te} JUAN MANUEL BOTERO MEDINA

NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA

Compareció(en) personalmente,

[Firma]

[Firma]

quien(es) exhibió, en la(s) C. C.

478019

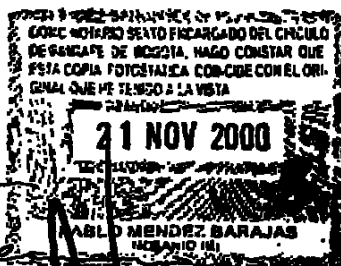
y la(s) Libreta(s) militancia(es).

2877924

77852 *7787929*

domiciliado en C. C. y que la(s) firma(s) que aparece(n) en la(s) C. C. es/son de la(s) persona(s) que el contenido de la(s) C. C. es/son de la(s) persona(s) que en constancia en la(s) C. C. exhibió.

[Firma]



[Firma]



retirado folios 76-77
C-2002-08-06

FORMATO DE DIGITALIZACION
RELACION DE ANEXOS



Royal
Technologies S.A.
Calle 100 No. 100-100, San José, Costa Rica

73

Expediente No		00097417	No de Follo
Item		No de unidades	
1	CD		
2	DVD		
3	REVISTA		
4	LIBRO		
5	PERIODICO		
6	DISQUETES		
7	SOBRE DE MANILA	4	
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA		
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO		
10	OTROS:		

Observaciones: a/c final



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 62 932.3 ✓

Anmeldetag: 24. Dezember 1999 ✓

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von N-substituierten 2,4-Diamino-5-fluor-benzonitrilen und neue Zwischenprodukte

IPC: C 07 C 253/00

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

Nietiedf

Verfahren zur Herstellung von N-substituierten 2,4-Diamino-5-fluor-benzonitrilen und neue Zwischenprodukte

5 Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von N-substituierten 2,4-Diamino-5-fluor-benzonitrilen, welche als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Herbiziden bekannt sind, neue N-substituierte 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamine, neue N-substituierte 2-Brom-4-fluor-5-nitro-aniline und neue N-substituierte 2-Brom-4-fluor-aniline als Zwischenprodukte dafür und Verfahren zu deren Herstellung.

10

Es ist bekannt, daß man bestimmte N-(5-Amino-2-cyano-4-fluor-phenyl)-alkansulfonamide, wie z.B. N-(5-Amino-2-cyano-4-fluor-phenyl)-methansulfonamid, erhält, wenn man entsprechende halogenierte Benzolderivate, wie z.B. 1-Amino-4-cyano-2,5-difluor-benzol, mit Alkansulfonamiden, wie z.B. Methansulfonamid, in

15 Gegenwart eines Säurebindemittels, wie z.B. Kaliumcarbonat, und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. N-Methyl-pyrrolidon, erhitzt (siehe EP-A-648 772). Die gewünschten Produkte werden nach diesem Verfahren jedoch oft in unbefriedigenden Ausbeuten erhalten.

20

Weiter ist bekannt, daß man bestimmte N-(5-Amino-2-cyano-4-fluor-phenyl)-sulfonamide, wie z.B. N-(5-Amino-2-cyano-4-fluor-phenyl)-methansulfonamid, erhält, wenn man in einem ersten Schritt 2-Amino-4,5-difluor-benzonitril mit Sulfonsäurehalogeniden, wie z.B. Methansulfonsäurechlorid, in Gegenwart eines Säurebindemittels, wie z.B. Triethylamin, und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B.

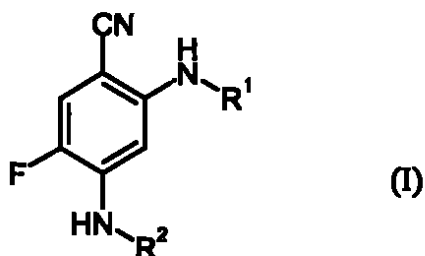
25 Acetonitril, umsetzt und die hierbei gebildeten Sulfonylierungsprodukte in einem zweiten Schritt mit Ammoniak in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Tetrahydrofuran, umsetzt (vgl. WO-A-99/05098). Auch bei diesem Verfahren werden die gewünschten Produkte oft in unbefriedigenden Ausbeuten erhalten.

30

- 2 -

Ferner sind bereits einige N-substituierte 4-Chlor-6-fluor-1,3-phenylendiamine aus der (Patent-)Literatur bekannt (vgl. WO-A-98/37065). Entsprechende N-substituierte 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamine sind jedoch bisher nicht bekannt geworden.

- 5 Es wurde nun gefunden, daß man N-substituierte 2,4-Diamino-5-fluor-benzonitrile der allgemeinen Formel (I)



in welcher

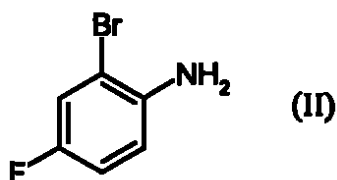
10

R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl steht und

R² für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkoxycarbonyl oder Aryloxycarbonyl steht,

15

in hohen Ausbeuten und in sehr guter Qualität erhält, wenn man in einer ersten Umsetzungsstufe 2-Brom-4-fluor-anilin der Formel (II)



20

mit einem Acylierungs- oder Sulfonylierungsmittel der allgemeinen Formel (III)



in welcher

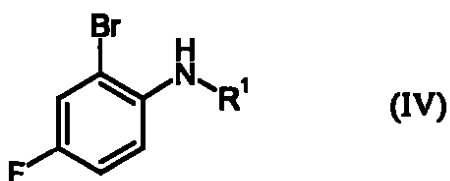
25

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

X^1 für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel bei Temperaturen zwischen -20°C und $+100^{\circ}\text{C}$ umsetzt,

die hierbei erhaltenen N-substituierten 2-Brom-4-fluor-aniline der allgemeinen Formel (IV)



in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

in einer zweiten Umsetzungsstufe mit Acylierungs- oder Sulfonylierungsmitteln der allgemeinen Formel (V)



in welcher

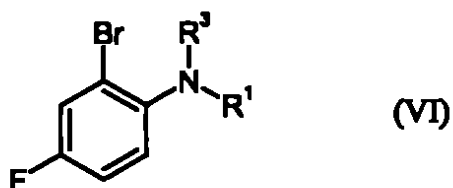
R^3 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Arylsulfonyl, Arylcarbonyl oder Aryloxycarbonyl steht und

X^2 für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel bei Temperaturen zwischen -20°C und 100°C umsetzt,

die hierbei erhaltenen N-substituierten 2-Brom-4-fluor-aniline der allgemeinen Formel (VI)

- 4 -



in welcher

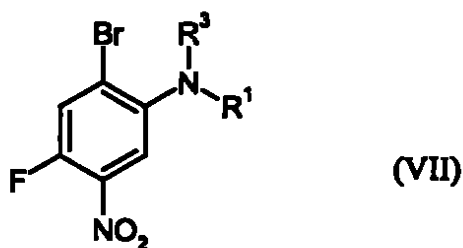
R^1 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben,

5

in einer dritten Umsetzungsstufe mit Nitrierungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Nitrierungshilfsmittel und/oder gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel bei Temperaturen zwischen -30°C und $+50^{\circ}\text{C}$ umgesetzt,

10

die hierbei erhaltenen N-substituierten 2-Brom-4-fluor-5-nitro-aniline der allgemeinen Formel (VII)



in welcher

15

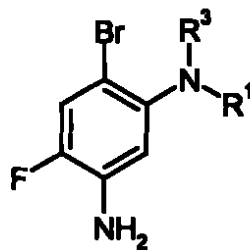
R^1 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben,

in einer vierten Umsetzungsstufe mit Reduktionsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reduktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel, bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C umgesetzt,

20

die hierbei erhaltenen N-substituierten 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamine der allgemeinen Formel (VIII)

- 5 -



(VIII)

in welcher

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

5

gegebenenfalls in einer fünften Umsetzungsstufe mit Acylierungsmitteln der allgemeinen Formel (IX)



(IX)

in welcher

10

R^{3-1} mit Ausnahme von Wasserstoff die oben für R^3 angegebene Bedeutung hat und

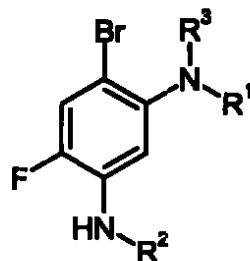
X^3 für Halogen steht,

15

gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel bei Temperaturen zwischen -20°C und $+100^\circ\text{C}$ umsetzt,

20

die in der vierten bzw. fünften Stufe erhaltenen N-substituierten 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamine der allgemeinen Formel (X)



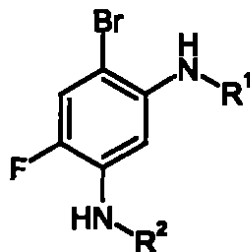
(X)

in welcher

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

5 in einer sechsten Stufe mit Wasser in Gegenwart eines oder mehrerer Hydrolysehilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C umgesetzt,

und die hierbei erhaltenen N-substituierten 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamine der allgemeinen Formel (XI)



(XI)

10 in welcher

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

15 in einer siebenten Umsetzungsstufe mit einem Metallcyanid gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel bei Temperaturen zwischen 50°C und 200°C umgesetzt.

20 Überraschenderweise können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die N-substituierten 2,4-Diamino-5-fluor-benzonitrile der allgemeinen Formel (I) auf relativ einfache Weise in hohen Ausbeuten und in sehr guter Qualität erhalten werden.

25 Dabei sei insbesondere darauf hingewiesen, dass die Reduktion der 2-Brom-4-fluor-5-nitro-aniline der allgemeinen Formel (VII) zu den 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylen-diaminen der allgemeinen Formel (VIII) sehr gut gelingt, während im allgemeinen die Abspaltung von Brom-Substituenten an Arenen bei der Reduktion von Nitroverbindungen zu entsprechenden Aminoverbindungen eine häufig beobachtete (uner-

wünschte) Nebenreaktion ist. Da der Austausch des Brom-Substituenten gegen eine Cyanogruppe in der Endstufe besonders glatt verläuft - im Vergleich zur Substitution eines Chloratoms - stellt die erfindungsgemäße Reaktionsführung eine erhebliche Bereicherung des Standes der Technik dar.

5

Die in der ersten Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangsstoff zu verwendende Verbindung 2-Brom-4-fluor-anilin der Formel (II) ist bereits bekannt (vgl. J. Org. Chem. 28 (1963), 1759-1762).

10

Die in der ersten Umsetzungsstufe einzusetzenden Acylierungs- oder Sulfonylierungsmittel der allgemeinen Formel (III) sind bekannte Syntheschemikalien.

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

15

R^1 steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Alkylsulfonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenylsulfonyl.

20

R^2 steht bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenoxy-carbonyl.

25

R^3 steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxy-carbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenylsulfonyl, Phenylcarbonyl oder Phenoxy-carbonyl.

30

- X¹** steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.
- X²** steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.
- 5 **X³** steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.
- 10 **R¹** steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, n-, i-, s- oder t-Butylsulfonyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Phenylsulfonyl.
- 15 **R²** steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Phenoxycarbonyl.
- 20 **R³** steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, n-, i-, s- oder t-Butylsulfonyl, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, n- oder i-Propylcarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Phenylsulfonyl, Phenylcarbonyl oder Phenoxycarbonyl.
- 25
- X¹** steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor oder Brom.
- 30 **X²** steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor oder Brom.

amid, Natrium-, Kalium- oder Calcium-carbonat, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrogencarbonat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrid, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxid, Natrium- oder Kalium- -methanolat, -ethanolat, -n- oder -i-propanolat, -n-, -i-, -s- oder -t-butanolat; weiterhin auch
5 basische organische Stickstoffverbindungen, wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-diisopropylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethyl-pyridin, 5-Ethyl-2-methyl-
10 pyridin, 4-Dimethylamino-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).

