



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PCT

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

10-137673

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

COMPUESTOS DE PIPAZOL, PROYECTOS PARA SU PRODUCCION
Y HEPRICIDAS QUE LOS CONTIENEN

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD.

DOMICILIO

OSAKA, JAPON

74. APODERADO

LIZ CLEMENCIA DE PAEZ

C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D.C.,

(FORMA P-10)

20-12-2011

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-137673- -00000-0000

Fecha: 2010-11-05 11:47:42 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve. 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 133

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

- 1

☒ Patente de Invención.
☒ Capítulo I.
- ☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☐ Capítulo II.

2

SOLICITANTE

(71)

Nombre: ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD.
sociedad constituida y existente bajo las leyes de Japón.

Dirección: Edobori 1-chome,
Nishi-ku,
Osaka-shi,
Osaka 5500002,
Japón

Domicilio: Osaka-shi,
Osaka 550002,
Japón

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número _____

3

REPRESENTANTE

O APODERADO

Nombre: LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ

Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35

Teléfono: 347 36 11

Fax: 211 86 50

E-mail: clientes@cavelier.com

Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número 35.456.344 T. P. 23.555

4

INVENTOR (ES)

(72)

1. Masamitsu TSUKAMOTO
Ishihara Sangyo Kaisha., Ltd.,
Chuo Kenkyusho 3-1,
Nishi-shibukawa 2-chome,
Kusatsu-shi,
Shiga 5250025,
Japón

3. Souichiro NAGAYAMA
Ishihara Sangyo Kaisha., Ltd.,
Chuo Kenkyusho 3-1,
Nishi-shibukawa 2-chome,
Kusatsu-shi,
Shiga 5250025,
Japón

2. Hiroshi KIKUGAWA
Ishihara Sangyo Kaisha., Ltd.,
Chuo Kenkyusho 3-1,
Nishi-shibukawa 2-chome,
Kusatsu-shi,
Shiga 5250025,
Japón

4. Hiroshi HATA
Ishihara Sangyo Kaisha., Ltd.,
Chuo Kenkyusho 3-1,
Nishi-shibukawa 2-chome,
Kusatsu-shi,
Shiga 5250025,
Japón

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/JP2009/059489 Fecha: 19 de mayo de 2009
Publicación Internacional No. WO 2009/142318 A1 Fecha: 26 de noviembre de 2009

6

Título (54)

COMPUESTOS DE PIRAZOL, PROCESOS PARA SU PRODUCCIÓN Y HERBICIDAS QUE LOS CONTIENEN

7

Clasificación Internacional (51) C07D 231/020

2

8	Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
		<u>JP</u> <u>JP</u>	<u>20 de mayo de 2008</u> <u>9 de enero de 2009</u>	<u>2008-132190</u> <u>2009-003467</u>

9 **Comprobante de pago No.:** 10-89,902 **Fecha:** 25 de octubre de 2010

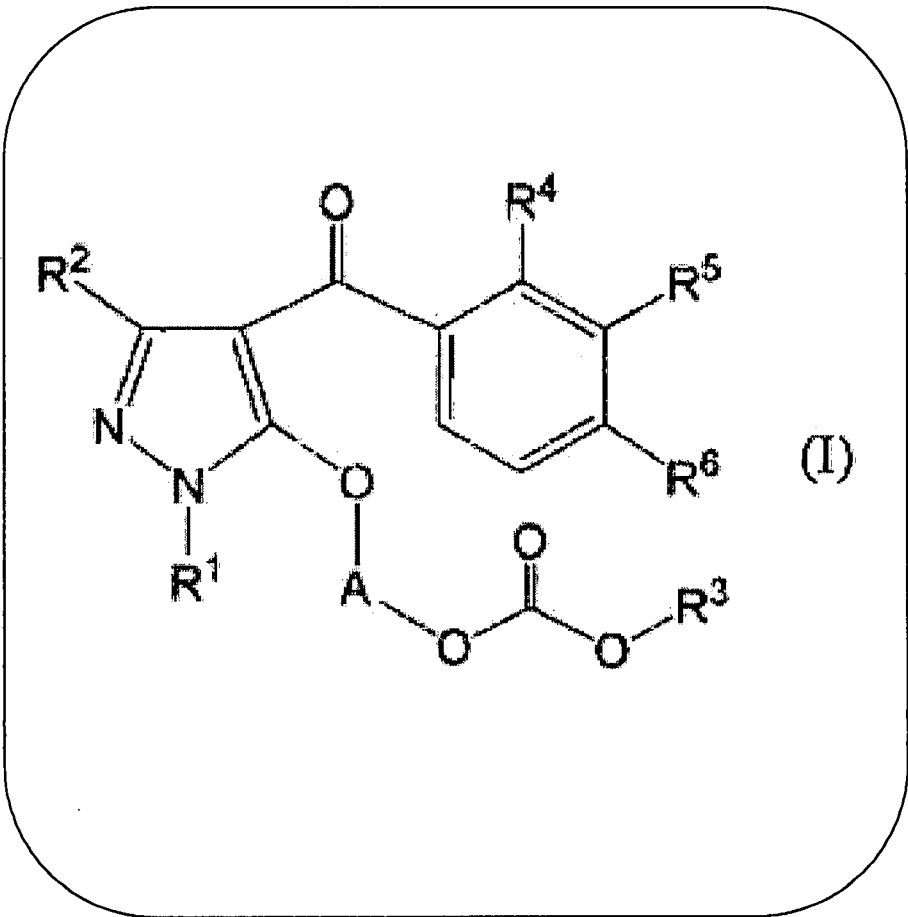
10 **Anexos:**

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 554.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

3

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ

FIRMA: Luz Clemencia de Páez
C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P. 23.555

8

4

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2009/142313 A1

Descripción:

Páginas 39 en el idioma original

Páginas 65 en español

Reivindicaciones: Número (s) 9

Figuras: Número (s)

2. ☒ Forma PCT/ISA/210. Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA
FASE INTERNACIONAL**

Notaría
Sexta

6

DEL CÍRCULO DE BOGOTÁ, D.C.

COPIA NUMERO 5

DE LA ESCRITURA NUMERO:
FECHA: 03/Mayo/2010

23111

ACTO O CONTRATO:
PODER ESPECIAL
OTORGANTES:
ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD
LUZ CLEMENCIA DE PAEZ



AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA SEXTA

CARRERA 9 No. 69-31 - PBX: 317 01 00 - FAX: 314 56 41
Correo Electrónico: notaria6debgta@etb.net.co



ESCRITURA PUBLICA NUMERO 2311
DOS MIL TRESCIENTOS ONCE
DE FECHA: TRES (03) DE MAYO DEL AÑO DOS MIL DIEZ
(2010)
OTORGADA EN LA NOTARIA SEXTA (6a) DEL CIRCULO

DE BOGOTA D.C.

CLASE DE ACTO O CONTRATO: PODER ESPECIAL

DE: CAVELIER ABOGADOS	Nit. 860.041.367-3
A : LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ	C.C. 35.456.344
NIDIA OSORIO LÓPEZ	C.C. 39.787.682
OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA	C.C. 79.524.634
EDNA DARMELY SARMIENTO CHARRY	C.C. 52.006.265
JORGE CHAVARRO ARIZTIZABAL	C.C. 16.209.380

En la ciudad de Bogotá D.C. República de Colombia, ante mí, AMPARO QUINTERO
ARTURO Notaria sexta (6a.) de éste círculo notarial, se
otorgó la presente escritura pública que se consigna en los siguientes términos:

COMPARECENCIA: Con minuta escrita, compareció el señor **CARLOS ALBERTO GALLÓN GIRALDO**, mayor de edad, vecino de esta ciudad, casado, identificado con la cédula de ciudadanía No. 19.066.425 de Bogotá, y dijo:-----

ESTIPULACIONES: -----

PRIMERA.- Que obra en su calidad de representante legal de la sociedad denominada **CAVELIER ABOGADOS** domiciliada en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia. -----

SEGUNDA: Que **ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD.**, sociedad constituida y existente bajo las leyes de Japón, domiciliada en Edobori 1-chome, Nishi-ku, Osaka-shi. Osaka, 5500002, Japón, designó a **CAVELIER ABOGADOS** como su representante para la Propiedad Industrial en Colombia con facultades de nombrar apoderados tal como consta en la copia auténtica del documento de representación que se protocoliza. -----

TERCERA.- Que en su carácter de representante legal de **CAVELIER ABOGADOS**, y en desarrollo de la facultad otorgada por **ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD.**, confiere poder a los abogados **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, T.P.A.** No. 23.555, identificada con cédula de ciudadanía número 35.456.344 de



Usaquen, **NIDIA OSORIO LOPEZ**, T.P.A. No.73.366, identificada con cédula de ciudadanía número 39.787.682 de Bogotá, **OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA**, T.P.A. No. 71.027 identificado con cédula de ciudadanía número 79.524.634 de Bogotá, **EDNA DARMELY SARMIENTO CHARRY**, T.P.A. 65.794 identificada con cédula de ciudadanía número 52.006.265 de Bogotá y **JORGE CHAVARRO ARIZTIZABAL**, T.P.A. No. 40.119, identificado con cédula de ciudadanía número 16.209.380 de Cartago (Valle), mayores de edad, vecinos de Bogotá, para que representen a la sociedad a cuyo nombre actúa, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, incluyendo 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, diseños industriales, trazado de circuitos integrados, secretos industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, variedades vegetales, denominaciones de origen e indicaciones de procedencia, 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, cancelación administrativa o judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales y de nombres de dominio junto con su administración y pago; y en general los procesos civiles, penales, administrativos o contencioso- administrativos, de conciliación, arbitramento, tutela relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. -----

CUARTO.- Que los apoderados designados están facultados en todos los asuntos arriba determinados para sustituir este mandato, transigir, conciliar, arbitrar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y ratificar los actos de agentes oficiosos. -----

QUINTO- Que protocoliza con la presente escritura, un certificado expedido por la Cámara de Comercio de Bogotá, que acredita la constitución y personería de la sociedad **CAVELIER ABOGADOS**, igualmente protocoliza copia autenticada del



01



* 9 1 8 3 8 9 2 6 *

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

28 DE ABRIL DE 2010

HORA 12:15:41

E029220662

PAGINA: 1 de 3

* EN JUNIO DE ESTE AÑO SE ELEGIRAN JUNTA DIRECTIVA Y REVISOR FISCAL *
* DE LA CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA. LAS INSCRIPCIONES DE *
* CANDIDATOS DEBEN HACERSE EN LA PRIMERA QUINCENA DE MAYO. *
* PARA INFORMACION DETALLADA DIRIGIRSE A LA SEDE PRINCIPAL, QUINTO *
* PISO, O COMUNICARSE AL SIGUIENTE TELEFONO: 5941000 EXTENSION 3899. *

CERTIFICADO DE EXISTENCIA Y REPRESENTACION LEGAL O INSCRIPCION DE DOCUMENTOS

CERTIFICA:

NOMBRE : CAVELIER ABOGADOS

N.I.T. : 860041367-3

DOMICILIO : BOGOTA D.C.

CERTIFICA:

NO: 00820237

CERTIFICA:

CONSTITUCION : QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0006233 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE SEPTIEMBRE DE 1974, INSCRITA EL 26 DE SEPTIEMBRE DE 1974 BAJO EL NUMERO 00021234 DEL LIBRO IX, SE CONSTITUYO LA SOCIEDAD CIVIL DENOMINADA: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER.

CERTIFICA :

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0001000 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE MARZO DE 1983, INSCRITA EL 5 DE ABRIL DE 1983 BAJO EL NUMERO 00130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE : CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER. POR EL DE : CAVELIER ABOGADOS

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NUMERO 1.000 OTORGADA EN LA NOTARIA 6A. DE BOGOTA EL 10 DE MARZO DE 1.983, INSCRITA EN ESTA CAMARA DE COMERCIO EL 5 DE ABRIL DE 1.983 BAJO EL NUMERO 130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER, POR EL DE: CAVELIER ABOGADOS, E INTRODUIJO OTRAS REFORMAS.

CERTIFICA:

CERTIFICA

QUE POR E.P.NO. 2.034 DE LA NOTARIA 6 DE SANTAFE DE BOGOTA DEL 18 DE ABRIL DE 1.995, INSCRITA EL 27 DE ABRIL DE 1.995 BAJO EL NO. 5.927 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD TRASLADO SU DOMICILIO DE LA CIUDAD DE SANTAFE DE BOGOTA D.C. AL MUNICIPIO DE TABIO (CUNDINAMARCA) .-.

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 7710 DE LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA DEL 10 DE OCTUBRE DE 1984, INSCRITA EL 15 DE NOVIEMBRE DE 1984 BAJO EL NO. 1559 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD CAMBIO SU

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

- 3 MAYO 2010

PARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA



NATURALEZA JURIDICA DE SOCIEDAD COMERCIAL A SOCIEDAD CIVIL.

CERTIFICA:

REFORMAS:

ESCRITURAS NO.	FECHA	NOTARIA	INSCRIPCION
842	10-V-1.977	18. BTA.	27-V-1.977-NO. 46.204
3.430	1-VII-1.980	6A. BTA.	3-IX-1.980-NO. 89.582
4.844	10-IX-1.980	6A. BTA.	8-X-1.980-NO. 91.261
432	10-II-1.983	6A. BTA.	1-III-1.983-NO.129.337
7.710	10-X-1.984	6A. BTA.	15-XI-1.984-NO. 1.559
7.305	21-X-1.985	6A. BTA.	18-XI-1.985-NO. 1.906
2.567	29-IV-1.987	6A. BTA.	7-V- 1.987-NO. 2.386
4.278	3-VII-1.987	6A. BTA.	23-VII-1987 NO.215.652
2.657	25- IV-1.988	6A. BTA.	19- V -1988-NO. 2,740
9.033	21-XII-1.990	6A. BTA.	10- I - 1991-NO. 3.786
25	3- I -1.991	6A. BTA.	10- I - 1991-NO. 3.787
1.608	8-III-1.991	6A. BTA.	14-III- 1991-NO. 3.841
2.155	2-IV- 1.991	6A. BTA.	8-IV - 1991-NO. 3.862
797	7-II -1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO. 3.882
1.739	14-III-1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO. 3.881
5.886	21-VIII-1.991	6A. BTA	27-VIII-1991 NO. 4.019
8.596	4-XII -1.991	6A. BTA	16-III -1992 NO. 4.430
1.494	10-III -1.992	6A. BTA.	19-III -1992 NO. 4.436
4.205	8 -VII -1.992	6A. BTA.	15-VII -1992 NO. 4.554
8.829	16-XII -1.992	6A. BTA.	24-XII -1992 NO. 4.819
12	5-I -1.993	6 STAFE BTA	13-I -1993 NO. 4.850
4.877	29-VI -1.993	6 STAFE BTA	7-VII -1993 NO. 5.065
5.216	12-VII -1.993	6 STAFE BTA	16-VII -1993 NO. 5.077
ACTA NO.71	2-IX- 1.993	JUNTA DE SOCIOS	29-IX- 1993 NO. 5.174
2.034	18-IV- 1.995	6 STAFE BTA	27- IV -1995 NO. 5.937
2.227	25-IV-1.995	6 STAFE BTA	18-VIII-1.995 NO. 6.092
7.594	12-XII-1.995	6 STAFE BTA	19- XII-1.995 NO. 6.294
676	11- II-1.997	6 STAFE BTA	14- II -1.997 NO. 6.873

CERTIFICA:

REFORMAS:

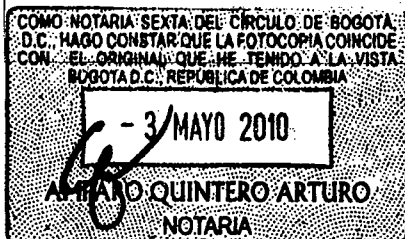
E. P. NO.	FECHA	NOTARIA	CIUDAD	FECHA	NO. INSC.
0004506	1997/07/28	0006	BOGOTA D.C.	1997/09/02	00007115
0002103	1998/04/08	0006	BOGOTA D.C.	1998/04/21	00007426
0005326	1998/08/06	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/13	00007544
0005538	1998/08/14	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/27	00007564
0007760	1998/11/10	0006	BOGOTA D.C.	1998/11/12	00007644
0006709	1997/11/04	0006	BOGOTA D.C.	2000/12/04	00008481
0003034	2003/05/30	0006	BOGOTA D.C.	2003/06/04	00882729
0003786	2004/07/16	0006	BOGOTA D.C.	2004/07/28	00009703
0001432	2005/03/18	0006	BOGOTA D.C.	2005/04/07	00009917
0004818	2005/08/22	0006	BOGOTA D.C.	2005/08/26	00010008
0005506	2007/07/17	0006	BOGOTA D.C.	2007/07/24	00010841
5453	2009/10/19	0006	BOGOTA D.C.	2009/10/21	00012243
1336	2010/03/16	0006	BOGOTA D.C.	2010/03/24	00012506

CERTIFICA:

VIGENCIA: QUE LA SOCIEDAD NO SE HALLA DISUELTA. DURACION HASTA EL 10 DE SEPTIEMBRE DE 2024 .