Vorzugsweise werden basische organische Stickstoffverbindungen, insbesondere
15 Pyridin oder Triethylamin, als Reaktionshilfsmittel eingesetzt.

Die erste und die zweite Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen hierbei vor allem inerte organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder
20 aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder
25 -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-ke-ton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

Vorzugsweise werden halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methylenchlorid, oder Nitrile, insbesondere Acetonitril, als Verdünnungsmittel eingesetzt.

5 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der ersten und der zweiten Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und $+100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen -10°C und $+80^{\circ}\text{C}$, insbesondere zwischen 0°C und $+60^{\circ}\text{C}$.

10 Die erste und die zweite Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, diese Umsetzungen unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - durchzuführen.

15 Zur Durchführung der ersten Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol 2-Brom-4-fluor-anilin der Formel (II) im allgemeinen zwischen 1 Mol und 5 Mol, vorzugsweise zwischen 1,0 Mol und 2,5 Mol Acylierungs- oder Sulfonylierungsmittel der allgemeinen Formel (III) und zwischen 1 und 5 Mol, vorzugsweise zwischen 1,0 Mol und 2,5 Mol Reaktionshilfsmittel ein.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der ersten Umsetzungsstufe wird das 2-Brom-4-fluor-anilin der Formel (II) zusammen mit einem Reaktionshilfsmittel in einem Verdünnungsmittel vorgelegt und das Acylierungs- oder Sulfonylierungsmittel der allgemeinen Formel (III) wird dann unter Rühren (gegebenenfalls unter leichtem
25 Kühlen) langsam in diese Mischung eindosiert. Die komplette Reaktionsmischung wird dann (gegebenenfalls bei etwas erhöhter Temperatur) bis zum Ende der Umsetzung gerührt.

30 Zur Durchführung der zweiten Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol eines N-substituierten 2-Brom-4-fluor-anilins der allgemeinen Formel (IV) im allgemeinen zwischen 1 Mol und 3 Mol, vorzugsweise zwischen

1,0 Mol und 1,5 Mol Acylierungs- oder Sulfonylierungsmittel der allgemeinen Formel (V) und zwischen 1 und 3 Mol, vorzugsweise zwischen 1,0 Mol und 1,5 Mol Reaktionshilfsmittel ein.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der zweiten Umsetzungsstufe wird das N-substituierte 2-Brom-4-fluor-anilin der Formel (IV) zusammen mit einem Reaktionshilfsmittel in einem Verdünnungsmittel vorgelegt und das Acylierungs- oder Sulfonylierungsmittel der allgemeinen Formel (V) wird dann unter Rühren (gegebenenfalls unter leichtem Kühlen) langsam in diese Mischung eindosiert. Die
10 komplette Reaktionsmischung wird dann (gegebenenfalls bei etwas erhöhter Temperatur) bis zum Ende der Umsetzung gerührt.

- 15 Sofern in Einzelfällen die Acylierungs- oder Sulfonylierungsmittel der ersten und der zweiten Umsetzungsstufe identisch sind, können die beiden Stufen zu einer Umsetzungsstufe zusammengefasst werden, d.h. sie werden in einem Schritt durchgeführt.

- 20 Die Aufarbeitung der Produkte der ersten wie auch der zweiten Umsetzungsstufe kann auf übliche Weise durchgeführt werden. Sofern das eingesetzte Verdünnungsmittel mit Wasser praktisch nicht mischbar ist, kann direkt mit Wasser gewaschen werden. Andernfalls wird (gegebenenfalls nach Einengen) mit Wasser und einem mit Wasser praktisch nicht mischbaren organischen Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid geschüttelt. Aus der organischen Phase kann man dann, gegebenenfalls nach
25 Trocknen und Filtrieren, durch sorgfältiges Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck das Intermediat der Formel (IV) bzw. der Formel (VI) als Rückstand erhalten. In manchen Fällen fallen die Produkte der Formeln ((IV) bzw. (VI) auch kristallin an, wenn man die Reaktionsmischung in wässrige Säure (z.B. Salzsäure, gegebenenfalls mit Eis versetzt) gießt. Sie können dann durch Absaugen isoliert werden.

30

Die nach der ersten Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlichen N-substituierten 2-Brom-4-fluor-aniline der allgemeinen Formel (IV) sind mit Ausnahme der Verbindungen N-(2-Brom-4-fluor-phenyl)-benzolsulfonamid (vgl. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (1985), (4), 900-904 - zitiert in Chem. Abstracts 103:141325) und N-(2-Brom-4-fluor-phenyl)-1,1,1-trifluor-methansulfonamid (vgl. J. Org. Chem. (1975), 40 (4), 428-431; US-A-3920444) noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind unter Ausnahme von N-(2-Brom-4-fluor-phenyl)-benzolsulfonamid und N-(2-Brom-4-fluor-phenyl)-1,1,1-trifluor-methansulfonamid als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

10

Die nach der zweiten Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlichen N-substituierten 2-Brom-4-fluor-aniline der allgemeinen Formel (VI) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

15

Die dritte Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird unter Verwendung eines Nitrierungsmittels durchgeführt. Als Nitrierungsmittel wird vorzugsweise Salpetersäure (welche gegebenenfalls bis zu 30% Wasser enthält) eingesetzt.

20

Die dritte Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird gegebenenfalls unter Verwendung eines oder mehrerer Nitrierungshilfsmittel durchgeführt. Als Nitrierungshilfsmittel kommen vorzugsweise (praktisch wasserfreie) Säuren oder Säureanhydride, wie z.B. Schwefelsäure, „Oleum“, Essigsäure oder Acetanhydrid, in Betracht.

25

Gemische aus konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure werden als Gemische aus Nitrierungsmittel und Nitrierungshilfsmittel ganz besonders bevorzugt.

30

Die dritte Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel durchgeführt. Als Verdünnungsmittel sind vor allem inerte organische Lösungsmittel, insbesondere

halogenierte Alkane, wie z.B. Methylenchlorid, Chloroform oder Tetrachlormethan, geeignet.

5 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der dritten Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -30°C und $+50^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen -20°C und $+40^{\circ}\text{C}$, insbesondere zwischen -10°C und $+30^{\circ}\text{C}$.

10 Die dritte Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, die dritte Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - durchzuführen.

15 Zur Durchführung der dritten Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol eines N-substituierten 2-Brom-4-fluor-anilins der allgemeinen Formel (VI) im allgemeinen zwischen 1 Mol und 20 Mol, vorzugsweise zwischen 2 und 10 Mol Nitrierungsmittel, und zwischen 1 und 50 Mol, vorzugsweise zwischen 2 und 30 Mol Nitrierungshilfsmittel ein.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der dritten Umsetzungsstufe wird das Nitrierungsmittel - vorzugsweise zusammen mit einem Nitrierungshilfsmittel - vorgelegt und das N-substituierte 2-Brom-4-fluor-anilin wird - vorzugsweise unter Kühlen - zudosiert. Die Reaktionsmischung wird bis zum Ende der Umsetzung geführt.

25 Die Aufarbeitung der Produkte der dritten Umsetzungsstufe kann auf übliche Weise durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Reaktionsmischung auf Eis gegossen, das kristalline Produkt durch Absaugen isoliert, mit Wasser und einem mit Wasser praktisch nicht mischbaren organischen Lösungsmittel, wie z.B. Essigsäureethylester, geschüttelt, die organische Phase mit gesättigter wässriger Natriumbicarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Durch sorgfältiges Ab-

30

destillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das N-substituierte 2-Brom-4-fluor-5-nitro-anilin der Formel (VII) als Rückstand erhalten.

5 Die nach der dritten Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlichen N-substituierten 2-Brom-4-fluor-5-nitro-aniline der allgemeinen Formel (VII) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

10 Die vierte Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird unter Verwendung eines Reduktionsmittels gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reduktionshilfsmittel und/oder gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel durchgeführt. Vorzugsweise werden hierbei die für die Umwandlung von aromatischen Nitroverbindungen in entsprechende Aminoverbindungen üblichen Reduktionsmittel (gegebenenfalls zusammen mit geeigneten Reduktionshilfsmitteln und Verdünnungsmitteln) eingesetzt. Hierzu gehören vorzugsweise (a) Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators wie z.B. Platin oder Palladium (jeweils gegebenenfalls „vergiftet“ und auf einem Trägermaterial wie z.B. Aktivkohle oder Bariumsulfat, Raney-Nickel oder Raney-Cobalt, und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie z.B. Tetrahydrofuran oder Dioxan, (b) Metalle oder
15 Metallsalze, wie z.B. Zinn, Zinn(II)-chlorid, Eisen (-Pulver) in Gegenwart einer
20 Säure wie z.B. Salzsäure oder Essigsäure.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der vierten Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden.
25 Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen 20°C und 100°C.

Zur Durchführung der vierten Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol eines N-substituierten 2-Brom-4-fluor-5-nitro-anilins der allgemeinen Formel (VII) im allgemeinen zwischen 1 Mol und 20 Mol, vorzugsweise
30 zwischen 2 und 10 Mol Reduktionsmittel ein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vierten Umsetzungsstufe wird das N-substituierte 2-Brom-4-fluor-5-nitro-anilin - vorzugsweise zusammen mit einem Reduktionshilfsmittel - vorgelegt und das Reduktionsmittel wird zudosiert. Die Reaktionsmischung wird dann bis zum Ende der Umsetzung geführt.

Die Aufarbeitung der Produkte der vierten Umsetzungsstufe kann auf übliche Weise durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel wie z.B. Essigsäureethylester aufgenommen, mit wässriger Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels vom Filtrat unter vermindertem Druck sorgfältig wird das N-substituierte 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamin der allgemeinen Formel (VIII) als Rückstand erhalten.

Die nach der vierten Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlichen N-substituierten 2-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamine der allgemeinen Formel (VIII) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Die fünfte Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel durchgeführt. Als Reaktionshilfsmittel kommen hierbei im allgemeinen die üblichen anorganischen oder organischen Basen oder Säureakzeptoren in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetall- -acetate, -amide, -carbonate, -hydrogencarbonate, -hydride, -hydroxide oder -alkanolate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Calcium-acetat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-amid, Natrium-, Kalium- oder Calcium-carbonat, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrogencarbonat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrid, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxid, Natrium- oder Kalium- -methanolat, -ethanolat, -n- oder -i-propanolat, -n-, -i-, -s- oder -t-butanolat; weiterhin auch basische organische Stick-

stoffverbindungen, wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-diisopropylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethyl-pyridin, 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 4-Dimethylamino-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).

Vorzugsweise werden basische organische Stickstoffverbindungen, insbesondere Pyridin oder Triethylamin, als Reaktionshilfsmittel eingesetzt.

Die fünfte Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen hierbei vor allem inerte organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-ke-ton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

Vorzugsweise werden aprotisch polare Lösungsmittel aus der Reihe der Ketone wie z.B. Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-ke-ton, der Nitrile wie z.B. Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril, oder der Amid wie z.B. N,N-Dimethyl-formamid oder N,N-Dimethyl-acetamid, eingesetzt.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der fünften Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und $+100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen -10°C und 80°C , insbesondere zwischen 0°C und 60°C .

5

Die fünfte Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, die fünfte Umsetzungsstufe unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - durchzuführen.