CERTIFICA:

OBJETO SOCIAL: LA SOCIEDAD TENDRA POR OBJETO : EL EJERCICIO DE LA ACTIVIDAD PROFESIONAL DE ABOGADOS. EN DESARROLLO DE ESTE OBJETO LA SOCIEDAD PODRA ADQUIRIR, CONTRAER OBLIGACIONES Y CELEBRAR TODA CLASE DE CONTRATOS DIRECTAMENTE RELACIONADOS Y SUBORDINADOS AL





01



* 9 1 8 3 8 9 2 7 *

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

28 DE ABRIL DE 2010

HORA 13:15:41

R028220663

PAGINA: 2 de 3

MISMO, INCLUSIVE LOS DE ARRENDAMIENTO, HIPOTECA, MUTUO CON O SIN INTERES, MANDATO CIVIL Y COMERCIAL, Y SOCIEDAD, ASI COMO PARTICIPAR EN ASOCIACIONES CIENTIFICAS, GREMIALES O PROFESIONALES SIN ANIMO DE LUCRO.

CERTIFICA:

CAPITAL Y SOCIOS: \$10,000.00 DIVIDIDO EN 10,000.00 CUOTAS CON VALOR NOMINAL DE \$1.00 CADA UNA, DISTRIBUIDO ASI :

- SOCIO CAPITALISTA (S)

ASOCIACION CAVELIER DEL DEPECHO

N.I.T. 000008001722568

NO. CUOTAS: 8,800.00

VALOR: \$8,800.00

GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE

C.E. 000000000131100

NO. CUOTAS: 1,200.00

VALOR: \$1,200.00

- SOCIO INDUSTRIAL (S)

SUAREZ DE PAEZ LUC CLEMENCIA

C.C. 0000000035456244

NO. CUOTAS: 0.00

VALOR: \$0.00

CHAVARRO JORGE

C.C. 0000000016209380

NO. CUOTAS: 0.00

VALOR: \$0.00

TOTALES

NO. CUOTAS: 10,000.00

VALOR: \$10,000.00

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURAS PUBLICAS NO. 001431 Y 001432 DEL 18 DE MARZO DE 2005 DE LA NOTARIA 06 DE BOGOTA D.C., INSCRITA EL 07 DE ABRIL DE 2005 BAJO EL NO. 0009918 Y 0009917, RESPECTIVAMENTE DEL LIBRO XIII, DE LAS MIL DOSCIENTAS (1200) PARTES DE INTERES SOCIAL RADICADAS EN CAJERA DE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER, SEISCIENTAS (600) PARTES ESTAN GRAVADAS O AFECTADAS EN PROPIEDAD FIDUCIARIA A FAVOR DE LAS SIGUIENTES PERSONAS : GERMAN CAVELIER FRANCO, ERNESTO CAVELIER FRANCO, JORGE CAVELIER FRANCO, INES CAVELIER FRANCO, GUILLERMO CAVELIER FRANCO, ELENA CAVELIER FRANCO, ALEJANDRO CAVELIER FRANCO, BEATRIZ CAVELIER FRANCO, Y LUCIA CAVELIER FRANCO.

CERTIFICA:

REPRESENTACION LEGAL: EL REPRESENTANTE LEGAL ES EL DIRECTOR. EL SOCIO FUNDADOR GERMAN CAVELIER GAVIRIA TENDRA EL CARACTER DE PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO, PARTICIPARA POR DERECHO PROPIO EN EL CONSEJO SUPERIOR Y EN EL CONSEJO DIRECTIVO Y LLEVARA LA REPRESENTACION LEGAL DE LA SOCIEDAD CUANDO LO ESTIME PERTINENTE SIN LIMITACION ALGUNA. IGUAL PARTICIPACION Y ATRIBUCIONES TENDRA SU SUPLENTE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER CUANDO OCUPE EL CARGO, EN CASO DE FALTA ABSOLUTA DE GERMAN CAVELIER GAVIRIA. LOS SOCIOS COLECTIVOS ESTAN AUTORIZADOS PARA EJERCER LA REPRESENTACION DE LA SOCIEDAD EN CUALQUIER TIEMPO, SIN PERJUICIO DE LAS DELEGACIONES CONFERIDAS A LOS ORGANOS CREADOS POR LOS PRESENTES ESTATUTOS

CERTIFICA:

** NOMBRAMIENTOS **



QUE POR NO. 12 DE JUNTA DE SOCIOS DEL 14 DE AGOSTO DE 2009, INSCRITA EL 24 DE SEPTIEMBRE DE 2009 BAJO EL NUMERO 00012200 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE	IDENTIFICACION
DIRECTOR	
GALLON GIRALDO CARLOS	C.C. 000000019066425

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0004818 DE NOTARIA 6 DE BOGOTA D.C. DEL 22 DE AGOSTO DE 2005, INSCRITA EL 26 DE AGOSTO DE 2005 BAJO EL NUMERO 00010008 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE	IDENTIFICACION
PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO	
CAVELIER GAVIRIA GERMAN	C.C. 000000002877924
SUPLENTE DEL PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO	
GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE	C.E. 000000000131100

CERTIFICA:

FACULTADES DEL REPRESENTANTE LEGAL: APARTE DE LAS FACULTADES Y DEBERES QUE DE TIEMPO EN TIEMPO SE LE ASIGNEN POR EL CONSEJO SUPERIOR, EL DIRECTOR TENDRA LAS SIGUIENTES FUNCIONES : A) LA DE REPRESENTAR LEGALMENTE A LA SOCIEDAD ANTE LAS AUTORIDADES DE CUALQUIER ORDEN O NATURALEZA Y ANTE OTRAS PERSONAS NATURALES O JURIDICAS, CON FACULTADES PARA NOVAR, TRANSIGIR, COMPROMETER Y DESISTIR Y PARA COMPARECER EN JUICIOS INCLUSIVE EN AQUELLOS EN DONDE SE DISPUTE LA PROPIEDAD DE BIENES INMUEBLES; B) CUMPLIR Y HACER CUMPLIR LOS ESTATUTOS Y REGLAMENTOS DE LA SOCIEDAD; Y C) CREAR O SUPRIMIR TODOS LOS EMPLEOS QUE SEAN NECESARIOS DE ACUERDO CON EL CONSEJO SUPERIOR PARA EL BUEN FUNCIONAMIENTO DE LA SOCIEDAD, ASIGNARLES FUNCIONES, FIJAR SUS SALARIOS Y NOMBRAR LAS PERSONAS QUE DEBAN DESEMPEÑARLOS, ASI COMO RETIRARLOS Y REEMPLAZARLOS CUANDO HAYA LUGAR. CUANDO CUALQUIERA DE LOS ACTOS INDICADOS EN LA CLAUSULA ANTERIOR SE REFIERA A OPERACIONES CUYO MONTO EXCEDA DE LA SUMA EQUIVALENTE A CIENTO OCHENTA (180) SALARIOS MINIMOS MENSUALES, SU CELEBRACION REQUERIRA LA APROBACION PREVIA DEL CONSEJO SUPERIOR.

CERTIFICA:

** REVISOR FISCAL **
QUE POR ACTA NO. 0000071 DEL 2 DE SEPTIEMBRE DE 1993, INSCRITA EL 29 DE SEPTIEMBRE DE 1993 BAJO EL NUMERO 00005175 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

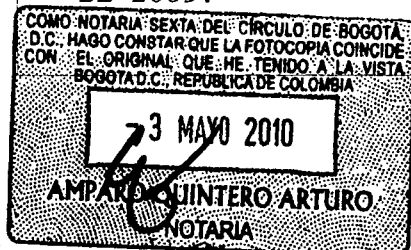
NOMBRE	IDENTIFICACION
REVISOR FISCAL	
RINCON FANDIÑO MIGUEL ALFONSO	C.C. 000000002877024

CERTIFICA:

DE CONFORMIDAD CON LO ESTABLECIDO POR LA LEY 962 DE 2005, LOS ACTOS DE REGISTRO AQUI CERTIFICADOS QUEDAN EN FIRME CINCO (5) DIAS HABILES DESPUES DE LA FECHA DE INSCRIPCION, SIEMPRE QUE NO SEAN OBJETO DE RECURSOS EN LA VIA GUBERNATIVA.

* * * EL PRESENTE CERTIFICADO NO CONSTITUYE PERMISO DE * * *
* * * FUNCIONAMIENTO EN NINGUN CASO * * *

SEÑOR EMPRESARIO, SI SU EMPRESA TIENE ACTIVOS INFERIORES A 30.000 SMLMV Y UNA PLANTA DE PERSONAL DE MENOS DE 200 TRABAJADORES, USTED TIENE DERECHO A RECIBIR UN DESCUENTO EN EL PAGO DE LOS PARAFISCALES DE 75% EN EL PRIMER AÑO DE CONSTITUCION DE SU EMPRESA, DE 50% EN EL SEGUNDO AÑO Y DE 25% EN EL TERCER AÑO. LEY 590 DE 2000 Y DECRETO 525 DE 2009.



8



01



* 9 1 8 3 8 9 2 8 *

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

28 DE ABRIL DE 2010

HORA 12:15:41

EC28220663

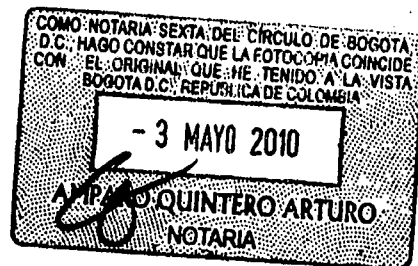
PAGINA: 3 de 3

RECUERDE INGRESAR A www.supersociedades.gov.co PARA VERIFICAR SI SU EMPRESA ESTA OBLIGADA A REMITIR ESTADOS FINANCIEROS. EVITE SANCIONES.

EL SECRETARIO DE LA CAMARA DE COMERCIO,
VALOR : \$ 3,600

DE CONFORMIDAD CON EL DECRETO 2150 DE 1995 Y LA AUTORIZACION IMPARTIDA POR LA SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO, MEDIANTE EL OFICIO DEL 18 DE NOVIEMBRE DE 1996, LA FIRMA MECANICA QUE APARECE A CONTINUACION TIENE PLENA VALIDEZ PARA TODOS LOS EFECTOS LEGALES

Esteban Q



CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

ZH-204-CO-PCT 9
(2010553) (AP)

T

REPRESENTACION

REPRESENTATION

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

ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.

domiciliado (s)
en/of

Edobori 1-chome, Nishi-ku, Osaka-shi, Osaka, 5500002, Japan

Por el presente nombramos a CAVELIER ABOGADOS, sociedad colectiva constituida de conformidad con las leyes de la República de Colombia, mediante Escritura Pública No. 6233 del 10 de septiembre de 1974, otorgada en la Notaría Sexta del Circuito de Bogotá, domiciliada en Bogotá D.C., con matrícula mercantil No. 00820237 y NIT 360041367-3, domiciliada en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, como nuestra representante en todos los asuntos de Propiedad Industrial, con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

CAVELIER ABOGADOS también podrá representarnos, con las mismas facultades arriba indicadas, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, autoridades administrativas o jurisdiccionales, tribunales de arbitramento, en asuntos de naturaleza civil, comercial, penal, constitucional, competencia, competencia desleal, administrativa, contencioso administrativa, protección del consumidor, variedades vegetales, nombres de dominio, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, acciones de tutela, la protección de secretos industriales, derecho regulatorio y en general para que nos represente en cualesquiera acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan.

La representante podrá, en nuestro nombre, designar apoderados para actuar ante autoridades administrativas y judiciales, por vía extrajudicial y también procesalmente en nuestro nombre, como demandantes, como demandados, como lisconsortes, como agentes oficiosos, como terceros, por llamamiento en garantía o como intervinientes ad excludendum. Dentro de esta autorización, la representante podrá facultar a los apoderados que ella designe para transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y sustituir el poder que se le otorgue. Así mismo, la representante tendrá la facultad para revocar el poder así otorgado en el momento que considere pertinente. La representante en todo caso podrá ratificar los actos de agentes oficiosos.

Do hereby appoint CAVELIER ABOGADOS, a general partnership organized under the laws of the Republic of Colombia by means of Public Deed No. 6233 of September 10, 1974, granted at Notary Sixth of the Bogotá Circuit, domiciled in Bogotá D.C., with Mercantile Registration No. 00820237 and Taxpayer Identification Number 360041367-3, domiciled at Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, as our representative for all Industrial Property matters with faculty to receive notifications and appoint attorneys in and out of Court.

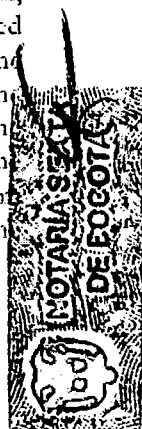
CAVELIER ABOGADOS may also represent us, with the same faculties stated above, before any entities or persons, with or without jurisdiction, administrative or jurisdictional authorities, courts of arbitration, in civil, commercial, criminal, constitutional, competition, unfair competition, administrative, administrative contentious, consumer protection, plant varieties, domain names, opposition or observation matters, administrative and Court cancellation, nullity, precautionary measures, licensing, action for writ mandamus, protection of trade secrets, regulatory law and in general represent us in any actions and suits.