10

Zur Durchführung der fünften Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol eines N-substituierten 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamins der allgemeinen Formel (VIII) im allgemeinen zwischen 0,9 Mol und 1,5 Mol, vorzugsweise zwischen 0,95 Mol und 1,2 Mol eines Acylierungsmittels der allgemeinen Formel (IX) und zwischen 1,0 und 2,0 Mol, vorzugsweise zwischen 1,1 und 1,5 Mol eines Reaktionshilfsmittels ein.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der fünften Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamin der allgemeinen Formel (VIII) mit einem Reaktionshilfsmittel in einem Verdünnungsmittel vorgelegt und ein Acylierungsmittel der allgemeinen Formel (IX) wird - gegebenenfalls unter leichtem Kühlen - zudosiert. Die Reaktionsmischung wird bis zum Ende der Umsetzung geführt.

20

Die Aufarbeitung der Produkte der fünften Umsetzungsstufe kann auf übliche Weise durchgeführt werden. Beispielsweise kann die Reaktionsmischung auf (Eis-) Wasser gegeben werden und das Produkt - sofern es kristallin anfällt - durch Absaugen isoliert werden. Es kann aber auch mit Wasser und einem mit Wasser praktisch nicht mischbaren organischen Lösungsmittel wie z.B. Methylenchlorid geschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet und filtriert werden. Durch sorgfältiges Abdestillieren des Lösungsmittel unter vermindertem Druck kann das N-

25

30

substituierte 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamin der allgemeinen Formel (X) als Rückstand erhalten werden.

5 Die nach der fünften Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlichen N-substituierten 2-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamine der allgemeinen Formel (X) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

10 Die sechste Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Gegenwart eines oder mehrerer Hydrolysehilfsmittel durchgeführt. Als Hydrolysehilfsmittel kommen hierbei vorzugsweise anorganische Basen in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetall- -acetate, -amide, -carbonate, -hydrogencarbonate, -hydride, -hydroxide oder -alkanolate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Calcium-acetat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-amid, 15 Natrium-, Kalium- oder Calcium-carbonat, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrogencarbonat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrid, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxid, Natrium- oder Kalium- -methanolat, -ethanolat, -n- oder -i-propanolat, -n-, -i-, -s- oder -t-butanolat.

20 Vorzugsweise werden Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-hydride oder -hydroxide, insbesondere Natriumhydrid sowie Natrium- oder Kalium-hydroxid als Hydrolyse-mittel eingesetzt.

25 Die sechste Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird gegebenenfalls unter Verwendung eines oder mehrerer Verdünnungsmittel durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen hierbei neben Wasser vor allem polare organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere Ether, wie Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder 30 Butyronitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid;

Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

5

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der sechsten Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -10°C und $+120^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C .

10

In einer bevorzugten Ausführungsform der sechsten Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein N-substituiertes 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamin der allgemeinen Formel (X) mit Wasser und einem Reaktionshilfsmittel - und gegebenenfalls einem weiteren Verdünnungsmittel - vermischt und die Reaktionsmischung wird bis zum Ende der Umsetzung gerührt.

15

Die Aufarbeitung der Produkte der sechsten Umsetzungsstufe kann auf übliche Weise durchgeführt werden. Beispielsweise kann die Reaktionsmischung auf (Eis-) Wasser gegeben werden und nach Ansäuern mit einer starken Säure wie z.B. Salzsäure das N-substituierte 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamin der allgemeinen Formel (XI) als kristallines Produkt durch Absaugen isoliert werden.

20

Die nach der sechsten Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlichen N-substituierten 2-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamine der allgemeinen Formel (XI) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

25

Die siebente Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird unter Verwendung eines Metallcyanids durchgeführt. Als Metallcyanide sind hierbei Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-cyanide wie z.B. Natrium, Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, Magnesium-, Calcium- und Barium-cyanid, insbesondere aber Übergangs-

30

metallcyanide wie Kupfer(I)-cyanid zu nennen. Auch Gemische der genannten Metallcyanide, in denen jedoch in jedem Fall Kupfer(I)-cyanid enthalten sein sollte, können eingesetzt werden.

5 Die siebente Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird gegebenenfalls unter Verwendung eines oder mehrerer Verdünnungsmittel durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen hierbei vor allem aprotisch-polare organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere Ether, wie Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder
10 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.

15 Vorzugsweise wird ein hochsiedendes aprotisch-polares organisches Lösungsmittel wie z.B. N-Methyl-pyrrolidon als Verdünnungsmittel eingesetzt.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der siebenten Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden.

20 Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 50°C und 200°C, vorzugsweise zwischen 80°C und 180°C, insbesondere zwischen 100°C und 160°C.

Die siebente Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, die siebente

25 Stufe unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - durchzuführen.

Zur Durchführung der siebenten Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol eines N-substituierten 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylen-
30 diamins der allgemeinen Formel (XI) im allgemeinen zwischen 1 Mol und 1,5 Mol, vorzugsweise zwischen 1,1 und 1,3 Mol eines Metallcyanids ein.

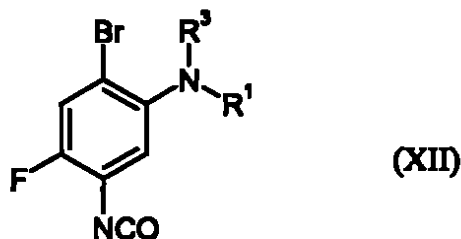
In einer bevorzugten Ausführungsform der siebenten Umsetzungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden das N-substituierte 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamin der allgemeinen Formel (XI), das Metallcyanid und das Verdünnungsmittel bei Raumtemperatur vermischt und bei erhöhter Temperatur bis zum Ende der Umsetzung gerührt.

Die Aufarbeitung der Produkte der siebenten Umsetzungsstufe kann auf übliche Weise durchgeführt werden. Beispielsweise wird unter vermindertem Druck eingengt, der Rückstand mit Essigsäureethylester und salzsaurer wässriger Eisen(III)-chlorid-Lösung verrührt, und über Kieselgel filtriert. Die organische Phase wird dann abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittel unter vermindertem Druck kann das N-substituierte 2,4-Diamino-5-fluor-benzonitril der allgemeinen Formel (I) als Rückstand erhalten werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können als Zwischenprodukte zur Herstellung von herbizid wirksamen Verbindungen verwendet werden (vgl. EP-A-648749, EP-A-648772, WO-A-95/29158).

Die Zwischenprodukte der allgemeinen Formeln (VIII), (X) und (XI) können ebenfalls als Vorstufen für die Herstellung von Herbiziden eingesetzt werden (vgl. EP-A-563384).

Auch die aus den N-substituierten 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiaminen der allgemeinen Formel (VIII) herstellbaren Isocyanate der allgemeinen Formel (XII)



in welcher

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

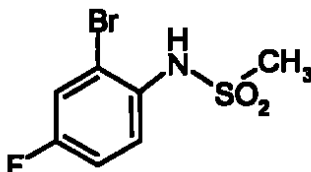
können als Vorstufen für Herbizide eingesetzt werden (vgl. EP-A-563384).

5

Die Isocyanate der allgemeinen Formel (XII) sind noch nicht aus der Literatur bekannt. Sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

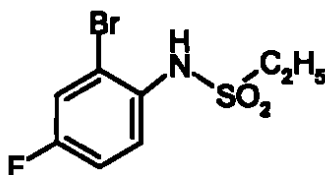
10

Man erhält die neuen Isocyanate der allgemeinen Formel (XII), wenn man N-substituierte 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamine der allgemeinen Formel (VIII) - oben - mit Phosgen in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie z.B. 1,4-Dioxan bei Temperaturen zwischen 20°C und 120°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Herstellungsbeispiele:**Erste Umsetzungsstufe:****5 Beispiel (IV-1)**

10 In einem 250 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und Rührer werden 18,5 g (0,097 mol) 2-Brom-4-fluor-anilin in 100 ml Methylenchlorid und 10 g (0,12 mol) Pyridin gelöst und bei 5°C mit 12,6 g (0,11 mol) Methansulfonsäurechlorid versetzt. Die Lösung wird 60 Minuten bei 20°C nachgerührt und dann mit 50 ml Wasser versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird mit 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erhält man 21,9 g reines N-(2-Brom-4-fluor-phenyl)-methansulfonsäureamid (84 % der Theorie).

15

Beispiel (IV-2)

20 In einem 1 l Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und Rührer werden 95 g (0,5 mol) 2-Brom-4-fluor-anilin in 400 ml Methylenchlorid und 44 g (0,55 mol) Pyridin gelöst und bei 0°C bis 5°C mit 65 g (0,5 mol) Ethansulfonsäurechlorid versetzt. Die Lösung wird 60 Minuten im Eisbad und 3 Stunden bei 20°C nachgerührt und dann mit 250 ml Wasser versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird mit 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

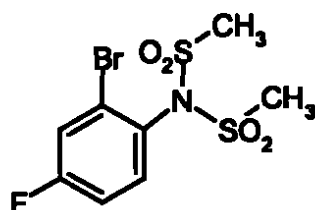
25 Nach Entfernen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erhält man 135 g N-(2-

Brom-4-fluor-phenyl)-ethansulfonsäureamid (91 % der Theorie), das laut gas-chromatografischer Analyse 95,8 %ig ist (Schmelzpunkt: 79-81°C).

Erste und zweite Umsetzungsstufe:

5

Beispiel (VI-1)

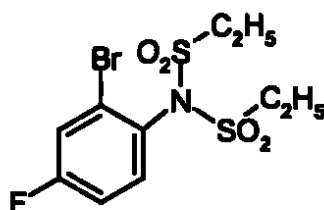


10

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und Rührer werden 19,0 g (0,1 mol) 2-Brom-4-fluor-anilin in 100 ml Acetonitril und 22,2 g (0,22 mol) Triethylamin gelöst und bei 10°C bis 20°C mit 25,2 g (0,22 mol) Methansulfonsäurechlorid versetzt. Die Lösung wird 60 Minuten bei 20°C nachgerührt und dann auf ein Gemisch aus 200 ml Eiswasser und 20 ml konz. Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, in 50 ml Methylenchlorid gelöst und die organische Phase wird Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 30,0 g N-(2-Brom-4-fluor-phenyl)-N-methylsulfonylmethansulfonsäureamid (87 % der Theorie), das laut HPLC 97,1 %ig ist.

15

Beispiel (VI-2)



20

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und Rührer werden 28,2 g (0,1 mol) N-(2-Brom-4-fluor-phenyl)-ethansulfonsäureamid in 100 ml Acetonitril und 11 g (0,11 mol) Triethylamin gelöst und bei 15°C bis 20°C mit 13 g (0,1 mol) Ethansulfonsäurechlorid versetzt. Die Lösung wird 60 Minuten bei 20°C nachgerührt und dann auf ein Gemisch aus 200 ml Eiswasser und 20 ml konz. Salzsäure gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abgesaugt, in 50 ml Methylenchlorid

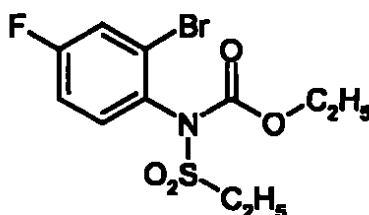
25

gelöst und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erhält man 31,6 g N-(2-Brom-4-fluor-phenyl)-N-ethylsulfonyl-ethansulfonsäureamid (81 % der Theorie), das laut HPLC 95,5 %ig ist (Schmelzpunkt: 114-116°C).

5

Zweite Umsetzungsstufe:

Beispiel (VI-3)

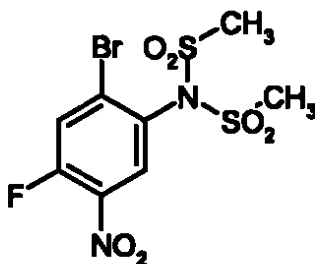


- 10 In einem 500 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und Rührer werden 56,2 g (0,199 mol) N-(2-Brom-4-fluor-phenyl)-ethansulfonsäureamid in 200 ml Methylenchlorid und 32 g (0,4 mol) Pyridin gelöst und bei 0°C bis 5°C mit 23,9 g (0,22 mol) Chlorameisensäure-ethylester versetzt. Die Lösung wird 2 Stunden bei 20°C nachgerührt und dann mit 100 ml Wasser versetzt. Die Phasen werden
- 15 trennt und die wäßrige Phase wird mit 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 65,8 g N-(2-Brom-4-fluor-phenyl)-N-ethoxycarbonyl-ethansulfonsäureamid (90,5 % der Theorie), das laut GC 96,9 %ig ist.