The representative may, in our name, designate attorneys to act before administrative and judicial authorities, through out-of-court channels, and also procedurally in our name as plaintiff, defendant, joint litigant, representative without power of attorney, third party, when summoned to appear in court or as intervener ad excludendum. Under this authorization, the representative may empower the attorneys appointed thereby to compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign and substitute the power of attorney granted thereto. Likewise, the representative shall have the faculty of revoking the power of attorney thus granted at any time it may deem convenient. The representative may in any case ratify the acts of representatives without a power of attorney.

COMOTOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTÁ
D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA CONCORDA
CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTÁ D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

- 3 MAYO 2010

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA



Dado y firmado hoy/Given and signed this 7th day of April, 2010

En/in Osaka, Japan

Por/by Kenzo Oda, President

Firma/Signature



CERTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

El infrascrito Notario Certifica: Que la firma que antecede de

es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de

de la compañía

sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a las leyes de

que la dirección de dicha compañía es

y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

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

Dado y firmado en

El

NOTARIAL CERTIFICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of Kenzo Oda

is authentic, that the signatory currently acts in the position of President

of the company

ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.

a company currently existing and organized under the laws of Japan,

that the address is

Edobori 1-chome, Nishi-ku, Osaka-shi, Osaka, 5500002, Japan,

and that the signatory has the power to grant this document.

The Notary Public is aware and attests to the above facts upon examination of the corresponding documents.

Given and signed in

On

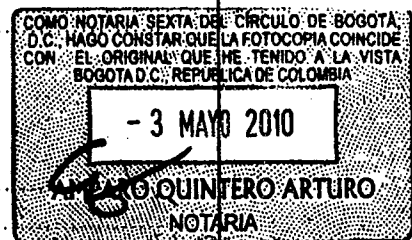
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

- Country:
This public document
- has been signed by
- acting in the capacity of
- bears the seal/stamp of

Certified

- at 6. the
- by
- No.
- Seal/stamp 10. Signature



NOTARY CERTIFICATE

This is to certify that Yorihiro Sakiguchi, an agent of Mr. Kenzo Oda, President of Ishihara Sangyo Kaisha Ltd. who has been authorized to grant the power on behalf of said company organized and existing according to the law of Japan, located at 3-15, Edobori 1-chome, Nishi-ku, Osaka-shi, Osaka 550-0002 Japan, has stated in my very presence that said Mr. Kenzo Oda acknowledged himself to have signed to the attached REPRESENTATION.

Nobuyuki Hikita
Nobuyuki Hikita
TOKYO LEGAL AFFAIRS BUREAU
NOTARY
1-9-4 KAJICHO CHYODA-KU
TOKYO JAPAN
APR. 13. 2010

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
- 3 MAYO 2010
AMBRO OLIVERO ARTURO
NOTARIA

NOTARIA SEXTA
DE BOGOTA

認

証

石原産業株式会社代表取締役織田健造(Kenzo Oda)の代理人関口順弘は、本職に対し、上記織田健造が添付の書面の署名を自認している旨陳述した。

よって、これを認証する。

平成22年 4 月 13 日、本公証人役場において

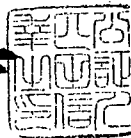
東京法務局所属

公証人

Notary

正田 信之

Nobuyuki Hikita



証

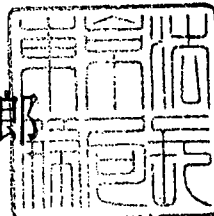
明

上記署名は、東京法務局所属公証人の署名に相違ないものであり、かつ、その押印は、真実のものであることを証明する。

平成22年 4 月 13 日

東京法務局長

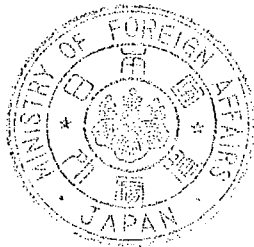
山鋪 弥一郎



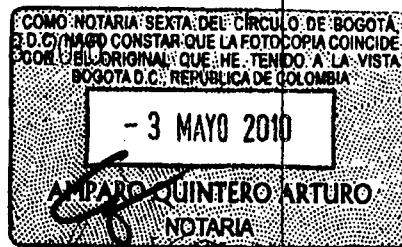
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: JAPAN
This public document
 2. has been signed by Nobuyuki Hikita
 3. acting in the capacity of Notary of the Tokyo Legal Affairs Bureau
 4. bears the seal/stamp of Nobuyuki Hikita, Notary
- Certified
5. at Tokyo
 6. APR. 1
 7. by the Ministry of Foreign Affairs
 8. 10-Nº 005343
 9. Seal/stamp:
 10. Signature



Kazutoyo OYABE
For the Minister for Foreign Affairs



TRADUCCIÓN OFICIAL 128/2010 DE UN DOCUMENTO EN IDIOMA INGLÉS
 REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL
 APROBADO POR RESOLUCION 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976
 EXPEDIDA POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA DE COLOMBIA Y
 DEBIDAMENTE REGISTRADO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES
 EXTERIORES DE COLOMBIA, POR EL CUAL ISHIHARA SANGYO KAISHA, .
 LTD. DOMICILIADA EN EDOBORI 1-CHOME, NISHI-KU, OSAKA,
 5500002, JAPÓN OTORGA REPRESENTACIÓN EN ASUNTOS RELACIONADOS
 CON PROPIEDAD INDUSTRIAL A CAVELIER ABOGADOS.
 DADO Y FIRMADO HOY 7 DE ABRIL DE 2010 EN OSAKA, JAPÓN, POR
 KENZO ODA, PRESIDENTE.

CERTIFICACIÓN NOTARIAL

Por la presente certifico que YOSHIRO SENIGUCHI, un agente
 del señor KENZO ODA, presidente de ISHIHARA SANGYO KAISHA
 LTD, quien ha sido autorizado para conceder poder a nombre de
 dicha compañía organizada y existente de conformidad con las
 leyes del JAPÓN, situada en 3-15, Edobori 1-chome, Nishi-ku,
 Osaka-shi, Osaka 550-0002 Japón, ha informado en mi presencia
 que KENZO ODA reconoció haber firmado en la representación
 adjunta.

FIRMADO: NOBUYUKI HIKITA, 13 DE ABRIL DE 2010

SELLO: OFICINA DE ASUNTOS JURÍDICOS DE TOKIO

NOTARIA. 1-9-4 KAJICHO CHIYODA-KU, TOKIO, JAPÓN

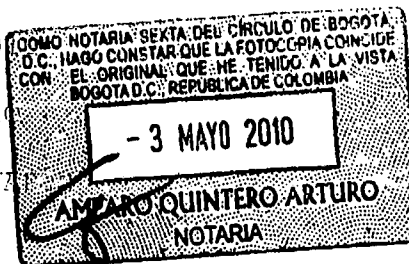
APOSTILLA

(CONVENCION DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961)

1. PAIS: JAPÓN

Este documento público

Eduardo Calado
 Eduardo Calado Noguera
 TRADUCTOR OFICIAL
 Inglés - Español - Inglés
 Dec. 541 Febrero de 1976



L'ESPACIO

EN

BLANCO

2. ha sido firmado por NOBUYUKI HIKITA
3. quien actúa en su calidad de NOTARIO DE LA OFICINA DE ASUNTOS JURÍDICOS DE TOKIO
4. lleva el sello/estampilla de NOBUYUKI HIKITA, NOTARIO

CERTIFICADO

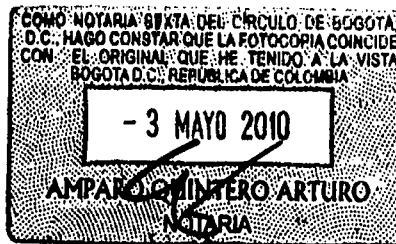
5. En TOKIO
6. el 13 de abril de 2010
7. Por el Ministerio de Asuntos Exteriores
8. 10- No. 005343
9. Sello/estampilla: MINISTERIO DE ASUNTOS EXTERIORES, JAPON
10. Firma: KAZUTOYO OYABE, A NOMBRE DEL MINISTRO DE ASUNTOS EXTERIORES

COLO-08028-841-013-9

ECN\ECN\ID-170141\WPCL002G

Bogotá, 29 de abril de 2010.

Eduardo Calado N.
Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976





documento de representación otorgado el día **07 de Abril**
del año **2010** por **ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD.**,
documento que está debidamente legalizado -----

Presente el señor **CARLOS ALBERTO GALLÓN**
GIRALDO, domiciliado en Bogotá, identificado como

aparece al pie de su firma y manifestó que está conforme con el contenido de esta
escritura pública -----

HASTA AQUÍ LA MINUTA PRESENTADA -----

OTORGAMIENTO Y AUTORIZACION: LEIDA la presente escritura por los
comparecientes y habiéndoseles hecho las advertencias sobre los trámites y
formalidades de rigor le impartieron su aprobación y para constancia la firman
ante mí el NOTARIO QUE AUTORIZA -----

DERECHOS NOTARIALES: \$ 42.860 -----

IVA 16% \$ 15.887 -----

PAPEL NOTARIAL: esta escritura ha quedado extendida en las hojas de papel
sellado notarial números: -----

7 700030 955112 - 7 700030 955105 -----

OTORGANTE

[Firma]
CARLOS ALBERTO GALLÓN GIRALDO

C.C. 19 056 425 Rv

TEL 387 364

REPRESENTANTE LEGAL DE CAVELIER ABOGADOS

AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA SEXTA (6a) DE BOGOTÁ D.C.



T2473/16.PB.Angüles



ES FIEL Y QUINTA COPIA (FOTOCOPIA) TOMADA DE LA ESCRITURA PUBLICA NUMERLO 2311 DE FECHA 03 DE MARZO DE 2010.

COPIA QUE EXPIDO EN 09 HOJAS RUBRICADAS EN SUS MARGENES , LA CUAL CARECE DE NOTAS DE REVOCATORIA, MODIFICACION O SUSTITUCION, POR TANTO SE PRESUME VIGENTE EL PODER EN ELLA CONTENIDO.

BOGOTA, D.C. 26 DE OCTUBRE DE 2010

RESOLUCION 01 DE 2008

LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C.



(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
26 November 2009 (26.11.2009)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2009/142318 A1

(51) International Patent Classification:
C07D 231/20 (2006.01) A01N 43/56 (2006.01)

Kenkyusho, 3-1, Nishi-shibukawa 2-chome, Kucatsu-shi,
Shiga, 5250025 (JP).

(21) International Application Number:
PCT/JP2009/059439

(74) Agents: SENMYO, Kenji et al.; 4th Floor, SIA Kanda
Square, 17, Kanda-konyacho, Chiyoda-ku, Tokyo
1010035 (JP).

(22) International Filing Date:
19 May 2009 (19.05.2009)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
2008-132190 20 May 2008 (20.05.2008) JP
2009-003467 9 January 2009 (09.01.2009) JP

(71) Applicant (for all designated States except US): ISHI-
HARA SANGYO KAISHA, LTD. [JP/JP]; 3-15, Edo-
bori 1-chome, Nishi-ku, Osaka-shi, Osaka, 5500002 (JP).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): TSUKAMOTO,
Masami-su [JP/JP]; c/o Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.,
Chuo Kenkyusho, 3-1, Nishi-shibukawa 2-chome, Kucasu-
shi, Shiga, 5250025 (JP). KIKUGAWA, Hiroshi [JP/
JP]; c/o Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., Chuo Kenkyusho,
3-1, Nishi-shibukawa 2-chome, Kucatsu-shi, Shiga,
5250025 (JP). NAGAYAMA, Souichiro [JP/JP]; c/o
Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., Chuo Kenkyusho, 3-1,
Nishi-shibukawa 2-chome, Kucatsu-shi, Shiga, 5250025
(JP). OKITA, Tatsuya [JP/JP]; c/o Ishihara Sangyo
Kaisha, Ltd., Chuo Kenkyusho, 3-1, Nishi-shibukawa 2-
chome, Kucatsu-shi, Shiga, 5250025 (JP). HATA, Hi-
roshi [JP/JP]; c/o Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., Chuo

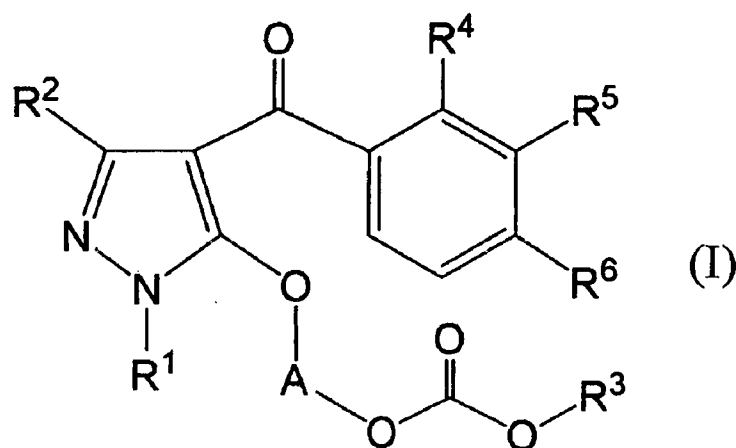
(51) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BE, BG, EH, EP, EW, FY, EZ,
CA, CH, CI, CO, CP, CU, CZ, DE, DI, DM, EO, EZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LF, LG, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, PO, PS, PU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, IE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, EG, EE, ME, RU, TJ,
TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, PO, SE, SI, SK, TP),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: PYRAZOLE COMPOUNDS, PROCESS FOR THEIR PRODUCTION AND HERBICIDES CONTAINING THEM



(57) Abstract: The present invention provides a novel herbicide showing excellent herbicidal effects, which has a wide applica-
tion range including agricultural fields and non-agricultural fields and various application methods including soil treatment and
foliage treatment. A pyrazole compound represented by the formula (I) or its salt; wherein R¹ is alkyl, R² is a hydrogen atom or
alkyl, R³ is alkyl, R⁴ is alkyl, R⁵ is alkyl substituted by one alkoxy, alkoxy substituted by one alkoxy, or alkoxy carbonyl, R⁶ is
alkylsulfonyl, A is allylene substituted by at least one alkyl; a process for its production; a herbicide containing it as an active in-
gredient; and a method for controlling undesired plants or inhibiting their growth, which comprises applying a herbicidally effec-
tive amount thereof to the undesired plants or to a place where they grow.

WO 2009/142318 A1

DESCRIPTION

PYRAZOLE COMPOUNDS, PROCESS FOR THEIR PRODUCTION AND HERBICIDES CONTAINING THEM

TECHNICAL FIELD

The present invention relates to novel pyrazole compounds useful as an active ingredient of herbicides.

BACKGROUND ART

Patent Documents 1) and 2) disclose pyrazole compounds. However, pyrazole compounds represented by the following formula (I) or (II) are not specifically disclosed therein.

Patent Document 1): EP0352543A1

Patent Document 2): EP0282944A2

DISCLOSURE OF THE INVENTION

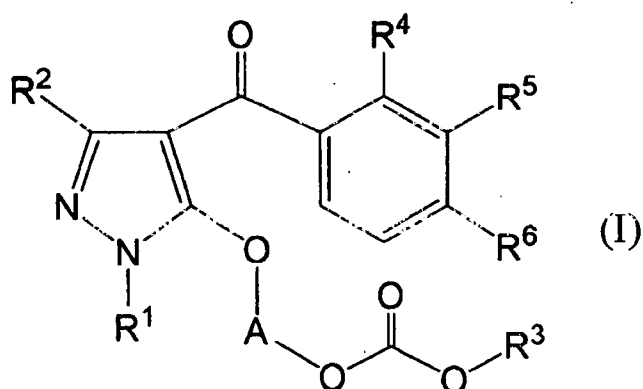
OBJECT TO BE ACCOMPLISHED BY THE INVENTION

Heretofore, herbicides which have excellent herbicidal activities against weeds and which are safe to crop plants, have been desired for labor saving in the operation of controlling weeds and for improvement of productivity of agricultural and horticultural plants. In development of new herbicides in future, it is desired to develop compounds capable of exhibiting desired herbicidal activities while their dosages are controlled to be low. Further, it is desired to develop compounds which will not adversely affect the environment by remaining in soil more than necessary while exhibiting practical residual effectiveness, or by flowing out of the active ingredient to soil outside of the applied site due to raining, etc. Further, it is desired to develop compounds which are highly safe to animals. However, search for novel compounds suitable for such an object depends on trial and error.

MEANS TO ACCOMPLISH THE OBJECT

The present inventors have conducted extensive studies on pyrazole compounds in order to find more excellent herbicides which accomplish the above object and as a result, accomplished the present invention.

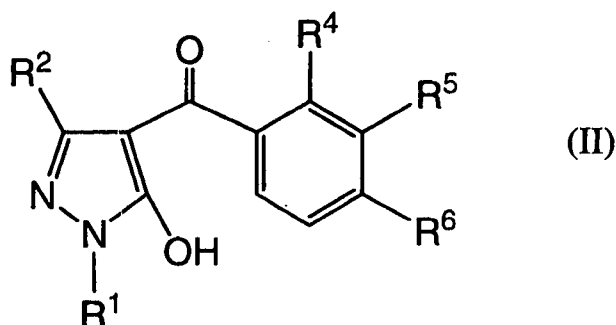
Namely, the present invention relates to a pyrazole compound represented by the formula (I) or its salt:



wherein R¹ is alkyl, R² is a hydrogen atom or alkyl, R³ is alkyl, R⁴ is alkyl, R⁵ is alkyl substituted by one alkoxy, alkoxy substituted by one alkoxy, or alkoxycarbonyl, R⁶ is alkylsulfonyl, A is alkylene substituted by at least one alkyl; a process for producing it; a herbicide containing it as an active

ingredient; and a method for controlling undesired plants or inhibiting their growth, which comprises applying a herbicidally effective amount of it to the undesired plants or to a place where they grow.

Further, the present invention relates to a pyrazole compound represented by the formula (II) or its salt which is useful for intermediate of the pyrazole compound represented by the formula (I) or its salt, and also useful for herbicide:



wherein R¹ is alkyl, R² is a hydrogen atom or alkyl, R⁴ is alkyl, R⁵ is alkyl substituted by one alkoxy, alkoxy substituted by one alkoxy, or alkoxycarbonyl, and R⁶ is alkylsulfonyl; a process for producing it; a herbicide containing it as an active ingredient; and a method for controlling undesired plants or inhibiting their growth, which comprises applying a herbicidally effective amount of it to the undesired plants or to a place where they grow.

The pyrazole compounds represented by the formula (I) or (II), or their salts, realize a remarkable improvement in the herbicidal activities against weeds as compared with conventional compounds of similar types and have a high safety to crop plants. Further, they will not adversely affect the environment by remaining in soil more than necessary while exhibiting practical residual effectiveness, or by flowing out of the active ingredient to soil outside of the applied site due to raining, etc.

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

In the above formula (I) or (II), the alkyl or alkyl moiety may be linear or branched, and specific examples thereof include C₁₋₉ alkyl such as methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, iso-pentyl, neopentyl, tert-pentyl, n-hexyl, iso-hexyl, n-heptyl, n-octyl and n-nonyl.

In the above formula (I), the alkylene moiety may be a C₁₋₉ alkylene such as methylene, ethylene, trimethylene, tetramethylene, pentamethylene, hexamethylene, heptamethylene, octamethylene or nonamethylene.

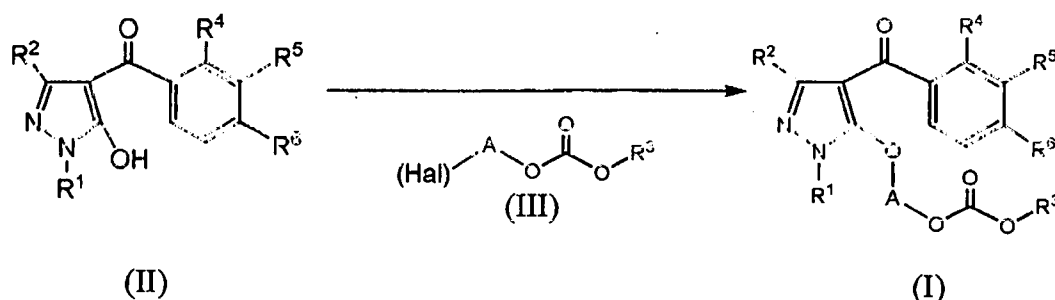
The salt of the pyrazole compound represented by the above formula (I) or (II) includes all kinds of salts so long as they are agriculturally acceptable. Examples thereof include alkali metal salts such as a sodium salt and a potassium salt; alkaline earth metal salts such as a magnesium salt and a calcium salt; amine salts such as a dimethylamine salt and a triethylamine salt; inorganic acid salts such as a hydrochloride, a perchlorate, a sulfate and a nitrate; and organic acid salts such as an acetate and a methanesulfonate.

For the pyrazole compounds represented by the above formula (I) or (II), optical isomers may sometimes be present, and the present invention includes all of such isomers. In this specification, the compound is described as a mixture of isomers, unless otherwise specified.

The pyrazole compound represented by the above formula (I) or (II), or its salt (hereinafter referred to simply as the compound of the present invention) can be produced by the following

reaction and in accordance with a usual method for producing a salt.

(A)



wherein R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ and A are as defined above, and Hal is halogen.

The above reaction can be carried out in the presence of a solvent, as the case requires.

5 The solvent may be any solvent so long as it is inert to the reaction. It may, for example, be a ketone such as acetone, ethyl methyl ketone or diethyl ketone; a halogenated hydrocarbon such as methylene chloride, chloroform, dichloroethane or trichloroethane; an aromatic hydrocarbon such as benzene, toluene, xylene, or nitrobenzene; an ester such as methyl acetate, ethyl acetate or propyl acetate; an aprotic polar solvent such as acetonitrile, N,N-dimethylformamide (DMF),
10 dimethylsulfoxide (DMSO), dimethylacetamide (DMA), hexamethyl phosphoric acid triamide (HMPA) or sulfolane; or an ether such as diethyl ether, dioxane, tetrahydrofuran (THF) or dimethoxyethane. As the solvent, one or more of them may suitably be selected. Among such solvents, preferred are, for example, aromatic hydrocarbons.

The above reaction can be carried out in the presence of a base, as the case requires. The
15 base may be either an inorganic base or an organic base. The organic base may, for example, be a tertiary amine such as triethylamine or diisopropylethylamine; pyridine, 4-(dimethylamino)pyridine, or 2,6-lutidine. The inorganic base may, for example, be an alkali metal carbonate such as sodium carbonate or potassium carbonate; an alkali metal hydrogencarbonate such as sodium hydrogencarbonate or potassium hydrogencarbonate; an alkaline earth metal carbonate such as
20 calcium carbonate or barium carbonate; an alkali metal hydroxide such as sodium hydroxide or potassium hydroxide; or an alkali metal cyanide such as sodium cyanide or potassium cyanide. With respect to such bases, one or more of them may suitably be selected and mixed for use, in an amount of usually from 0.01 to 100, preferably from 0.1 to 10 equivalents to the compound of the formula (II).

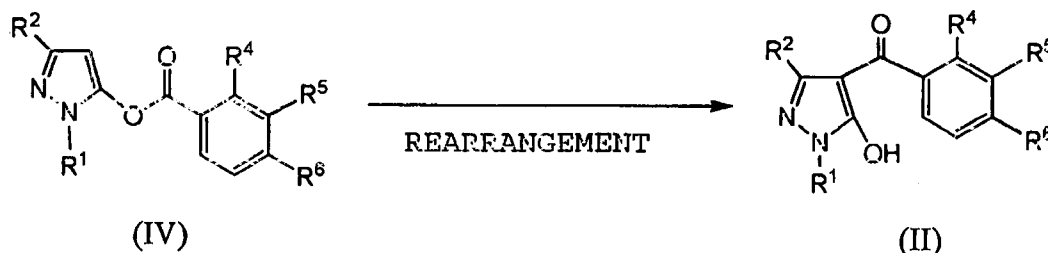
25 The above reaction may be carried out in the presence of a catalyst. The catalyst may, for example, be n-butyl ammonium bromide, n-butyl ammonium chloride, tetra-n-butylphosphonium bromide, sodium iodide or potassium iodide. Among such catalysts, preferred is, for example, n-butylammonium bromide. One or more of such catalysts may suitably be selected or mixed for use in an amount of usually from 0.0001 to 10 equivalents, preferably from 0.001 to 1 equivalent.

30 The above reaction can be carried out at a reaction temperature of usually from 0°C to 150°C, preferably from 50°C to 120°C for a reaction time of usually from 1 minute to 48 hours, preferably from 30 minutes to 5 hours.

As the compound of the formula (II) to be used in the above reaction, it is possible to use one obtained as a salt by the following reaction (B).

35 The pyrazole compound represented by the above formula (II) contains a novel compound, and may be produced in accordance with the following reaction (B).

(B)



wherein R^1 , R^2 , R^4 , R^5 and R^6 are as defined above.

Namely, the compound represented by the formula (II) can be produced by subjecting a compound represented by the formula (IV) to a rearrangement reaction.

The above reaction can be carried out in the presence of a solvent, as the case requires. The solvent may be any solvent so long as it is inert to the reaction. It may, for example, be a halogenated hydrocarbon such as methylene chloride, chloroform, dichloroethane or trichloroethane; an aromatic hydrocarbon such as benzene, toluene, xylene or nitrobenzene; an ester such as methyl acetate, ethyl acetate or propyl acetate; an aprotic polar solvent such as acetonitrile, DMF, DMSO, DMA, HMPA or sulfolane; or an ether such as diethyl ether, dioxane, THF or dimethoxyethane. As the solvent, one or more of them may suitably be selected. Among such solvents, preferred is, for example, an aromatic hydrocarbon or an aprotic polar solvent, and more preferred is, for example, an aromatic hydrocarbon to which an aprotic polar solvent is mixed. When an aprotic polar solvent is mixed to an aromatic hydrocarbon, its mixing ratio is, for example, usually from 1 to 20 parts by volume, preferably from 5 to 10 parts by volume, per 100 parts by volume of the aromatic hydrocarbon.

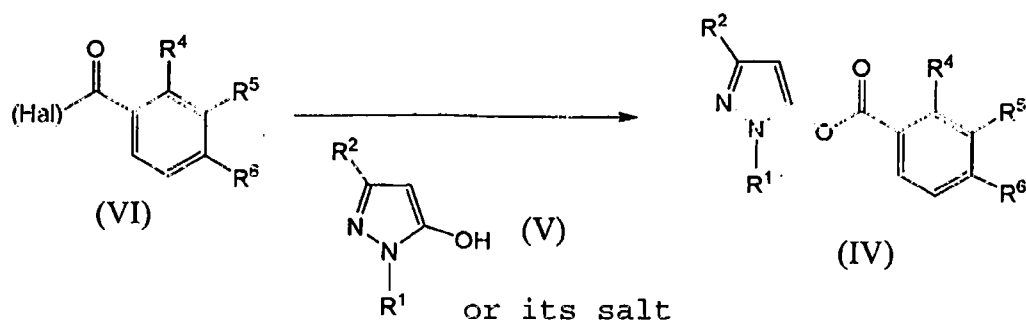
The above reaction can be carried out in the presence of a base, as the case requires. The base may be either an organic base or an inorganic base, and those exemplified in the above reaction (A) may, for example, be mentioned. With respect to these bases, one or more of them may suitably be selected or mixed for use in an amount of usually from 0.01 to 100, preferably from 0.1 to 10 equivalents to the compound of the formula (IV). Among such bases, preferred is, for example, an alkali metal carbonate. When a base is used, the compound of the formula (II) may sometimes be obtained in the state of a salt. Even when the compound of the formula (II) is in the state of a salt, such a salt of the compound of the formula (II) may be used as it is as a material for the above reaction (A).

Further, in the above reaction, a catalyst may be added as the case requires. As such a catalyst, acetone cyanohydrin may be used from 0.01 to 10 equivalents to the compound of the formula (IV).

The above reaction can be carried out at a reaction temperature of usually from 0°C to 150°C, preferably from 70°C to 150°C for a reaction time of usually from 1 minute to 48 hours, preferably from 30 minutes to 5 hours.

The compound represented by the above formula (IV) may be prepared in accordance with the following reaction (C).

(C)



wherein R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 and Hal are as defined above.

Namely, the compound represented by the formula (IV) can be produced by reacting a compound represented by the formula (V) or its salt, such as a hydrochloride, a sulfate or a nitrate, with a compound represented by the formula (VI). The compound of the formula (V) or its salt may be used in an amount of from 0.01 to 100, preferably from 0.1 to 10 equivalents to the compound of the formula (VI).

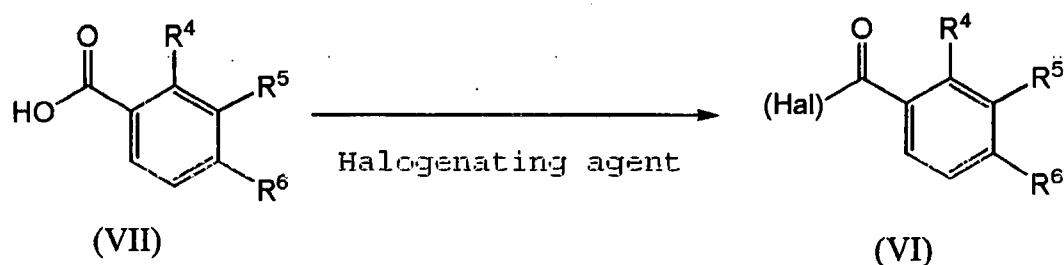
The above reaction can be carried out in the presence of a solvent, as the case requires. The solvent may be any solvent so long as it is inert to the reaction, and those exemplified in the above reaction (B) may, for example, be mentioned. One or more of them may suitably be selected. Among such solvents, preferred is, for example, an aromatic hydrocarbon.