20

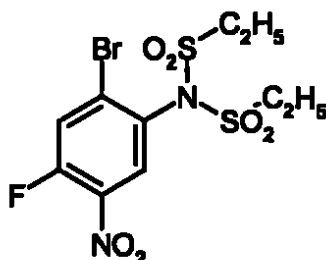
Dritte Umsetzungsstufe:

Beispiel (VII-1)

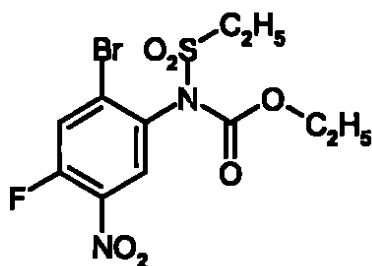


- In einem 250 ml Zweihalskolben mit Innenthermometer und Rührer werden 100 ml konz. Schwefelsäure und 35 ml konz Salpetersäure vorgelegt und auf 0°C bis 5°C gekühlt. Zu diesem Gemisch werden 24,3 g (0,07 mol) N-(2-Brom-4-fluor-phenyl)-N-methylsulfonyl-methansulfonsäureamid gegeben. Man läßt den Ansatz auf 20°C erwärmen, rührt eine Stunde nach und gibt die Reaktionslösung dann auf 300 g Eis. Der ausfallende Feststoff wird abgesaugt und in 100 ml Essigsäureethylester aufgenommen. Die organische Phase wird mit 50 ml Wasser und dann mit 50 ml gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 26,5 g reines N-(2-Brom-4-fluor-5-nitro-phenyl)-N-methylsulfonyl-methansulfonsäureamid (97 % der Theorie).

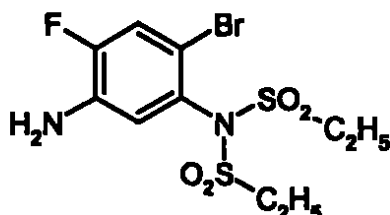
Beispiel (VII-2)



- In einem 250 ml Zweihalskolben mit Innenthermometer und Rührer werden 100 ml konz. Schwefelsäure und 35 ml konz Salpetersäure vorgelegt und auf 0°C bis 5°C gekühlt. Zu diesem Gemisch werden 29,9 g (0,08 mol) N-(2-Brom-4-fluor-phenyl)-N-ethylsulfonyl-ethansulfonsäureamid gegeben. Man läßt den Ansatz auf 20°C erwärmen, rührt eine Stunde nach und gibt die Reaktionslösung dann auf 300 g Eis. Der ausfallende Feststoff wird abgesaugt und in 100 ml Essigsäureethylester aufgenommen. Die organische Phase wird mit 50 ml Wasser und dann mit 50 ml gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 29,1 g N-(2-Brom-4-fluor-5-nitro-phenyl)-N-ethylsulfonyl-ethansulfonsäureamid (81,5 % der Theorie), das laut HPLC 93,9 %ig ist (Schmelzpunkt: 144-146°C).

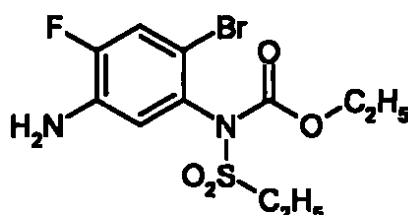
Beispiel (VII-3)

5 In einem 500 ml Zweihalskolben mit Innenthermometer und Rührer werden 270 ml konz. Schwefelsäure und 110 ml konz Salpetersäure vorgelegt und auf 0°C bis 5°C gekühlt. Zu diesem Gemisch werden 90,0 g (0,25 mol) N-(2-Brom-4-fluor-phenyl)-N-ethoxycarbonyl-ethansulfonsäureamid gegeben. Man läßt den Ansatz auf 15°C erwärmen, rührt zwei Stunden nach und gibt die Reaktionslösung dann auf 1 kg Eis. Der ausfallende Feststoff wird abgesaugt und in 300 ml Essigsäureethylester aufgenommen. Die organische Phase wird mit 100 ml Wasser und dann mit 100 ml gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. 10 Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 92.3 g N-(2-Brom-4-fluor-5-nitro-phenyl)-N-ethoxycarbonyl-ethansulfonsäureamid (88 % der Theorie), das laut HPLC 95,7 %ig ist.

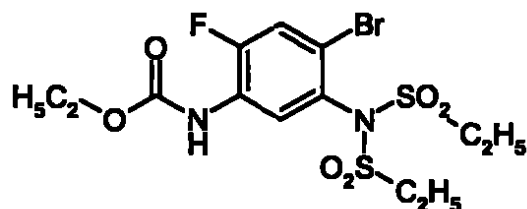
15 Vierte Umsetzungsstufe:Beispiel (VIII-1)

20 In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Innenthermometer und Rührer werden 8,4 g (0,02 mol) N-(2-Brom-4-fluor-5-nitro-phenyl)-N-ethylsulfonyl-ethansulfonsäureamid unter Erwärmen in 100 ml Essigsäure gelöst und bei 35°C mit 6,7 g (0,12 mol) Eisenpulver versetzt. Man erhitzt vorsichtig bis die exotherme Reaktion in Gang kommt (ca. 40°C) und hält dann durch leichtes Kühlen mit einem Wasserbad die Temperatur bei ca. 40°C. Das Gemisch wird nach beendeter Reaktion noch eine Stunde nachgerührt und dann filtriert. Die abgetrennten Feststoffe werden mit 20 ml

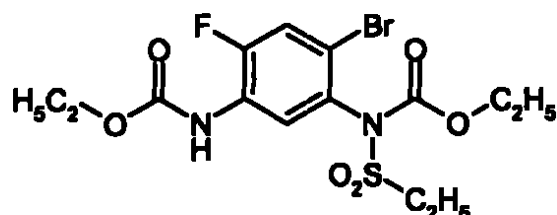
- 5 Essigsäure gewaschen und das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird in 100 ml Essigsäureethylester aufgenommen, mit 50 ml Wasser und dann mit 50 ml gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 2,9 g N-(2-Brom-4-fluor-5-amino-phenyl)-N-ethylsulfonyl-ethansulfonsäureamid (34 % der Theorie), das laut HPLC 91,0 %ig ist.

Beispiel (VIII-2)

- 10 In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Innenthermometer und Rührer werden 40,0 g (0,1 mol) N-(2-Brom-4-fluor-5-nitro-phenyl)-N-ethoxycarbonyl-ethansulfonsäureamid unter Erwärmen in 400 ml Essigsäure gelöst und bei 20°C mit 33,0 g (0,6 mol) Eisenpulver versetzt. Man erhitzt vorsichtig bis die exotherme Reaktion in Gang kommt (ca. 50°C) und hält dann durch leichtes Kühlen mit einem
- 15 Wasserbad die Temperatur bei ca. 50°C. Das Gemisch wird nach beendeter Reaktion noch eine Stunde nachgerührt und dann filtriert. Die abgetrennten Feststoffe werden mit 50 ml Essigsäure gewaschen und das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird in 100 ml Essigsäureethylester und 100 ml Wasser aufgenommen, die Wasserphase wird neutralisiert (pH = 7-8) und die Phasen werden getrennt. Die org. Phase wird mit 100 ml Wasser und dann mit 100 ml gesättigter
- 20 Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 34,3 g reines N-(2-Brom-4-fluor-5-amino-phenyl)-N-ethoxycarbonyl-ethansulfonsäureamid (93 % der Theorie).

Fünfte Umsetzungsstufe:Beispiel (X-1)

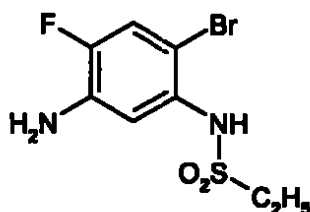
- 5 In einem 100 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und Rührer werden 2,8 g (0,0072 mol) N-(2-Brom-4-fluor-5-amino-phenyl)-N-ethylsulfonyl-ethansulfonsäureamid in 50 ml Acetonitril und 0,8 g (0,01 mol) Pyridin gelöst und bei 5-10°C mit 0,9 g (0,008 mol) Chlorameisensäure-ethylester versetzt. Die Lösung wird 60 Minuten bei 20°C nachgerührt und dann auf 100 ml Eiswasser gegeben. Der
- 10 ausfallende Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 3,3 g N-(2-Brom-4-fluor-5-ethoxycarbonylamino-phenyl)-N-ethylsulfonyl-ethansulfonsäureamid (99 % der Theorie) als hellbraunen Feststoff, das laut GC 90,6 %ig ist.

15 Beispiel (X-2)

- In einem 250 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und Rührer werden 16,6 g (0,045 mol) N-(2-Brom-4-fluor-5-amino-phenyl)-N-ethoxycarbonyl-ethansulfonsäureamid in 120 ml Chloroform und 4,4 g (0,055 mol) Pyridin gelöst
- 20 und bei 5°C bis 10°C mit 4,9 g (0,045 mol) Chlorameisensäure-ethylester versetzt. Die Lösung wird 1 h bei ca. 20°C nachgerührt und dann mit 100 ml Wasser versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird mit 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am
- 25 Rotationsverdampfer erhält man 17,4 g N-(2-Brom-4-fluor-5-ethoxycarbonylamino-

phenyl)-N-ethoxycarbonyl-ethansulfonsäureamid (87 % der Theorie), das laut HPLC 99,0 %ig ist (Schmelzpunkt: 142-143°C).

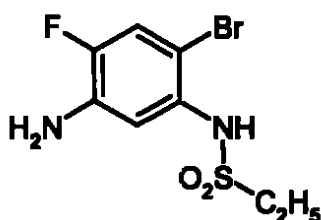
Beispiel (X-3)



5 In einem 100 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und Rührer werden 6,24 g (0,021 mol) N-(2-Brom-4-fluor-5-amino-phenyl)-ethansulfonsäureamid in 50 ml Methylenchlorid und 2,0 g (0,025 mol) Pyridin gelöst und bei 15°C bis 20°C mit 2,7 g (0,025 mol) Chlorameisensäure-ethylester versetzt. Die Lösung
10 wird 60 Minuten bei 20°C nachgerührt und dann mit 100 ml Wasser versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird mit 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 7,25 g N-(2-Brom-4-fluor-5-ethoxycarbonylamino-phenyl)-ethansulfonsäureamid (91 % der Theorie), das laut HPLC 97,2 %ig ist.
15

Sechste Umsetzungsstufe:

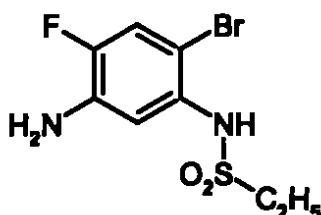
Beispiel (XI-1)



20 In einem 500 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer und Rührer werden 18,5 g (0,05 mol) N-(2-Brom-4-fluor-5-amino-phenyl)-N-ethoxycarbonyl-ethansulfonsäureamid in 100 ml Wasser und 20 ml konz. Natronlauge gelöst und 4 h auf 60°C bis 70°C erwärmt. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen, säuert vorsichtig mit 2N-
25 Salzsäure an (pH 1) und saugt den ausfallenden Feststoff ab. Nach Waschen mit

Wasser trocknet man den Feststoff im Exsikkator und erhält 13,7 g reines N-(2-Brom-4-fluor-5-amino-phenyl)-ethansulfonsäureamid (92 % der Theorie).