The above reaction can be carried out in the presence of a base, as the case requires. The base may be an organic base or an inorganic base, and those exemplified in the above reaction (A) may, for example, be mentioned. With respect to such bases, one or more of them may suitably be selected and mixed for use in an amount of usually from 0.005 to 50, preferably from 0.05 to 5 equivalents to the compound of the formula (VI). Among such bases, preferred is, for example, a tertiary amine.

The reaction temperature for the above reaction is usually from 0°C to 150°C, preferably from 10°C to 100°C, and the reaction time is usually from 1 minute to 48 hours, preferably from 30 minutes to 5 hours.

The compound represented by the above formula (VI) can be produced in accordance with the following reaction (D).

(D)



wherein R^4 , R^5 , R^6 and Hal are as defined above.

In the above reaction, a halogenating agent such as thionyl chloride or oxalyl chloride is reacted in an amount of usually from 0.01 to 100, preferably from 0.1 to 10 equivalents to the compound represented by the formula (VII). Among such halogenating agents, preferred is, for example, thionyl chloride.

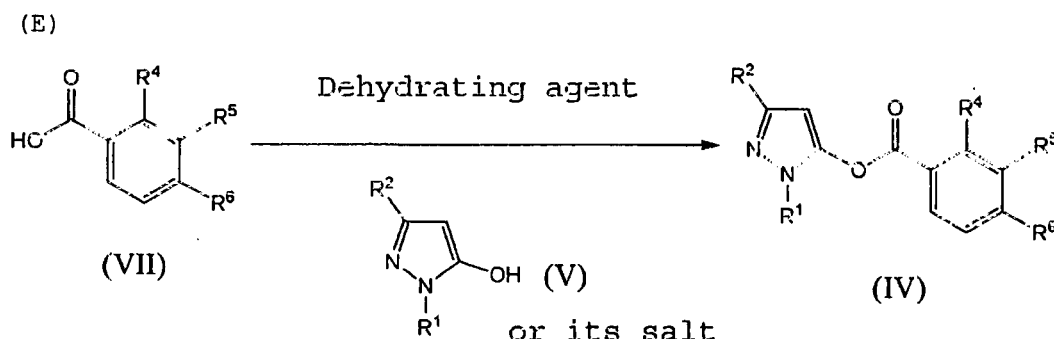
The above reaction can be carried out in the presence of a solvent, as the case requires. The solvent may be any solvent so long as it is a solvent inert to the reaction, and those exemplified in the above reaction (B) may, for example, be mentioned. One or more of them may suitably be selected. Among such solvents, preferred is, for example, an aromatic hydrocarbon or a

halogenated hydrocarbon, and more preferred is, for example, an aromatic hydrocarbon.

For the above reaction, a catalyst may be used as the case requires. The catalyst may, for example, be DMF. The catalyst may be used in an amount of usually from 0.001 to 1, preferably from 0.01 to 0.5 equivalent to the compound represented by the formula (VII).

The reaction temperature for the above reaction is usually from 0°C to 150°C, preferably from 10°C to 120°C and the reaction time is usually from 1 minute to 48 hours, preferably from 30 minutes to 5 hours.

The compound represented by the above formula (IV) can be produced in accordance with the following reaction (E), other than the above-mentioned methods.



wherein R^1 , R^2 , R^4 , R^5 and R^6 are as defined above.

Namely, the compound represented by the formula (IV) can be produced by reacting a compound represented by the formula (V) or its salt, such as a hydrochloride, a sulfate or a nitrate, with a compound represented by the formula (VII) by means of a dehydrating agent.

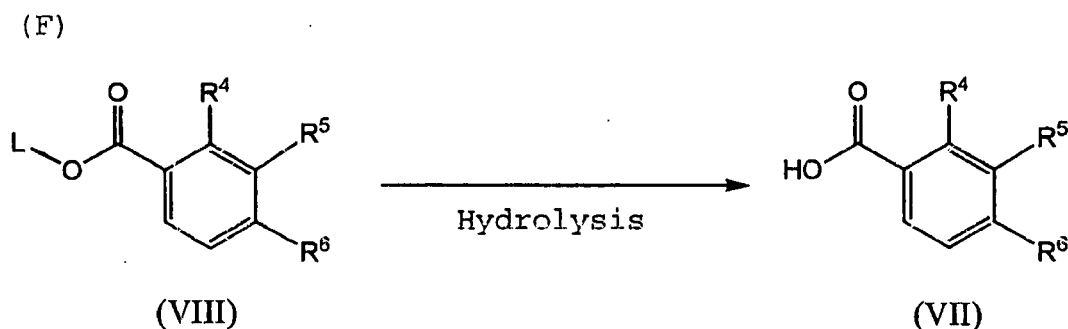
The dehydrating agent to be used for the above reaction may, for example, be DCC (dicyclohexylcarbodiimide) or 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide hydrochloride.

The above reaction can be carried out in the presence of a solvent, as the case requires. The solvent may be any solvent so long as it is inert to the reaction, and those exemplified in the above reaction (B) may, for example, be mentioned. One or more of them may suitably be selected.

The above reaction can be carried out in the presence of a base, as the case requires. The base may, for example, be a tertiary amine such as triethylamine and diisopropylethylamine; pyridine, 4-(dimethylamino)pyridine or 2,6-lutidine. As the base, one or more of them may suitably be selected and mixed for use in an amount of from 1 to 100 equivalents to the compound represented by the formula (VII).

The above reaction can be carried out at a reaction temperature of usually from 0°C to 150°C for a reaction time of usually from 1 minute to 48 hours.

The compound represented by the above formula (VII) can be produced in accordance with the following reaction (F).



wherein R^4 , R^5 and R^6 are as defined above, and L is a protective group such as alkyl.

The compound represented by the formula (VII) can be produced by subjecting a compound represented by the formula (VIII) to hydrolysis in the presence of water.

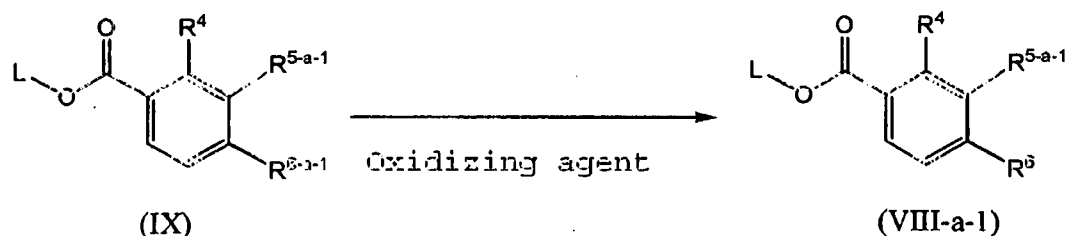
The above reaction can be carried out in the presence of a solvent, as the case requires. The solvent may be any solvent so long as it is inert to the reaction, and it may, for example, be an aromatic hydrocarbon such as benzene, toluene or xylene; an aprotic polar solvent such as acetonitrile, DMF, DMSO, DMA, HMPA or sulfolane; an ether such as diethyl ether, dioxane, THF or dimethoxyethane; an alcohol such as methanol or ethanol; or water. As the solvent, one or more of them may suitably be selected.

The above reaction can be carried out in the presence of a base or an acid, as the case requires. The base may be either an organic base or an inorganic base, and those exemplified in the above reaction (A) may, for example, be mentioned. The acid may, for example, be hydrochloric acid, sulfuric acid or perchloric acid. As the base or acid, one or more of them may suitably be selected and mixed for use in an amount of from 1 to 100 equivalents to the compound represented by the formula (VIII).

The above reaction can be carried out at a reaction temperature of usually from 0°C to 150°C for a reaction time of usually from 1 minute to 48 hours.

Among the compounds represented by the above formula (VIII), a compound wherein R⁵ is R^{5-a-1} can be produced in accordance with the following reaction (G).

(G)



wherein R^{5-a-1} is alkoxy substituted by one alkoxy, R^{6-a-1} is alkylthio, and L, R⁴ and R⁶ are as defined above.

Namely, the compound represented by the formula (VIII-a-1) can be produced by reacting a compound represented by the formula (IX) with an oxidizing agent in the presence of a solvent.

The oxidizing agent to be used in the above reaction may, for example, be hydrogen peroxide, peracetic acid or methachloroperbenzoic acid.

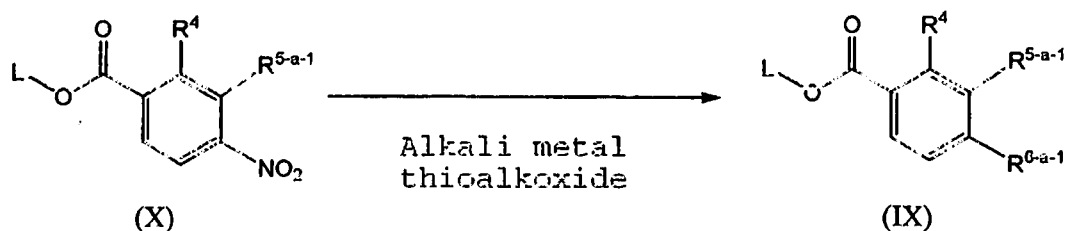
The solvent to be used for the above reaction may be any solvent so long as it is inert to the reaction, and it may, for example, be a halogenated hydrocarbon such as methylene chloride, chloroform, dichloroethane or trichloroethane; a ketone such as acetone or methyl ethyl ketone; an ether such as diethyl ether, dioxane, THF or dimethoxyethane; or acetic acid. As the solvent, one or more of them may suitably be selected.

The above reaction can be carried out at a reaction temperature of usually from 0°C to 150°C for a reaction time of usually from 1 minute to 48 hours.

The above reaction can be carried out in the presence of a catalyst, as the case requires. The catalyst may, for example, be sodium tungstate or its hydrate.

The compound represented by the above formula (IX) can be produced in accordance with the following reaction (H).

(H)



wherein L, R⁴, R^{5-a-1} and R^{6-a-1} are as defined above.

Namely, the compound represented by the formula (IX) can be produced by reacting a compound represented by the formula (X) with an alkali metal thioalkoxide.

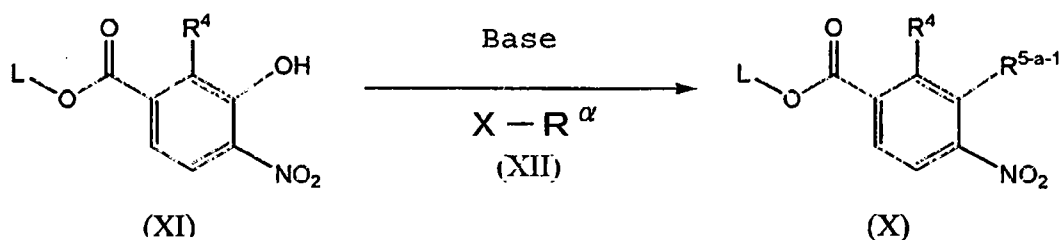
The alkali metal thioalkoxide to be used for the above reaction may, for example, be sodium thiomethoxide or sodium thioethoxide.

The above reaction can be carried out in the presence of a solvent, as the case requires. The solvent may be any solvent so long as it is inert to the reaction, and it may, for example, be an aprotic polar solvent such as acetonitrile, DMF, DMSO, DMA, HMPA, sulfolane or dimethoxyethane. As the solvent, one or more of them may suitably be selected.

The above reaction can be carried out at a reaction temperature of usually from 0°C to 150°C for a reaction time of usually from 1 minute to 48 hours.

The compound represented by the above formula (X) can be produced in accordance with the following reaction (I).

(I)



wherein R^α is alkyl substituted by one alkoxy, X is a leaving group such as halogen or a methane sulfonyloxy group, and L, R⁴ and R^{5-a-1} are as defined above.

Namely, the compound represented by the formula (X) can be produced by reacting a compound represented by the formula (XI) with a compound represented by the formula (XII) in the presence of a base.

The base to be used in the above reaction may be either an inorganic base or an organic base. The organic base may, for example, be triethylamine, diisopropylethylamine, pyridine, 4-(dimethylamino)pyridine or 2,6-lutidine. The inorganic base may, for example, be an alkali metal carbonate such as sodium carbonate or potassium carbonate; an alkali metal hydroxide such as sodium hydroxide or potassium hydroxide; or an alkali metal hydride such as sodium hydride or potassium hydride. As the base, one or more of them may suitably be selected and mixed for use in an amount of from 0.5 to 100 equivalents to the compound represented by the formula (XI).

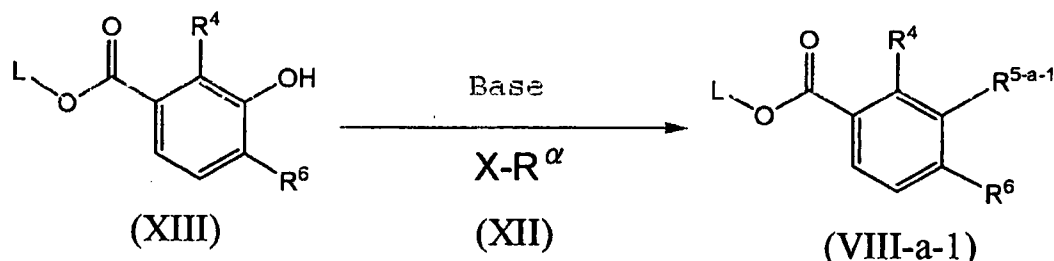
The above reaction can be carried out in the presence of a solvent, as the case requires. The solvent may be any solvent so long as it is inert to the reaction, and those exemplified in the above reaction (B) may, for example be mentioned. One or more of them may suitably be selected.

The above reaction can be carried out in the presence of a catalyst, as the case requires. The catalyst may, for example, be potassium iodide or tetra-n-butylammonium iodide.

The above reaction can be carried out at a reaction temperature of usually from 0°C to 150°C for a reaction time of usually from 1 minute to 48 hours.

The compound represented by the above formula (VIII-a-1) can be produced in accordance with the following reaction (J), other than the above method.

(J)



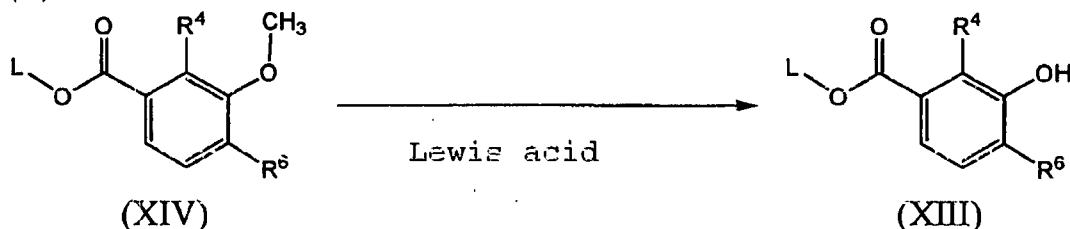
wherein L, R⁴, R^{5-a-1}, R⁶, R^α and X are as defined above.