Beispiel (XI-2)



5

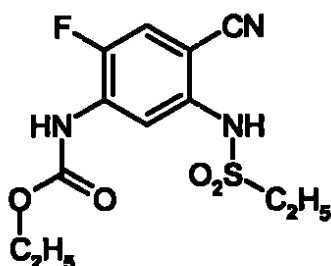
10

15

In einem 50 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer und Rührer werden 0,2 g (0,005 mol) Natriumhydrid (60 %ig) in 20 ml N,N-Dimethyl-formamid vorgelegt und unter Kühlung (0°C bis 5°C) mit 2,15 g (0,0046 mol) N-(2-Brom-4-fluor-5-ethoxycarbonylamino-phenyl)-N-ethylsulfonyl-ethansulfonsäureamid versetzt. Die Lösung wird 60 Minuten im Eisbad nachgerührt und dann auf ein Gemisch aus 10 ml konz. Salzsäure und 50 ml Eiswasser gegeben. Der ausfallende Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 1,4 g N-(2-Brom-4-fluor-5-ethoxycarbonylamino-phenyl)-ethansulfonsäureamid (82 % der Theorie), das laut HPLC 78,6 %ig ist.

Siebente Umsetzungsstufe:

Beispiel (I-1)

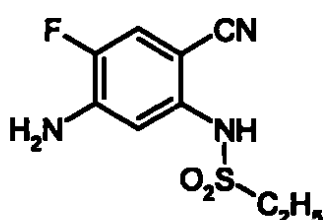


20

In einem 2 l Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rückflußkühler und Rührer werden 383,8 g (1,00 mol) N-(2-Brom-4-fluor-5-ethoxycarbonylamino-phenyl)-ethansulfonsäureamid und 107,5 g (1,20 mol) Kupfer(I)-cyanid in 1 Liter trockenem N-Methyl-pyrrolidon gelöst und 6 Stunden auf 140°C erhitzt. Man läßt auf Raum-

temperatur abkühlen und destilliert im Ölpumpenvakuum 800 ml N-Methylpyrrolidon ab. Der Rückstand wird mit 1 Liter Essigsäureethylester und salzsaure Eisen(III)-chlorid-Lösung versetzt. Das zweiphasige System wird über Kieselgel filtriert und die Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Der klebrige Rückstand wird zum Waschen mit Petrolether verrührt, abgesaugt und getrocknet. Man erhält 275,9 g N-(2-Cyano-4-fluor-5-ethoxycarbonylamino-phenyl)-ethansulfonsäureamid (75 % der Theorie), das laut HPLC 86,0 %ig ist.

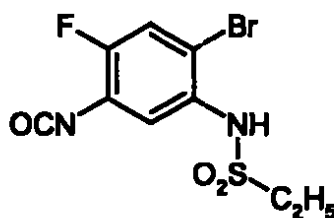
10 Beispiel (I-2)



15 In einem 50 ml Zweihalskolben mit Innenthermometer, Rückflußkühler und Rührer werden 1,49 g (0,005 mol) N-(2-Brom-4-fluor-5-amino-phenyl)-ethansulfonsäureamid und 0,49 g (0,0055 mol) Kupfer(I)-cyanid in 10 ml trockenem N-Methylpyrrolidon gelöst und 6 Stunden auf 130°C erhitzt. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und destilliert im Ölpumpenvakuum das N-Methylpyrrolidon ab. Im Rohprodukt befinden sich laut HPLC 76 % N-(2-Cyano-4-fluor-5-amino-phenyl)-ethansulfonsäureamid und 8,5 % Ausgangsverbindung.

20 Isocyanate der Formel (XII):

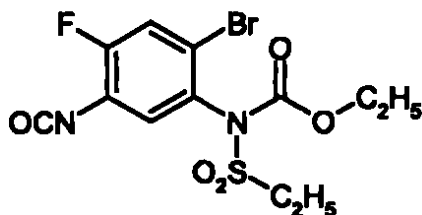
Beispiel (XII-1)



25 In einem 1 l Dreihalskolben mit Innenthermometer, Gaseinleitung und Rührer werden 50,0 g (0,165 mol) N-(2-Brom-4-fluor-5-amino-phenyl)-ethansulfonsäure-

amid in 490 ml Acetonitril gelöst und bei 15°C bis 20°C mit 7,3 g (0,2 mol) Hydrogenchlorid-Gas versetzt, woraufhin ein weißer Feststoff ausfällt. Die Suspension wird anschließend bei 20°C bis 60°C unter Rühren mit 69,3 g (0,70 mol) Phosgen versetzt und 150 Minuten bei 60°C nachgerührt. Man läßt über Nacht stehen und destilliert überschüssiges Phosgen ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 53,9 g 2-Fluor-4-brom-5-ethylsulfonylamino-phenylisocyanat (97 % der Theorie), das laut HPLC 96,2 %ig ist.

Beispiel (XII-2)



10

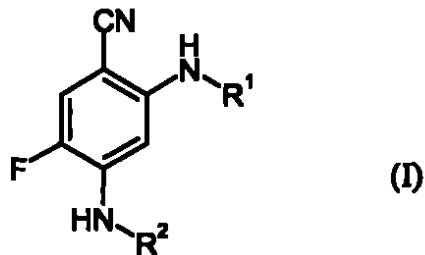
15

20

In einem 500 ml Vierhalskolben mit Innenthermometer, Gaseinleitung, Tropftrichter und Rührer werden 8 g (0,080 mol) Phosgen in 220 ml 1,4-Dioxan gelöst und bei 15°C bis 20°C mit 5,0 g (0,0135 mol) N-(2-Brom-4-fluor-5-amino-phenyl)-N-ethoxycarbonyl-ethansulfonsäureamid, gelöst in 70 ml 1,4-Dioxan, versetzt (1 h). Die Lösung wird anschließend auf 70°C bis 80°C erhitzt und weitere 35,4 g (0,35 mol) Phosgen werden eingeleitet. Nach ca. 3 Stunden lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und bläst über Nacht überschüssiges Phosgen mit Stickstoff aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 6,24 g 2-Fluor-4-brom-5-N-ethylsulfonyl-N-ethoxycarbonylamino-phenylisocyanat (86 % d. Th.), das laut HPLC 74 %ig ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von N-substituierten 2,4-Diamino-5-fluor-benzonitrilen der allgemeinen Formel (I)

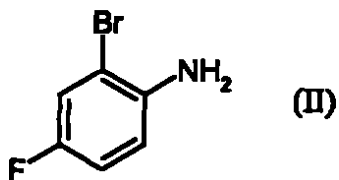


in welcher

R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl oder Aryl-sulfonyl steht und

R² für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkoxy-carbonyl oder Aryloxycarbonyl steht,

dadurch gekennzeichnet, dass man in einer ersten Umsetzungsstufe 2-Brom-4-fluor-anilin der Formel (II)



mit einem Acylierungs- oder Sulfonylierungsmittel der allgemeinen Formel (III)



in welcher

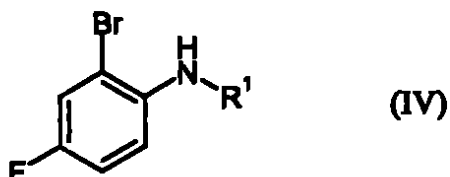
R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

X¹ für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und
gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel bei
Temperaturen zwischen -20°C und $+100^{\circ}\text{C}$ umgesetzt,

5

die hierbei erhaltenen N-substituierten 2-Brom-4-fluor-aniline der allge-
meinen Formel (IV)



in welcher

10

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

in einer zweiten Umsetzungsstufe mit Acylierungs- oder Sulfonylierungs-
mitteln der allgemeinen Formel (V)

15



in welcher

R^3 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl,
Alkoxycarbonyl, Arylsulfonyl, Arylcarbonyl oder Aryloxycarbonyl
steht und

20

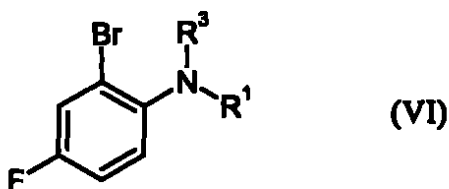
X^2 für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und
gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel bei
Temperaturen zwischen -20°C und 100°C umgesetzt,

25

die hierbei erhaltenen N-substituierten 2-Brom-4-fluor-aniline der allge-
meinen Formel (VI)

- 37 -



in welcher

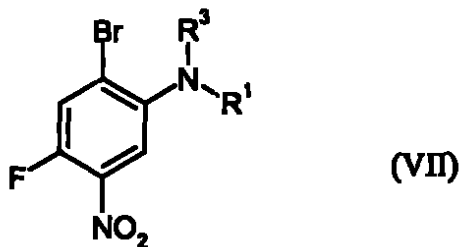
R^1 und R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,

5

in einer dritten Umsetzungsstufe mit Nitrierungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Nitrierungshilfsmittel und/oder gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel bei Temperaturen zwischen -30°C und $+50^{\circ}\text{C}$ umgesetzt,

10

die hierbei erhaltenen N-substituierten 2-Brom-4-fluor-5-nitro-aniline der allgemeinen Formel (VII)



in welcher

15

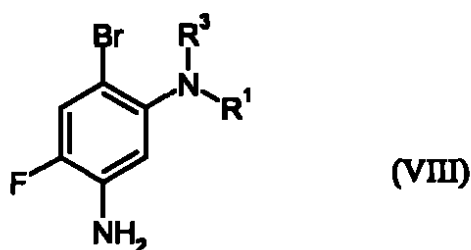
R^1 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben,

in einer vierten Umsetzungsstufe mit Reduktionsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reduktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel, bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C umgesetzt,

20

die hierbei erhaltenen N-substituierten 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamine der allgemeinen Formel (VIII)

- 38 -



in welcher

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

5

gegebenenfalls in einer fünften Umsetzungsstufe mit Acylierungsmitteln der allgemeinen Formel (IX)



in welcher

10

R^{3-1} mit Ausnahme von Wasserstoff die oben für R^3 angegebene Bedeutung hat und

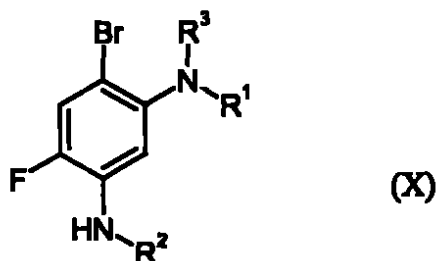
X^3 für Halogen steht,

15

gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel bei Temperaturen zwischen -20°C und $+100^\circ\text{C}$ umsetzt,

20

die in der vierten bzw. fünften Stufe erhaltenen N-substituierten 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamine der allgemeinen Formel (X)

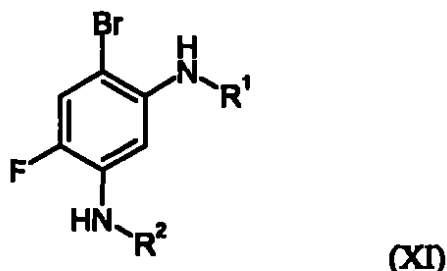


in welcher

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

5 in einer sechsten Stufe mit Wasser in Gegenwart eines oder mehrerer Hydrolysehilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C umgesetzt,

und die hierbei erhaltenen N-substituierten 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylen-diamine der allgemeinen Formel (XI)



10

in welcher

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

15

in einer siebenten Umsetzungsstufe mit einem Metallcyanid gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel bei Temperaturen zwischen 50°C und 200°C umgesetzt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

20

R^1 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Alkylsulfonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenylsulfonyl steht,

25

R^2 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der

Alkylgruppe, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenoxycarbonyl steht,

5 R³ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Alkylsulfonyl, Alkoxycarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenylsulfonyl, Phenylcarbonyl oder Phenoxycarbonyl steht,

10

X¹ für Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht,

X² für Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht, und

15

X³ für Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

20

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, n-, i-, s- oder t-Butylsulfonyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Phenylsulfonyl steht,

25

R² für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Phenoxycarbonyl steht,

30

5 **R³** für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, n-, i-, s- oder t-Butylsulfonyl, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, n- oder i-Propylcarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Phenylsulfonyl, Phenylcarbonyl oder Phenoxycarbonyl steht,

10 **X¹** für Fluor, Chlor oder Brom steht,

X² für Fluor, Chlor oder Brom steht, und

X³ für Fluor, Chlor oder Brom steht.