Namely, the compound represented by the formula (VIII-a-1) can be produced by reacting a compound represented by the formula (XIII) with a compound represented by the formula (XII) in the presence of a base.

The above reaction can be carried out in the same manner as the above reaction (I).

The compound represented by the above formula (XIII) can be produced in accordance with the following reaction (K).

(K)



wherein R⁴, R⁶ and L are as defined above.

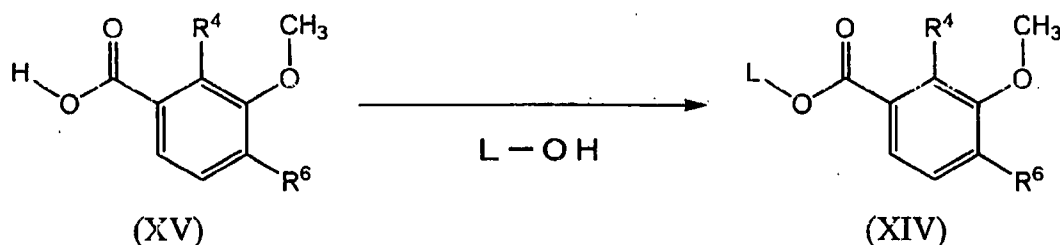
Namely, the compound represented by the formula (XIII) can be produced by reacting a compound represented by the formula (XIV) with a Lewis acid such as boron tribromide, aluminum chloride or iron bromide.

The above reaction can be carried out in the presence of a solvent, as the case requires. The solvent may be any solvent so long as it is inert to the reaction, and it may, for example, be a halogenated hydrocarbon such as methylene chloride, chloroform, dichloroethane or trichloroethane; an aromatic hydrocarbon such as benzene, toluene or xylene; or an ester such as methyl acetate, ethyl acetate or propyl acetate. As the solvent, one or more of them may be suitably selected.

The above reaction can be carried out at a reaction temperature of usually from 0°C to 150°C for a reaction time of usually from 1 minute to 48 hours.

The compound represented by the above formula (XIV) can be produced in accordance with the following reaction (L).

(L)



wherein R^4 , R^6 and L are as defined above.

Namely, the compound represented by the formula (XIV) can be produced by a reaction of introducing a protective group L into a compound represented by the formula (XV).

The above reaction can be carried out in the presence of a solvent, as the case requires.

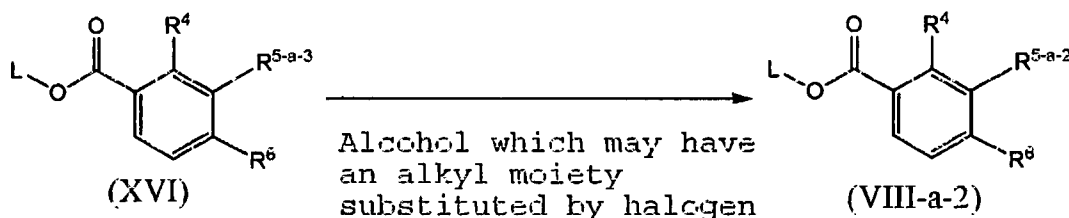
The solvent may be any solvent so long as it is inert to the reaction, and it may, for example, be an aromatic hydrocarbon such as benzene, toluene or xylene; an ester such as methyl acetate, ethyl acetate or propyl acetate; a halogenated hydrocarbon such as methylene chloride, chloroform, dichloroethane or trichloroethane; or an aprotic polar solvent such as acetonitrile, DMF, DMSO, DMA, HMPA or sulfolane. As the solvent, one or more of them may be suitably selected.

The above reaction can be carried out in the presence of an acid, as the case requires. The acid to be used for the above reaction may, for example, be hydrochloric acid or sulfuric acid.

The above reaction can be carried out at a reaction temperature of usually from 0°C to 150°C for a reaction time of usually from 1 minute to 48 hours.

Among the compounds represented by the above formula (VIII), a compound wherein R^5 is R^{5-a-2} can be produced in accordance with the following reaction (M).

(M)



wherein R^{5-a-2} is alkyl substituted by one alkoxy, R^{5-a-3} is bromoalkyl, and L, R^4 and R^6 are as defined above.

The above reaction can be carried out in the presence of a solvent, as the case requires.

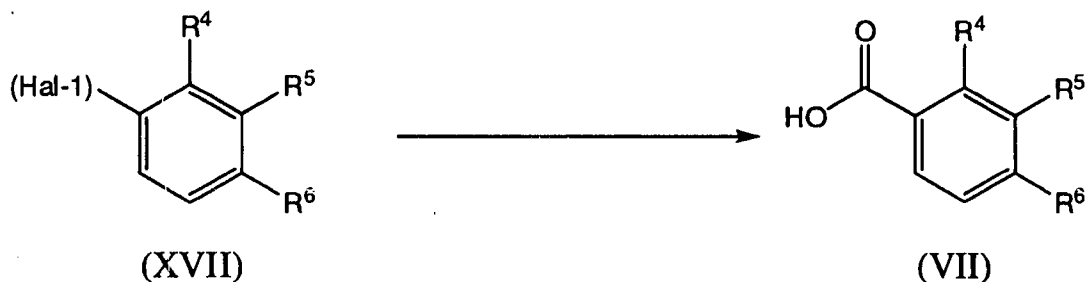
The solvent may be any solvent so long as it is inert to the reaction, and it may, for example, be an alcohol such as methanol or ethanol; an ester such as methyl acetate, ethyl acetate or propyl acetate; an ether such as diethyl ether, dioxane, THF or dimethoxyethane; or an aprotic polar solvent such as acetonitrile, DMF, DMSO, DMA, HMPA or sulfolane. As the solvent, one or more of them may suitably be selected.

The above reaction can be carried out in the presence of a base, as the case requires. The base may, for example, be an alkali metal hydride such as sodium hydride or potassium hydride.

The above reaction can be carried out at a reaction temperature of usually from 0°C to 150°C for a reaction time of usually from 1 minute to 48 hours.

The compound represented by the above formula (VII) can be produced in accordance with the following reaction (N).

[N]



wherein R^4 , R^5 and R^6 are as defined above, and Hal-1 is halogen.

Namely, the compound represented by the formula (VII) can be produced by reacting the compound represented by the formula (XVII), carbon monoxide or its equivalent, and H₂O, in the presence of a catalyst and a base.

The base to be used in the above reaction may be an inorganic base or an organic base.

The organic base may, for example, be triethylamine, tributylamine, diisobutyl ethylamine, pyridine, 4-(dimethylamino)pyridine or 2,6-lutidine. The inorganic base may, for example, be an alkali metal carbonate such as sodium carbonate, potassium carbonate or cesium carbonate; an alkali metal hydroxide such as sodium hydroxide or potassium hydroxide; an alkaline earth metal hydroxide such as calcium hydroxide or barium hydroxide; or an alkali metal acetate such as sodium acetate or potassium acetate. One or more of such bases may suitably be selected or mixed for use in an amount of usually from 0.1 to 100 equivalents, preferably from 0.5 to 10 equivalents, to the compound represented by the formula (XVII). Among these bases, preferred may be an alkali metal carbonate.

The catalyst to be used in the above reaction may, for example, be a metallic catalyst, for example, a palladium catalyst such as palladium chloride, palladium acetate, tetrakis(triphenylphosphine)palladium, dichlorobis(triphenylphosphine)palladium, trans-di(μ -acetate)bis[o-(di-o-tolylphosphino)benzyl]dipalladium or palladium carbon; a ruthenium catalyst such as triruthenium dodecacarbonyl; or a rhodium catalyst such as chlorobis(cyclooctene) rhodium (I). One or more of such catalysts may suitably be selected or mixed for use in an amount of usually from 10⁻¹⁰ to 1 equivalent, preferably from 10⁻⁵ to 0.1 equivalent, to the compound represented by the formula (XVII). Among these catalysts, preferred may be a palladium catalyst.

The equivalent to carbon monoxide to be used in the above reaction may, for example, be hexacarbonyl molybdenum, formic acid or chloroform. The carbon monoxide or its equivalent may be reacted in an amount of from 1 to 1,000 equivalents to the compound represented by the formula (XVII), if necessary, under elevated pressure. The pressure may be suitably selected within a range of from 1 to 100 MPa, preferably from 1 to 10 MPa.

The above reaction may be carried out in the presence of a solvent, as the case requires. The solvent may be any solvent so long as it is inert to the reaction, and it may, for example, be an alcohol such as methanol, ethanol, n-propanol, i-propanol, n-butyl alcohol, i-butyl alcohol, sec-butyl alcohol or t-butyl alcohol; water; a halogenated hydrocarbon such as methylene chloride, chloroform, dichloroethane or trichloroethane; an aromatic hydrocarbon such as benzene, toluene, xylene, nitrobenzene or chlorobenzene; an ester such as methyl acetate, ethyl acetate or propyl acetate; an aprotic polar solvent such as acetonitrile, DMF, DMSO, DMA, HMPA or sulfolane; or an ether such as diethyl ether, 1,4-dioxane, THF or 1,2-dimethoxyethane. As the solvent, one or more of such solvents may suitably be selected for use. Among these solvents, preferred may, for example, be an alcohol, and further preferred may, for example, be a C₄ alcohol.

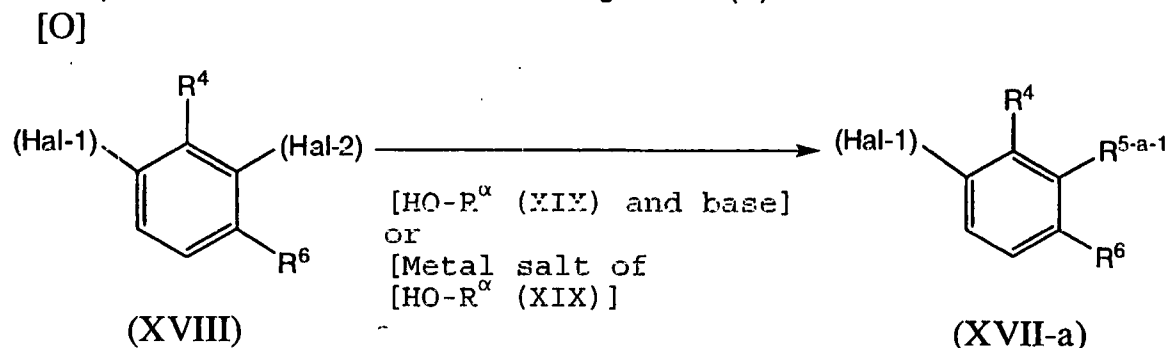
The above reaction may be carried out in the presence of a ligand, as the case requires. The ligand may, for example, be tri-t-butylphosphine, tricyclohexylphosphine, triphenylphosphine, tri(o-tolyl)phosphine, 1,4-bis(diphenylphosphino)butane, 1,3-bis(diphenylphosphino)pentane or 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene. One or more of such ligands may suitably be selected or mixed for use in an amount of from 10⁻¹⁰ to 1 equivalent, preferably from 10⁻⁵ to 1 equivalent, to the compound represented by the formula (XVII).

The above reaction may be carried out in the presence of a cocatalyst, as the case requires. The cocatalyst may, for example, be an alkali metal halide such as sodium chloride, potassium chloride, sodium bromide or potassium bromide; or a quaternary ammonium salt such as tetra(n-butyl)ammonium bromide. One or more of such cocatalysts may suitably be selected or mixed for use in an amount of usually from 0.001 to 1 equivalent, preferably from 0.01 to 0.1 equivalent, to the compound represented by the formula (XVII).

The above reaction may be carried out in the presence of an inert gas as the case requires. The inert gas may, for example, be a nitrogen gas or an argon gas.

The reaction temperature for the above reaction is usually from 0°C to 300°C, preferably from 120°C to 180°C, and the reaction time is usually from 1 minute to 72 hours, preferably from 1 hour to 24 hours.

Among compounds represented by the above formula (XVII), a compound wherein R⁵ is R^{5-a-1} can be produced in accordance with the following reaction (O):



wherein R^α, Hal-1, R^{5-a-1}, R⁴ and R⁶ are as defined above, and Hal-2 is halogen, provided that Hal-1 and Hal-2 may be the same or different from each other.

The above reaction can be carried out in the presence of a base as the case requires. The base may, for example, be an alkali metal carbonate such as sodium carbonate, potassium carbonate or cesium carbonate; an alkaline earth metal carbonate such as calcium carbonate or barium carbonate; an alkali metal hydroxide such as lithium hydroxide, sodium hydroxide or potassium hydroxide; an alkaline earth metal hydroxide such as calcium hydroxide or barium hydroxide; an alkali metal hydride such as lithium hydride, sodium hydride or potassium hydride; an alkali lithium reagent such as n-butyl lithium; sodium amide (NaNH₂); or a Grignard reagent such as methylmagnesium bromide or isopropylmagnesium chloride. Among these bases, preferred may, for example, be an alkali metal hydroxide or an alkali metal carbonate, and more preferred may, for example, be an alkali metal hydroxide. These bases may be used in an amount of usually from 0.02 to 200 equivalents, preferably from 0.2 to 20 equivalents, to the compound represented by the formula (XVIII). Further, one or more of these bases may suitably be selected or mixed for use.

The metal salt of the compound represented by the formula (XIX) which may be used in the above reaction, may, for example, be an alkali metal salt such as a sodium salt or a potassium salt. The compound of the formula (XIX) or its metal salt may be employed within a range of usually from 0.01 to 100 equivalents, preferably from 0.1 to 10 equivalents, to the compound of the formula (XVIII).

The above reaction may be carried out in the presence of a solvent as the case requires. The solvent may be any solvent so long as it is inert to the reaction, and it may, for example, be an alcohol such as methanol, ethanol or 2-methoxyethanol; an ether such as diethyl ether, tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, 1,2-dimethoxyethane or cyclohexyl methyl ether; an aprotic polar solvent such as DMF, DMSO, DMA or sulfolane; or a non-polar solvent, such as a halogenated hydrocarbon such as methylene chloride, chloroform, dichloroethane or trichloroethane, or an aromatic hydrocarbon such as benzene, toluene, xylene, nitrobenzene or chlorobenzene. Further, the compound represented by the formula (XIX) may serve as a reaction reagent and as a solvent at the same time. As the solvent, one or more of them may suitably be selected. Among these solvents, preferred may, for example, be a non-polar solvent, and more preferred may, for example, be an aromatic hydrocarbon.

The above reaction may be carried out in an inert gas, as the case requires. The inert gas

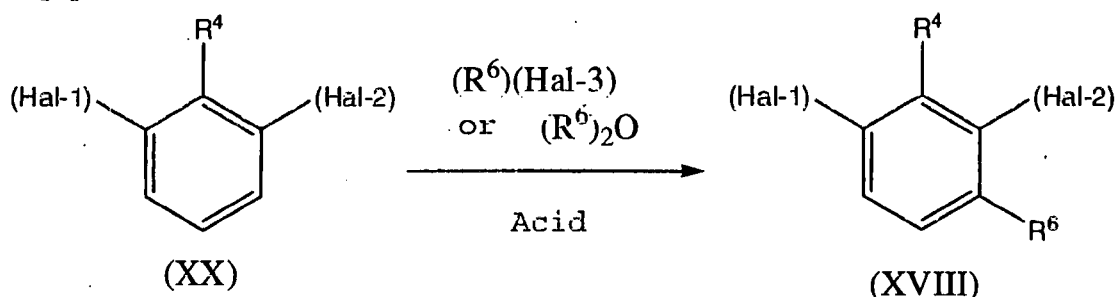
27

may, for example, be nitrogen gas or argon gas.

The reaction temperature in the above reaction is usually from 0°C to 200°C, preferably from 70°C to 150°C, and the reaction time is usually from 1 minute to 48 hours, preferably from 30 minutes to 10 hours.

5 The compound represented by the above formula (XVIII) can be produced in accordance with the following reaction (P).

[P]



wherein R^4 , R^6 , Hal-1 and Hal-2 are as defined above, Hal-3 is halogen, and Hal-1, Hal-2 and Hal-3 may be the same or different from one another.

10 The acid to be used in the above reaction may, for example, be a Lewis acid such as zinc chloride, zinc bromide, aluminum chloride, aluminum bromide, iron chloride, bismuth chloride, indium chloride, antimony chloride, boron tribromide or iron bromide; methanesulfonic acid, sulfuric acid or trifluoromethanesulfonic acid, and it can be used within a range of usually from 0.01 to 100 equivalents, preferably from 0.1 to 10 equivalents, to the compound represented by the formula (XX). One or more of such acids may suitably be selected for use. Among these acids, preferred
15 may, for example, be iron chloride.

The alkylsulfonyl halide $[(\text{R}^6)(\text{Hal-3})]$ or the alkylsulfonic acid anhydride $[(\text{R}^6)_2\text{O}]$ to be used in the above reaction may be used within a range of usually from 0.01 to 100 equivalents, preferably from 0.1 to 10 equivalents, to the compound represented by the formula (XX). The halogen in the alkylsulfonyl halide may, for example, be fluorine, chlorine, bromine or iodine. Among such an
20 alkylsulfonyl halide or alkylsulfonic acid anhydride, preferred may, for example, be an alkylsulfonyl halide.

The above reaction may be carried out in the presence of a solvent, as the case requires. The solvent may be any solvent so long as it is inert to the reaction, and it may, for example, be a halogenated hydrocarbon such as methylene chloride, chloroform, dichloroethane or trichloroethane;
25 carbon disulfide or nitromethane. One or more of such solvents may suitably be selected for use. Further, the compound represented by the formula (XX) may serve as the reaction reagent and the solvent at the same time.

30 The reaction temperature for the above reaction is usually from 0°C to 250°C, preferably from 100°C to 150°C, and the reaction time is usually from 1 minute to 48 hours, preferably from 30 minutes to 12 hours.

When the reaction mixture containing the compound of the formula (XVIII) and the acid, obtained after the above reaction, is left to cool, an inorganic acid and an alcohol solvent are gradually added, whereby even after completion of the cooling, the reaction mixture will not be solidified, such being advantageous from the viewpoint of the handling efficiency, and it tends to be
35 easy to obtain a product of the compound of the formula (XVIII) with little impurities. The inorganic acid to be used here may, for example, be hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid or a mixture thereof, and preferred may, for example, be hydrochloric acid. Further, the alcohol solvent may, for example, be methanol, ethanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, sec-butanol, i-propanol or tert-

78

butanol, and preferred may, for example, be a C₃ alcohol such as n-propanol or i-propanol. The order of addition of the inorganic acid and the alcohol solvent may be such that either one is added first, or both may be added simultaneously. However, it is preferred that the inorganic acid is gradually added and then the alcohol solvent is added, so that the temperature of the reaction mixture will not rapidly decrease and be solidified by the addition.

The compounds of the present invention have excellent herbicidal effects when used as an active ingredient of herbicides. The application range extends to agricultural fields such as paddy fields, crop plant fields, orchards and mulberry fields and non-agricultural fields such as forest land, farm roads, play grounds and factory sites. The application method may suitably be selected from soil application, foliar application, water application, etc.

The compounds of the present invention are capable of controlling a wide range of undesired weeds, such as gramineae such as barnyardgrass (Echinochloa crus-galli L., Echinochloa oryzicola vasing.), crabgrass (Digitaria sanguinalis L., Digitaria ischaemum Muhl., Digitaria adscendens Henr., Digitaria microbachne Henr., Digitaria horizontalis Willd.), green foxtail (Setaria viridis L.), giant foxtail (Setaria faberi Herrm.), yellow foxtail (Setaria lutescens Hubb.), goosegrass (Eleusine indica L.), wild oat (Avena fatua L.), johnsongrass (Sorghum halepense L.), quackgrass (Agropyron repens L.), alexandergrass (Brachiaria plantaginea), guineagrass (Panicum maximum Jacq.), paragrass (Panicum purpurascens), sprangletop (Leptochloa chinensis), red sprangletop (Leptochloa panicea), annual bluegrass (Poa annua L.), black grass (Allopecurus myosuroides Huds.), colorado bluestem (Agropyron tsukushiense (Honda) Ohwi), broadleaf signalgrass (Brachiaria platyphylla Nash), southern sandbur (Cenchrus echinatus L.), italian ryegrass (Lolium multiflorum Lam.), and bermudagrass (Cynodon dactylon Pers.); cyperaceae such as rice flatsedge (Cyperus iria L.), purple nutsedge (Cyperus rotundus L.), yellow nutsedge (Cyperus esculentus L.), Japanese bulrush (Scirpus juncoides), flatsedge (Cyperus serotinus), small-flower umbrellaplant (Cyperus difformis), slender spikerush (Eleocharis acicularis), and water chestnut (Eleocharis kuroguwai); alismataceae such as Japanese ribbon waparo (Sagittaria pygmaea), arrow-head (Sagittaria trifolia), and narrowleaf waterplantain (Alisma canaliculatum); pontederiaceae such as monochoria (Monochoria vaginalis), and monochoria species (Monochoria korsakowii); scrophulariaceae such as false pimpernel (Lindernia pyxidaria), and abunome (Dopatrium junceum); lythraceae such as toothcup (Rotala indica), and red stem (Ammannia multiflora); elatinaceae such as long stem waterwort (Elatine triandra SCHK.); malvaceae such as velvelfeaf (Abutilon theophrasti MEDIC.), and prickly sida (Sida spinosa L.); compositae such as common cocklebur (Xanthium strumarium L.), common ragweed (Ambrosia elatior L.), thistle (Breca setosa (BIEB.) KITAM.), hairy galinsoga (Galinsoga ciliata Blake), wild chamomile (Matricaria chamomilla L.); solanaceae such as black nightshade (Solanum nigrum L.), and jimsonweed (Datura stramonium); amaranthaceae such as slender amaranth (Amaranthus viridis L.), and redroot pigweed (Amaranthus retroflexus L.); polygonaceae such as pale smartweed (Polygonum lapathifolium L.), ladysthumb (Polygonum persicaria L.), wild buckwheat (Polygonum convolvulus L.), and knotweed (Polygonum aviculare L.); cruciferae such as flexuous bittercress (Cardamine flexuosa WITH.), shepherd's-purse (Capsella bursa-pastoris Medik.), and indian mustard (Brassica juncea Czern.); convolvulaceae such as tall morningglory (Ipomoea purpurea L.), field bindweed (Calystegia arvensis L.), and ivyleaf morningglory (Ipomoea hederacea Jacq.); Chenopodiaceae such as common lambsquarters (Chenopodium album L.), and mexican burningbush (Kochia scoparia Schrad.); Portulacaceae such as common purslane (Portulaca oleracea L.); leguminosae such as sicklepod (Cassia obtusifolia L.); caryophyllaceae such as common chickweed (Stellaria media L.); labiatae such as henbit (Lamium amplexicaule L.); rubiaceae such as catchweed (Galium spurium L.); euphorbiaceae such as three-seeded copperleaf (Acalypha australis L.); and Commelinaceae such as common dayflower (Commelina communis L.).

Therefore, they can be effectively used for selectively controlling noxious weeds or

29

nonselectively controlling noxious weeds in cultivation of useful crops such as corn (Zea mays L.), soybean (Glycine max Merr.), cotton (Gossypium spp.), wheat (Triticum spp.), rice (Oryza sativa L.), barley (Hordeum vulgare L.), rye (Secale cereale L.), oat (Avena sativa L.), sorgho (Sorghum bicolor Moench), rape (Brassica napus L.), sunflower (Helianthus annuus L.), sugar beet (Beta vulgaris L.),
 5 sugar cane (Saccharum officinarum L.), japanese lawnglass (Zoysia japonica stend), peanut (Arachis hypogaea L.), flax (Linum usitatissimum L.), tobacco (Nicotiana tabacum L.), and coffee (Coffea spp.). Particularly, the compounds of the present invention are effectively used for selectively controlling noxious weeds in cultivation of corn, soybean, cotton, wheat, rice, rape, sunflower, sugar beet, sugar cane, japanese lawnglass, peanut, flax, tobacco, coffee, and the like,
 10 and among these, especially corn, wheat, rice, japanese lawnglass and the like. In cultivation of such crop plants, for example, in cultivation of corn, among the above-mentioned noxious weeds, gramineae and malvaceae are, for example, typical noxious weeds, and green foxtail, guineagrass and velvet leaf belonging thereto may, for example, be mentioned as hardly controllable weeds. While having safety to crop plants, the compounds of the present invention can be used particularly
 15 effectively not only to control the above noxious weeds but also to control hardly controllable noxious weeds such as green foxtail, guineagrass, velvet leaf and giant foxtail.

The compound of the present invention may be mixed with various agricultural additives and applied in the form of various fomulations such as dusts, granules, water dispersible granules, wettable powders, tablets, pills, capsules (including a formulation packaged by a water soluble film),
 20 water-based suspensions, oil-based suspensions, microemulsions, suspoemulsions, water soluble powders, emulsifiable concentrates, soluble concentrates or pastes. It may be formed into any formulation which is commonly used in this field, so long as the object of the present invention is thereby met.

The additives to be used for the formulation include, for example, a solid carrier such as
 25 diatomaceous earth, slaked lime, calcium carbonate, talc, white carbon, kaoline, bentonite, a mixture of kaolinite and sericite, clay, sodium carbonate, sodium bicarbonate, mirabilite, zeolite or starch; a solvent such as water, toluene, xylene, solvent naphtha, dioxane, acetone, isophorone, methyl isobutyl ketone, chlorobenzene, cyclohexane, dimethyl sulfoxide, N,N-dimethylformamide, dimethylacetamide, N-methyl-2-pyrrolidone or an alcohol; an anionic surfactant such as a salt of fatty
 30 acid, a benzoate, an alkylsulfosuccinate, a dialkylsulfosuccinate, a polycarboxylate, a salt of alkylsulfuric acid ester, an alkyl sulfate, an alkylaryl sulfate, an alkyl diglycol ether sulfate, a salt of alcohol sulfuric acid ester, an alkyl sulfonate, an alkylaryl sulfonate, an aryl sulfonate, a lignin sulfonate, an alkylidiphenyl ether disulfonate, a polystyrene sulfonate, a salt of alkylphosphoric acid ester, an alkylaryl phosphate, a styrylaryl phosphate, a salt of polyoxyethylene alkyl ether sulfuric
 35 acid ester, a polyoxyethylene alkylaryl ether sulfate, a salt of polyoxyethylene alkylaryl ether sulfuric acid ester, a polyoxyethylene alkyl ether phosphate, a salt of polyoxyethylene alkylaryl phosphoric acid ester, a salt of polyoxyethylene aryl ether phosphoric acid ester, a naphthalene sulfonate condensed with formaldehyde or an alkyl naphthalene sulfonate condensed with formaldehyde; a nonionic surfactant such as a sorbitan fatty acid ester, a glycerin fatty acid ester, a fatty acid
 40 polyglyceride, a fatty acid alcohol polyglycol ether, acetylene glycol, acetylene alcohol, an oxyalkylene block polymer, a polyoxyethylene alkyl ether, a polyoxyethylene alkylaryl ether, a polyoxyethylene styrylaryl ether, a polyoxyethylene glycol alkyl ether, polyethylene glycol, a polyoxyethylene fatty acid ester, a polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, a polyoxyethylene glycerin fatty acid ester, a polyoxyethylene hydrogenated castor oil or a polyoxypropylene fatty acid
 45 ester; and a vegetable oil or mineral oil such as olive oil, kapok oil, castor oil, palm oil, camellia oil, coconut oil, sesame oil, corn oil, rice bran oil, peanut oil, cottonseed oil, soybean oil, rapeseed oil, linseed oil, tung oil or liquid paraffins. These additives may suitably be selected for use alone or in combination as a mixture of two or more of them, so long as the object of the present invention is

30

met. Further, additives other than the above-mentioned may be suitably selected for use among those known in this field. For example, various additives commonly used, such as a filler, a thickener, an anti-settling agent, an anti-freezing agent, a dispersion stabilizer, a safener, an anti-mold agent, a bubble agent, a disintegrator and a binder, may be used. The mix ratio by weight of the compound of the present invention to such various additives may be from 0.1:99.9 to 95:5, preferably from 0.2:99.8 to 85:15.

The dose of the herbicide containing the compound of the present invention can not generally be defined, as it varies depending upon the weather conditions, the soil conditions, the type of the formulation, the type of the weeds to be controlled, the application season, etc. However, it is usually applied in an amount of the compound of the present invention of from 0.1 to 5,000 g, preferably from 0.5 to 1,000 g, more preferably from 1 to 500 g, per hectare. The present invention includes such a method for controlling undesired weeds, by such applications of the herbicide.

Further, the herbicide containing compound of the present invention may be mixed with or may be used in combination with other agricultural chemicals, fertilizers or phytotoxicity-reducing agents, whereby synergistic effects or activities may sometimes be obtained. Such other agricultural chemicals include, for example, a herbicide, a fungicide, an antibiotic, a plant hormone and an insecticide. Especially, with a mixed herbicidal composition having a compound of the present invention mixed with or used in combination with one or more active compounds of other herbicides, the range of weeds to be controlled, the time of application of the composition, the herbicidal activities, etc. may be improved to preferred directions. The compound of the present invention and the active compounds of other herbicides may separately be formulated so that they may be mixed for use at the time of application, or they may be formulated together. The present invention includes such a mixed herbicidal composition.

The mixing ratio of the compound of the present invention to the active compounds of other herbicides can not generally be defined, since it varies depending upon the weather conditions, the soil conditions, the types of formulations, the application time, the application method, etc., but the other herbicides are mixed in an amount of from 0.001 to 10,000 parts by weight, preferably from 0.01 to 1,000 parts by weight per one type of the active compound, based on 1 part by weight of the compound of the present invention. Further, the dose for the application is such that the total amount of the active compounds is from 0.1 to 10,000 g, preferably from 0.2 to 5,000 g, more preferably from 10 to 3,000 g, per hectare. The present invention includes a method for controlling undesired weeds by application of such a mixed herbicidal composition.