15

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, n- oder i-Butylsulfonyl steht,

20

R² für Wasserstoff oder für Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl steht,

25

R³ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, n- oder i-Butylsulfonyl, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, n- oder i-Propylcarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butylcarbonyl, für Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl steht,

30

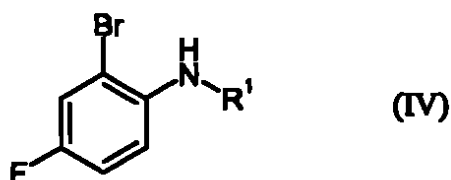
X¹ für Chlor steht,

X^2 für Chlor steht, und

X^3 für Chlor steht.

5

5. N-substituierte 2-Brom-4-fluor-aniline der allgemeinen Formel (IV)



10

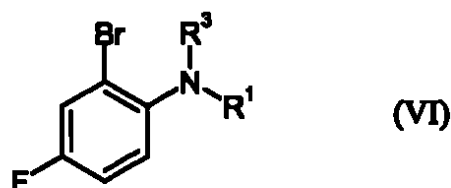
in welcher

R^1 die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung hat,

15

ausgenommen die Verbindungen N-(2-Brom-4-fluor-phenyl)-benzosulfonamid und N-(2-Brom-4-fluor-phenyl)-1,1,1-trifluor-methansulfonamid.

6. N-substituierte 2-Brom-4-fluor-aniline der allgemeinen Formel



20

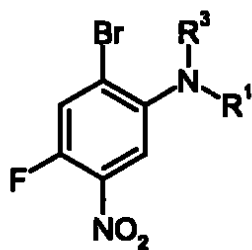
in welcher

R^1 und R^3 die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben.

7. N-substituierte 2-Brom-4-fluor-5-nitro-aniline der allgemeinen Formel (VII)

25

- 43 -



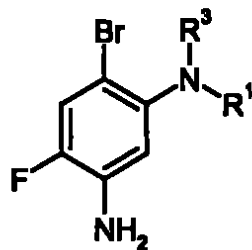
(VII)

in welcher

R^1 und R^3 die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben.

5

8. N-substituierte 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamine der allgemeinen Formel (VIII)



(VIII)

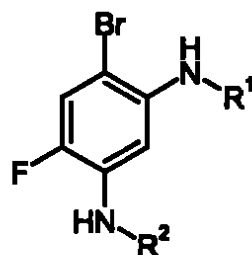
10

in welcher

R^1 und R^3 die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben.

9. N-substituierte 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamine der allgemeinen Formel (XI)

15



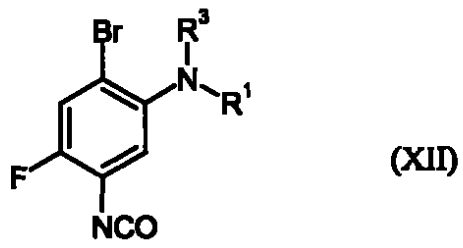
(XI)

in welcher

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

20

10. Verbindungen der allgemeinen Formel (XII)



5

in welcher

R¹ und R³ die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben.

Verfahren zur Herstellung von N-substituierten 2,4-Diamino-5-fluor-benzonitrilen und neue Zwischenprodukte

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von N-substituierten 2,4-Diamino-5-fluor-benzonitrilen, welche als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Herbiziden bekannt sind, neue N-substituierte 4-Brom-6-fluor-1,3-phenylendiamine, neue N-substituierte 2-Brom-4-fluor-5-nitro-aniline und neue N-substituierte 2-Brom-4-fluor-aniline als Zwischenprodukte dafür und Verfahren zu deren Herstellung.

125
120

TRADUCCION: Se traduce la carátula, la descripción y las reivindicaciones anexas a una copia de la solicitud de patente Alemana No. 199 62 932.3 escrita en Alemán, para el invento denominado: **BENZOILCICLOHEXANODIONAS SUSTITUIDAS**.

REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA

(emblema)

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

Expediente No. : 199 62 932.3
Fecha de presentación : 24 DE DICIEMBRE DE 1999
Nombre del Solicitante : BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Leverkusen/Alemania.
Título del invento : BENZOILCICLOHEXANODIONAS SUSTITUIDAS
Clasificación : C07C 253/00

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

Munich, el día 19 de Septiembre de 2000
OFICINA ALEMANA DE PATENTES Y MARCA
El Presidente
Por Delegación

((firma ilegible))

Niefiedt

Cinta tricolor y Sello de Oblea

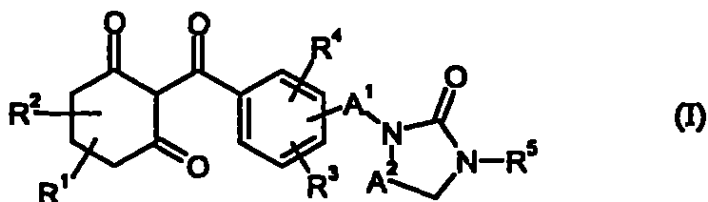
BENZOILCICLOHEXANODIONAS SUSTITUIDAS.

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

Se sabe ya que determinadas benzoilciclohexanodionas substituidas 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 substituidas 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 substituidas 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, substituidos respectivamente en caso dado por halógeno,
- R²** significa hidrógeno o significa alquilo o alquiltio respectivamente con 1 a 4

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

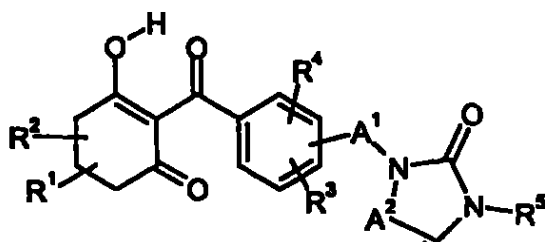
R^5 significa hidrógeno, significa amino, significa alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquilsulfonilo o alquilsulfonilamino respectivamente con 1 a 5 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por amino, por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4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

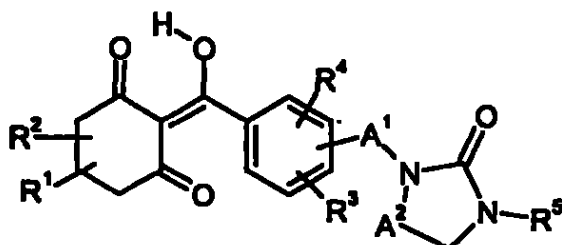
de carbono en los grupos cicloalquilo y, en caso dado, 1 a 3 átomos de carbono en la parte alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, significa cicloalquenilo con 5 o 6 átomos de carbono, o significa fenilo, fenil-alquilo con 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-tetrahydro-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, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n- o i-propoxicarbonilo 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

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,

R³ 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-

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-

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, diclorométilo, triclorométilo, 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, diclorométilo, triclorométilo, 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)-

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.

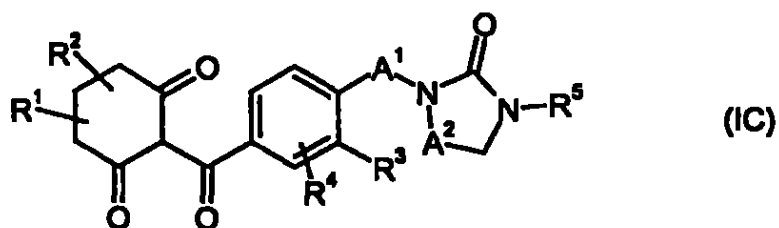
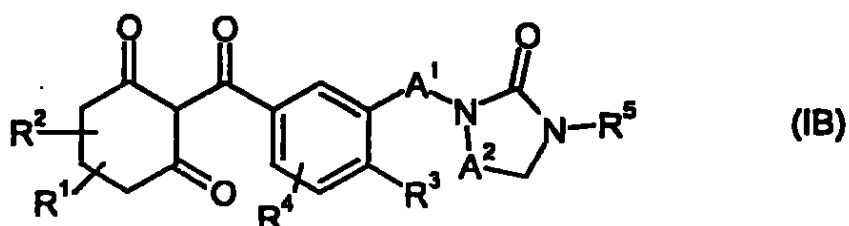
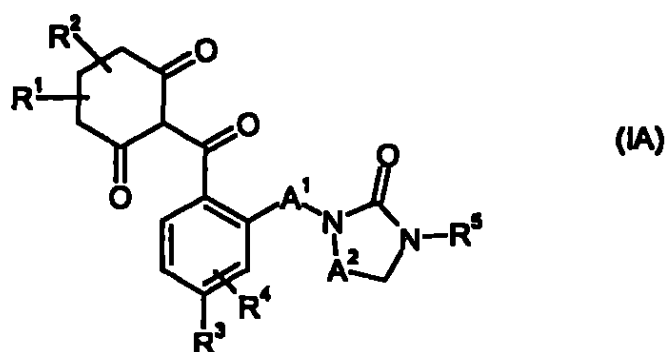
Según la invención son preferentes aquellos compuestos de la fórmula (I), en los que se presenta una combinación de los significados anteriormente de manera preferente.

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.

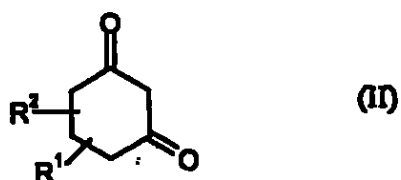
Las definiciones de los restos indicadas anteriormente de manera general o indicadas en los intervalos preferentes son válidas tanto para los productos finales de la fórmula (I) como también, de manera correspondiente, para los respectivos productos de partida o productos intermedios necesarios para 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:



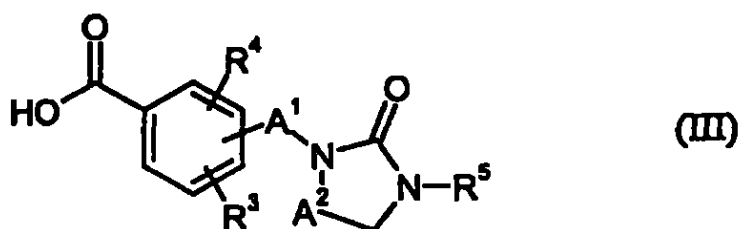
Las nuevas benzoilciclohexanodionas substituidas de la fórmula general (I) se caracterizan por una actividad herbicida potente y selectiva.