Another herbicidally active compound includes, for example, the following compounds (common names including ones under application for approval by ISO). Even when not specifically mentioned here, in a case where such compounds have salts, alkyl esters, etc., they are, of course, all included.

(1) Those which are believed to exhibit herbicidal effects by disturbing hormone activities of plants, such as a phenoxy type such as 2,4-D, 2,4-D-butotyl, 2,4-D-butyl, 2,4-D-dimethylammonium, 2,4-D-diolamine, 2,4-D-ethyl, 2,4-D-2-ethylhexyl, 2,4-D-isobutyl, 2,4-D-isooctyl, 2,4-D-isopropyl, 2,4-D-isopropylammonium, 2,4-D-sodium, 2,4-D-isopropanolammonium, 2,4-D-trolamine, 2,4-DB, 2,4-DB-butyl, 2,4-DB-dimethylammonium, 2,4-DB-isooctyl, 2,4-DB-potassium, 2,4-DB-sodium, dichlorprop, dichlorprop-butotyl, dichlorprop-dimethylammonium, dichlorprop-isooctyl, dichlorprop-potassium, dichlorprop-P, dichlorprop-P-dimethylammonium, dichlorprop-P-potassium, dichlorprop-P-sodium, MCPA, MCPA-butotyl, MCPA-dimethylammonium, MCPA-2-ethylhexyl, MCPA-potassium, MCPA-sodium, MCPA-thioethyl, MCPB, MCPB-ethyl, MCPB-sodium, mecoprop, mecoprop-butotyl, mecoprop-sodium, mecoprop-P, mecoprop-P-butotyl, mecoprop-P-dimethylammonium, mecoprop-P-2-ethylhexyl, mecoprop-P-potassium, naproanilide or clomeprop; an aromatic carboxylic acid type such as 2,3,6-TBA, dicamba, dicamba-butotyl, dicamba-

diglycolamine, dicamba-dimethylammonium, dicamba-diolamine, dicamba-isopropylammonium, dicamba-potassium, dicamba-sodium, dichlobenil, picloram, picloram-dimethylammonium, picloram-isooctyl, picloram-potassium, picloram-triisopropanolammonium, picloram-triisopropylammonium, picloram-trolamine, triclopyr, triclopyr-butyl, triclopyr-triethylammonium, clopyralid, clopyralid-amine, clopyralid-potassium, clopyralid-triisopropanolammonium or aminopyralid; and others such as naptalam, naptalam-sodium, benazolin, benazolin-ethyl, quinclorac, quinmerac, diflufenpyr, diflufenpyr-sodium, fluroxypyr, fluroxypyr-2-butoxy-1-methylethyl, fluroxypyr-meptyl, chlorflurenol or chlorflurenol-methyl.

(2) Those which are believed to exhibit herbicidal effects by inhibiting photosynthesis of plants, such as a urea type such as chlorotoluron, diuron, fluometuron, linuron, isoproturon, metobenzuron, tebuthiuron, dimefuron, isouron, karbutilate, methabenzthiazuron, metoxuron, monolinuron, neburon, siduron, terbumeton or trietazine; a triazine type such as simazine, atrazine, atratone, simetryn, prometryn, dimethametryn, hexazinone, metribuzin, terbuthylazine, cyanazine, ametryn, cybutryne, triaziflam, terbutryn, propazine, metamitron, prometon or indaziflam; a uracil type such as bromacil, bromacil-lithium, lenacil or terbacil; an anilide type such as propanil or cypromid; a carbamate type such as swep, desmedipham or phenmedipham; a hydroxybenzonitrile type such as bromoxynil, bromoxynil-octanoate, bromoxynil-heptanoate, ioxynil, ioxynil-octanoate, ioxynil-potassium or ioxynil-sodium; and others such as pyridate, bentazone, bentazone-sodium, amicarbazone, methazole or pentanochlor.

(3) Quaternary ammonium salt type such as paraquat or diquat, which is believed to be converted to free radicals by itself to form active oxygen in the plant body and shows rapid herbicidal efficacy.

(4) Those which are believed to exhibit herbicidal effects by inhibiting chlorophyll biosynthesis of plants and abnormally accumulating a photosensitizing peroxide substance in the plant body, such as a diphenylether type such as nitrofen, chlormethoxyfen, bifenoxy, acifluorfen, acifluorfen-sodium, fomesafen, fomesafen-sodium, oxyfluorfen, lactofen, acifluorfen, ethoxyfen-ethyl(HC-252), fluoroglycofen-ethyl or fluoroglycofen; a cyclic imide type such as chlorophthalim, flumioxazin, flumiclorac, flumiclorac-pentyl, cinidon-ethyl or fluthiacet-methyl; and others such as oxadiargyl, oxadiazon, sulfentrazone, carfentrazone-ethyl, thidiazimin, pentoxazone, azafenidin, isopropazone, pyraflufen-ethyl, benzfendazole, butafenacil, saflufenacil, flupoxam, fluazolate, proflumazone, pyraclostrobin, flufenpyr-ethyl or bencarbazone.

(5) Those which are believed to exhibit herbicidal effects characterized by bleaching activities by inhibiting chromogenesis of plants such as carotenoids, such as a pyridazinone type such as norflurazon, chloridazon or metflurazon; a pyrazole type such as pyrazolynate, pyrazoxyfen, benzofenap, topramezone(BAS-670H) or pyrasulfotole; and others such as amitrole, fluridone, flurtamone, diflufenican, methoxyphenone, clomazone, sulcotrione, mesotrione, tembotrione, tefuryltrione (AVH-301), isoxaflutole, difenzoquat, difenzoquat-metilsulfate, isoxachlortole, benzobicyclon, picolinafen or beflubutamid.

(6) Those which exhibit strong herbicidal effects specifically to gramineous plants, such as an aryloxyphenoxypropionic acid type such as diclofop-methyl, diclofop, pyriphenop-sodium, fluazifop-butyl, fluazifop, fluazifop-P, fluazifop-P-butyl, haloxyfop-methyl, haloxyfop, haloxyfop-ethyl, haloxyfop-P, haloxyfop-P-methyl, quizalofop-ethyl, quizalofop-P, quizalofop-P-ethyl, quizalofop-P-tefuryl, cyhalofop-butyl, fenoxaprop-ethyl, fenoxaprop-P, fenoxaprop-P-ethyl, metamifop-propyl, metamifop, clodinafop-propargyl, clodinafop or propaquizafop; a cyclohexanedione type such as alloxym-sodium, alloxym, clethodim, sethoxydim, tralkoxydim, butoxydim, tepraloxym, profoxydim or cycloxydim; or others such as flumetrop-M-methyl, flumetrop-M or flumetrop-M-isopropyl.

(7) Those which are believed to exhibit herbicidal effects by inhibiting an amino acid

32

biosynthesis of plants, such as a sulfonylurea type such as chlorimuron-ethyl, chlorimuron, sulfometuron-methyl, sulfometuron, primisulfuron-methyl, primisulfuron, bensulfuron-methyl, bensulfuron, chlorsulfuron, metsulfuron-methyl, metsulfuron, cinosulfuron, pyrazosulfuron-ethyl, pyrazosulfuron, flazasulfuron, rimsulfuron, nicosulfuron, imazosulfuron, cyclosulfamuron, prosulfuron, azimsulfuron, flupyrsulfuron-methyl-sodium, flupyrsulfuron, triflurosulfuron-methyl, triflurosulfuron, halosulfuron-methyl, halosulfuron, thifensulfuron-methyl, thifensulfuron, ethoxysulfuron, oxasulfuron, ethametsulfuron, ethametsulfuron-methyl, iodosulfuron, iodosulfuron-methyl-sodium, sulfosulfuron, triasulfuron, tribenuron-methyl, tribenuron, tritosulfuron, foramsulfuron, trifloxysulfuron, trifloxysulfuron-sodium, mesosulfuron-methyl, mesosulfuron, orthosulfamuron, flucetosulfuron, amidosulfuron, propyrisulfuron (TH-547), NC-620, a compound disclosed in WO2005092104; a triazolopyrimidinesulfonamide type such as flumetsulam, metosulam, diclosulam, cloransulam-methyl, florasulam, penoxsulam or pyroxsulam; an imidazolinone type such as imazapyr, imazapyr-isopropylammonium, imazethapyr, imazethapyr-ammonium, imazaquin, imazaquin-ammonium, imazamox, imazamox-ammonium, imazamethabenz, imazamethabenz-methyl or imazapic; a pyrimidinylsalicylic acid type such as pyrithiobac-sodium, bispyribac-sodium, pyriminobac-methyl, pyribenzoxim, pyriftalid, pyrimisulfan (KUH-021); a sulfonylaminocarbonyltriazolinone type such as flucarbazone, flucarbazone-sodium, propoxycarbazine-sodium or propoxycarbazine; and others such as glyphosate, glyphosate-sodium, glyphosate-potassium, glyphosate-ammonium, glyphosate-diammonium, glyphosate-isopropylammonium, glyphosate-trimesium, glyphosate-sesquisodium, glufosinate, glufosinate-ammonium, glufosinate-P, glufosinate-P-ammonium, glufosinate-P-sodium, bilanafos, bilanafos-sodium or cinmethylin.

(8) Those which are believed to exhibit herbicidal effects by inhibiting cell mitoses of plants, such as a dinitroaniline type such as trifluralin, oryzalin, nitratin, pendimethalin, ethalfluralin, benfluralin, proflumetoxim, butralin or dinitramine; an amide type such as bensulide, napropamide, propyzamide or pronamide; an organic phosphorus type such as amiprofos-methyl, butamifos, anilofos or piperophos; a phenyl carbamate type such as proflumetoxim, chlorproflumetoxim, barban or carbetamide; a cumylamine type such as daimuron, cumyluron, bromobutide or methylaldimuron; and others such as asulam, asulam-sodium, dithiopyr, thiazopyr, chlorthal-dimethyl, chlorthal or diphenamid.

(9) Those which are believed to exhibit herbicidal effects by inhibiting protein biosynthesis or lipid biosynthesis of plants, such as a chloroacetamide type such as alachlor, metazachlor, butachlor, pretilachlor, metolachlor, S-metolachlor, thenylchlor, pethoxamid, acetochlor, propachlor, dimethenamid, dimethenamid-P, propisochlor or dimethachlor; a thiocarbamate type such as molinate, dimetopate, pyributicarb, EPTC, butylate, vernolate, pebulate, cycloate, prosulfocarb, esprocarb, thiobencarb, diallate, tri-allate or orbencarb; and others such as etobenzanid, mefenacet, flufenacet, tridiphane, cafenstrole, fentrazamide, oxaziclomefone, indanofan, benfuresate, pyroxasulfone (KIH-485), dalapon, dalapon-sodium, TCA-sodium or trichloroacetic acid.

(10) MSMA, DSMA, CMA, endothall, endothall-dipotassium, endothall-sodium, endothall-mono(N,N-dimethylalkylammonium), ethofumesate, sodium chlorate, pelargonic acid, nonanoic acid, fosamine, fosamine-ammonium, pinoxaden, ipfencarbazine (HOK-201), acrolein, ammonium sulfamate, borax, chloroacetic acid, sodium chloroacetate, cyanamide, methylarsonic acid, dimethylarsinic acid, sodium dimethylarsinate, dinoterb, dinoterb-ammonium, dinoterb-diolamine, dinoterb-acetate, DNOC, ferrous sulfate, flupropanate, flupropanate-sodium, isoxaben, mefluidide, mefluidide-diolamine, metam, metam-ammonium, metam-potassium, metam-sodium, methyl isothiocyanate, pentachlorophenol, sodium pentachlorophenoxide, pentachlorophenol laurate, quinoclamine, sulfuric acid, urea sulfate, etc.

(11) Those which are believed to exhibit herbicidal effects by being parasitic on plants, such as Xanthomonas campestris, Epicoccossirus nematosporus, Epicoccossirus nematosperus,

37

Exserohilum monoseras or Drechslera monoceras.

Now, examples of preferred embodiments of the present invention will be given below, but it should be understood that the present invention is by no means restricted thereto.

- (1) 1-(4-(3-(Ethoxymethyl)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1-methyl-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl methyl carbonate (the following Compound No. 1-1)
- (2) Methyl 3-(5-(1-(methoxycarbonyloxy)ethoxy)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carbonyl)-2-methyl-6-(methylsulfonyl)benzoate (the following Compound No. 1-2)
- (3) 1-(4-(3-(Methoxymethyl)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1-methyl-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl methyl carbonate (the following Compound No. 1-3)
- (4) 1-(4-(3-(Ethoxymethyl)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1-methyl-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl ethyl carbonate (the following Compound No. 1-4)
- (5) Ethyl 1-(4-(3-(2-isopropoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1-methyl-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl carbonate (the following Compound No. 1-5)
- (6) 1-(4-(3-(2-Methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl methyl carbonate (the following Compound No. 1-6)
- (7) 1-(1-Ethyl-4-(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl methyl carbonate (the following Compound No. 2-1)
- (8) Methyl 3-(5-(1-(methoxycarbonyloxy)ethoxy)-1-ethyl-1H-pyrazole-4-carbonyl)-2-methyl-6-(methylsulfonyl)benzoate (the following Compound No. 2-2)
- (9) Ethyl 1-(1-ethyl-4-(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-3-methyl-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl carbonate (the following Compound No. 2-3)
- (10) Ethyl 1-(1-n-propyl-4-(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl carbonate (the following Compound No. 3-1)
- (11) 1-(1-Isopropyl-4-(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl methyl carbonate (the following Compound No. 4-1)
- (12) (5-Hydroxy-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)(3-(2-isopropylethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone (the following Compound No. 5-1)
- (13) (5-Hydroxy-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone (the following Compound No. 5-2)
- (14) (5-Hydroxy-1-methyl-3-ethyl-1H-pyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone (the following Compound No. 5-3)
- (15) (1-Ethyl-5-hydroxy-3-methyl-1H-pyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone (the following Compound No. 6-1)
- (16) (5-Hydroxy-1-n-propyl-1H-pyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone (the following Compound No. 7-1)
- (17) (5-Hydroxy-1-isopropyl-1H-pyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone (the following Compound No. 8-1)
- (18) (5-Hydroxy-1-isopropyl-3-methyl-1H-pyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone (the following Compound No. 8-2)
- (19) Metal salt of (5-hydroxy-1-ethyl-1H-pyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone
- (20) Potassium salt of (5-hydroxy-1-ethyl-1H-pyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone
- (21) Sodium salt of (5-hydroxy-1-ethyl-1H-pyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone
- (22) A herbicidal composition comprising a pyrazole compound of the above (1) to (21) or its salt, and an agricultural adjuvant.
- (23) A method for controlling undesired plants or inhibiting their growth, which comprises

applying a herbicidally effective amount of the pyrazole compound of the above (1) to (21) or its salt to the undesired plants or to a place where they grow.

(24) The method of the above (23), wherein the undesired plants are controlled or their growth is inhibited in a corn field.