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)



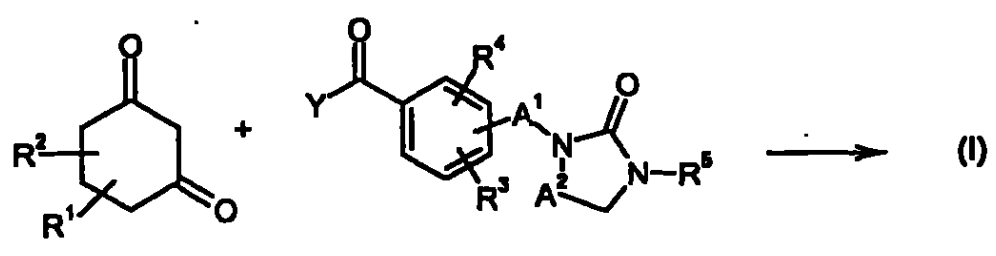
en la que

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:

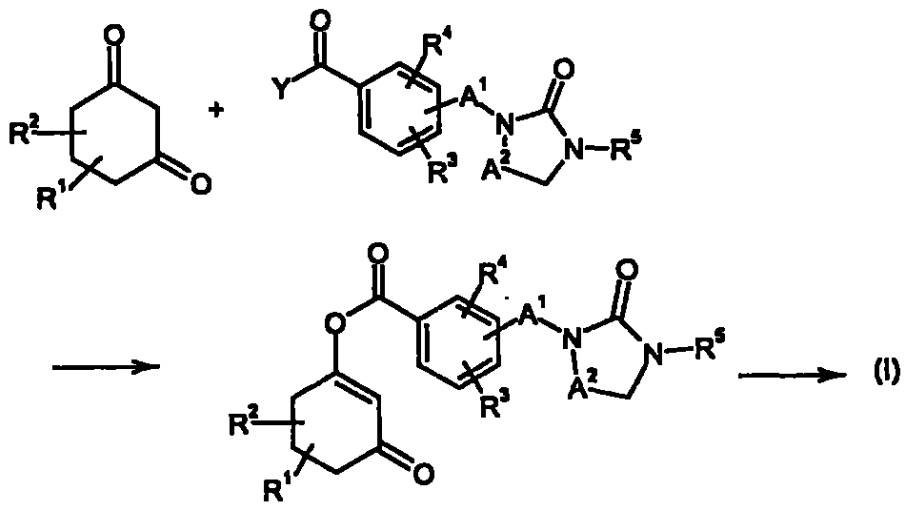
Reacción de la 1,3-ciclohexanodiona o sus derivados de la fórmula general (II)
-anterior- con derivados reactivos de ácidos benzoicos substituidos de la fórmula
general (III) -anterior- especialmente con cloruros de carbonilo correspondientes,
anhidridos de ácidos carboxílicos, cianuros de ácidos carboxílicos, 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).

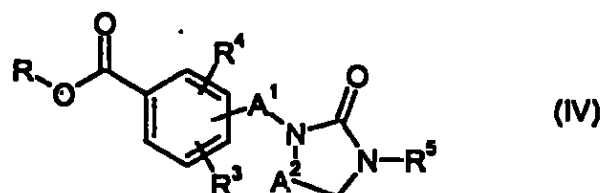
Los productos de partida de la fórmula general (II) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos.

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

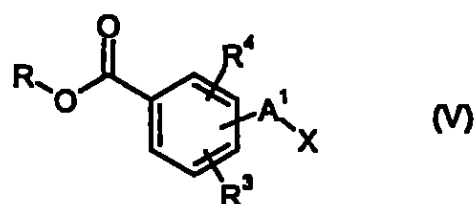
A^1 , A^2 , R^3 , R^4 y R^5 tienen el significado anteriormente indicado y

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)

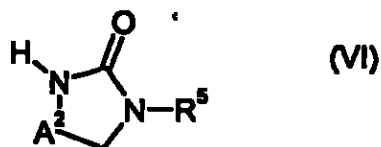


en la que

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

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

(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

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, dicitclohexilamina, etil-dicitclohexilamina, N,N-dimetil-anilina, N,N-dimetil-bencilamina, piridina, 2-metil-, 3-metil-, 4-metil-, 2,4-dimetil-, 2,6-dimetil-, 3,4-dimetil- y 3,5-dimetil-piridina, 5-etil-2-metil-piridina, 4-dimetil-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,

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 desecadas y no desecadas (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 sulfíticas de lignina y metilcelulosa.

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

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

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

Los productos activos según la invención pueden encontrar aplicación como tales o en sus formulaciones también en mezcla con herbicidas conocidos 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), Chlomethoxyfen, 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, Diallylate, 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, Tepraloxymid, Terbutylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron(-metilo), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron(-metilo), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin, Trifloxysulfuron, Triflusulfuron (-metilo), Tritosulfuron.

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

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

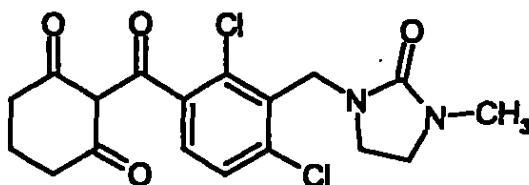
Los productos activos según la invención pueden aplicarse tanto antes como después del brote de las plantas. También pueden incorporarse, en el suelo antes de la siembra.

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

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

Ejemplos de obtención.

Ejemplo 1.



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

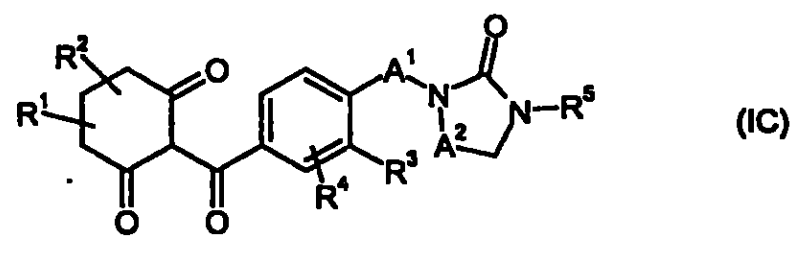
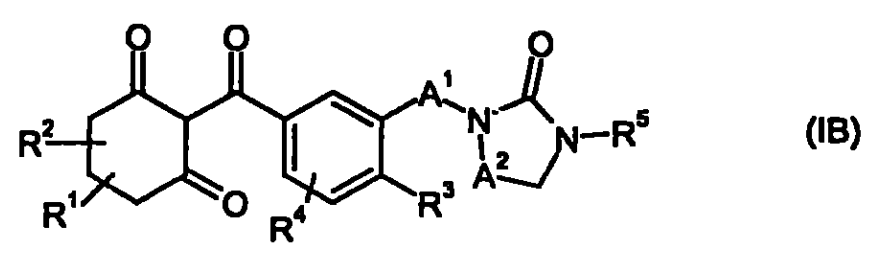
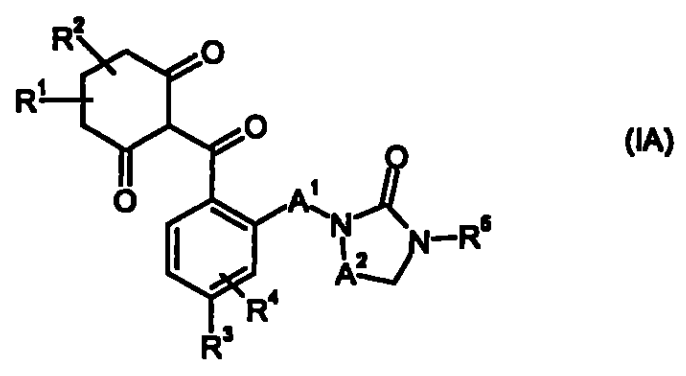
180
145

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-oxoimidazolidin-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.

146



182
147

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 ₃ H ₇ -i	H	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 3,22 ^{a)}
6	CH ₃	CH ₂ CH ₃	(5) C ₆ H ₅	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)}

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
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 ₂ H ₅ -i	H	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 3,09 ^u
11	CH ₃	CH ₃	(5) C ₆ H ₅	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 ₂ H ₅ -i	H	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 3,40 ^u
17	CH ₃	CH ₃	(5) C ₆ H ₅	H	Cl	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 3,38 ^u
18	CH ₃	CH ₂ 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) ₂	-	Cl	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 2,83 ^u
21	CH ₃	CH ₃	(5,5) (CH ₂) ₂	-	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

184
149

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 ₂	CH ₂	H	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) logP = 1,91 °
24	CH ₂	CH ₂	H	H	F	(2) Cl	CH ₃	(IB) logP = 1,96 °
25	CH ₂	CH ₂	H	H	CF ₃	-	C ₂ H ₅	(IA) logP = 2,68 °
26	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) P.f. p. 147 °C
27	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	(5) CH ₃	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) P.f. 142 °C
28	CH ₂	CH ₂	(4) CH ₃	(4) CH ₃	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) P.f. 140 °C
29	CH ₂	CH ₂	(5) C ₃ H ₇ -i	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) P.f. 162 °C
30	CH ₂	CH ₂	(5) C ₆ H ₅	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) P.f. 174 °C
31	CH ₂	CH ₂	(5,5) (CH ₂) ₃	-	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	CH ₃	(IB) P.f. 181 °C
32	CH ₂	CH ₂	(5) CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	(2) Cl	C ₂ H ₅	(IB) P.f. 40 °C

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
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 ₂	CH ₃	(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 ₂	(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 ₂	(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.

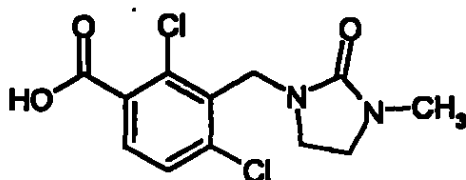
- (a) Eluyentes para la determinación en el intervalo ácido: 0,1 %, acetonitrilo; gradiente lineal desde 10 % de acetonitrilo hasta 90 % de acetonitrilo - los resultados de medición correspondientes están marcados en las tabla1 con ^{a)}.
- (b) Eluyentes para la determinación en el intervalo neutro: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

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-oxo-imidazolidin-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-oxo-imidazolidin-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:

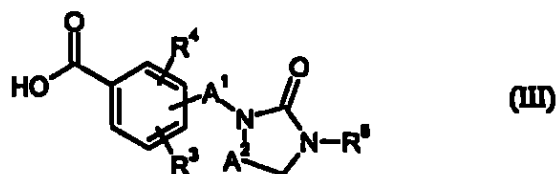
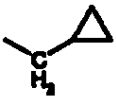
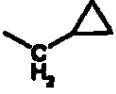
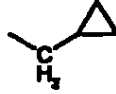
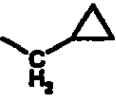
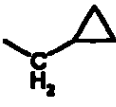


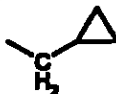
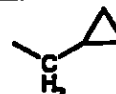
Tabla 2: Ejemplos de compuestos de la fórmula (III).

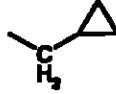
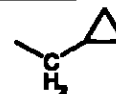
Ej. n°	(Posición) A ¹	A ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos físicos
III-2	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	C ₂ H ₅	Fp.: 228°C
III-3	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	Fp.: 223°C
III-4	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) SO ₂ CH ₃	CH ₃	Fp.: 214°C
III-5	(3) CH ₂	CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	CH ₃	Fp.: 184°C
III-6	(3) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(2) Cl	(4) Cl	CH ₃	Fp.: 240°C
III-7	(2) CH ₂	CH ₂ CH 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-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		

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	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	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	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	

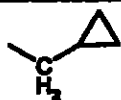
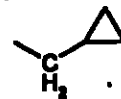
Ej. n°	(Posición) A ¹	A ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos físicos
III-27	(3) CH ₂	CH ₂	(2) OCH ₃	(4) Cl	NH ₂	
III-28	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) F	C ₂ H ₅	
III-29	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) F	i-C ₃ H ₇	
III-30	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) F		
III-31	(3) CH ₂	CH ₂	(2) Cl	(4) F		
III-32	(3) CH ₂	CH ₂	(2) 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	

160
155

Ej. n°	(Posición) A ¹	A ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos fisicos
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	

Ej. n°	(Posición) A ¹	A ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos físicos
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	

162
15+

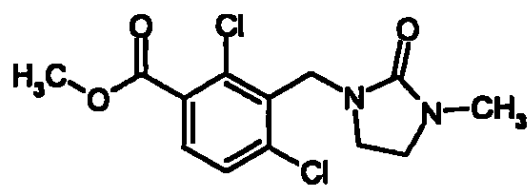
Ej. n°	(Posición) A ¹	A ²	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R ⁵	Datos físicos
III-66	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-	i-C ₃ H ₇	
III-67	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-		
III-68	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-		
III-69	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-	t-C ₄ H ₉	
III-70	(2) CH ₂	CH ₂ CH ₂	(4) CN	-	NH ₂	
III-71	(2) CH ₂	CH ₂	(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	

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	

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 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	

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:

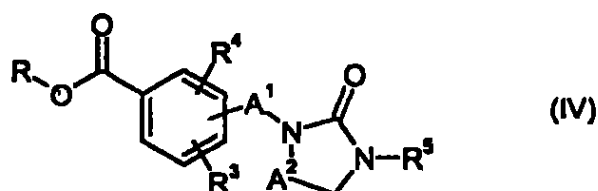


Tabla 3: Ejemplos de compuestos de la fórmula (IV).

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);

Ej. n°	(Posición) A ¹	A ²	R	(Posición) R ¹	(Posición) R ⁴	R ³	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)}

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.

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

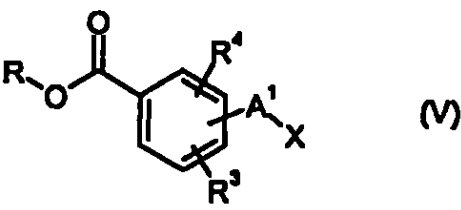


Tabla 4: Ejemplos de compuestos de la fórmula (V).

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	

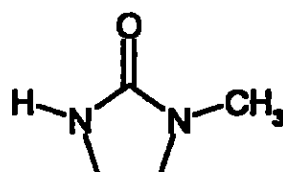
Ej. n°	(Posición) A ¹ X	(Posición) R ³	(Posición) R ⁴	R	Datos físicos
V-5	(2) CH ₂ Br	(4) SO ₂ CH ₃	-	C ₂ H ₅	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 4,96 ppm (s, CH ₂)
V-6	(2) CH ₂ Br	(4) SO ₂ CH ₃	-	CH ₃	logP = 1,87 ^{a)}
V-7	(2) CH ₂ Br	(4) CF ₃		C ₂ H ₅	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 4,96 ppm (s, CH ₂)
V-8	(2) CH ₂ Br	(4) 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	

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 mbares. 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).

172
167

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 (VI) indicados en la tabla 5 siguiente.

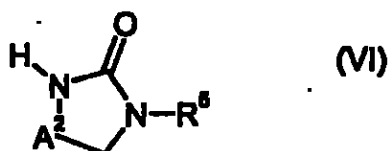
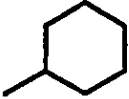
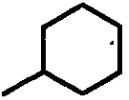
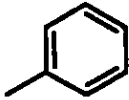
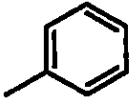
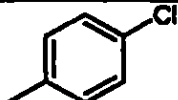
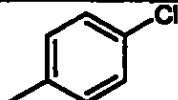
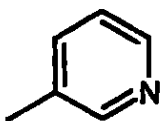
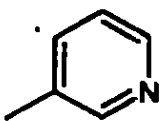
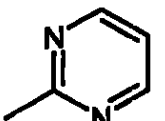
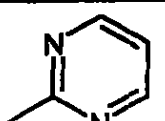


Tabla 5: Ejemplos de compuestos de la fórmula (VI).

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 ⁿ⁾

Ej. n°	A ¹	R ¹	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	

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

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).

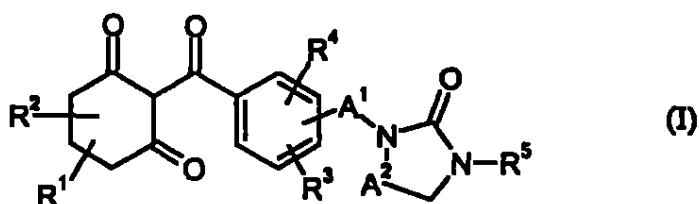
100 % = destrucción total.

125
121

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.

REIVINDICACIONES

1.- Benzoilciclohexanodionas substituidas 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 alcoxicarbonilo respectivamente con 1 a 4 átomos de carbono en los grupos alquilo, substituidos respectivamente en caso dado por halógeno,
- R² significa hidrógeno o significa alquilo o alquiltio respectivamente con 1 a 4 átomos de carbono, substituidos 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, 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,

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

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.

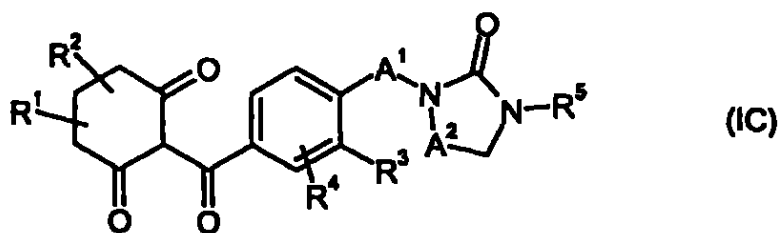
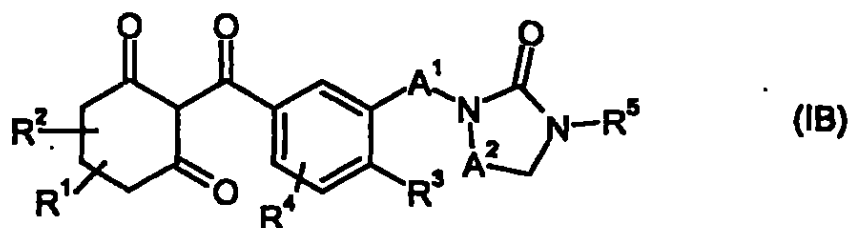
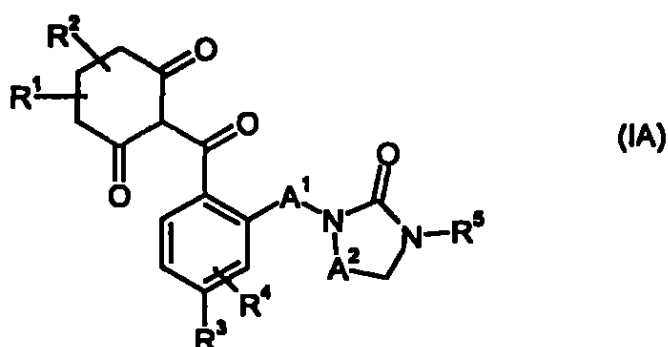
4.- Compuestos según la reivindicación 1, caracterizados porque

- 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.

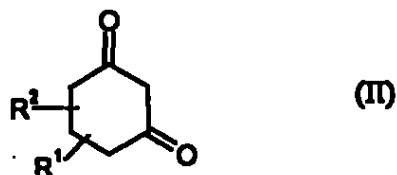
5.- Compuestos según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque se presentan en forma de sales de sodio, de potasio, de magnesio, de calcio,

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)

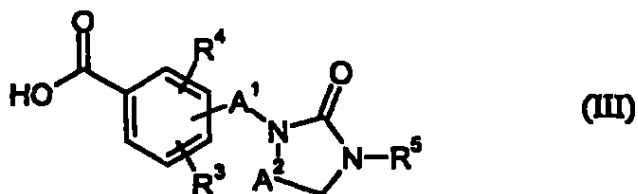


7.- Procedimiento para la obtención de benzoilciclohexanodionas substituidas según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se hace reaccionar la 1,3-ciclohexanodiona o sus derivados de la fórmula general (II),



en la que

R¹ y R² tienen el significado indicado en una de las reivindicaciones 1 a 4, con ácidos benzóicos substituidos de la fórmula general (III)



en la que

A¹, A², R³, R⁴ y R⁵ 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.

185
180

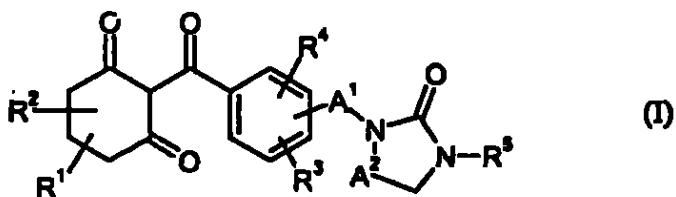
-61-

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.

1

RESUMEN

La invención se refiere a nuevas benzoilciclohexanodionas substituidas 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, y

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 tienen los significados indicados en la descripción,

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

187
182

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 00097417 00000000 Folios: 187
Fecha (RFB): 2000-12-22 16:38:42
Fruito : 002 PATENTES D 1 REGISTRADO/ 411 PRESENTAL
~~Resolución No. 00000000 de 2000~~

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 71,565
FECHA : NOVIEMBRE 20 DE 2000

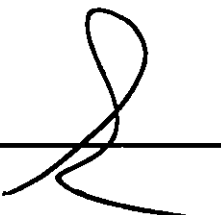
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	No. PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00110-6	2825220	16,327,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 30005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	608,000.00
	TOTAL :	\$ 608,000.00

SON: SEISCIENTOS OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

cto OCT-18 - FOL - 1 + 2

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PATENTE DE INVENCION [☒]

MODELO DE UTILIDAD [☐]

- Indicación de que se solicita la concesión de una patente [☐]
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [☐]
- Descripción de la invención [☐]
- Dibujos de ser estos pertinentes [☐]
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas [☐]

COMPLETA [☐]

INCOMPLETA [☐]

DISEÑO INDUSTRIAL [☐]

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial. [☐]
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud. [☐]
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño. [☐]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas. [☐]

COMPLETA [☐]

INCOMPLETA [☐]

ESQUEMA DE TRAZADO [☐]

- Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de trazado. [☐]
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud. [☐]
- Representación gráfica del esquema de trazado [☐]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas. [☐]

COMPLETA [☐]

INCOMPLETA [☐]


Firma Responsable

Fecha: _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 18
Conmutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 31 25 e-mail: info@pic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia

2020
Bogotá, DC

Doctor
EMILIO FERRERO
Apoderado

REFERENCIA:	Radicación No.	00-97417
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Oficio No.	0623
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que:

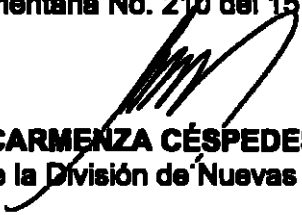
- Debe allegar copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente otorgado por el inventor al solicitante o a su causante (art. 26-k, Dec 486/2000).

- El interesado debe informar la dirección del solicitante, debido a que en la solicitud no aparece la misma. (Art. 27-b, D 486/00).

- Debe aclararse cuál es el número de la solicitud de la cual se pretende reivindicar prioridad, debido a que la que aparece en la solicitud (19962923.4) no coincide con la de la copia allegada (199 62 932.3).

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el artículo 8 de la Resolución Reglamentaria No. 210 del 15 de enero del 2001.


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 15 MAR. 2001.

Se recuerda al interesado que debe presentar, dentro de los dieciséis meses siguientes contados a partir de la fecha de presentación de la solicitud cuya prioridad se invoca, copia de la misma certificada por la autoridad que la expidió y, en los casos en que haya lugar, la traducción alémbre del capítulo reivindicatorio. El incumplimiento de éste plazo, acarreará la pérdida de la prioridad invocada.

202027/202022

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 382 2695
E-mail: Info@slc.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia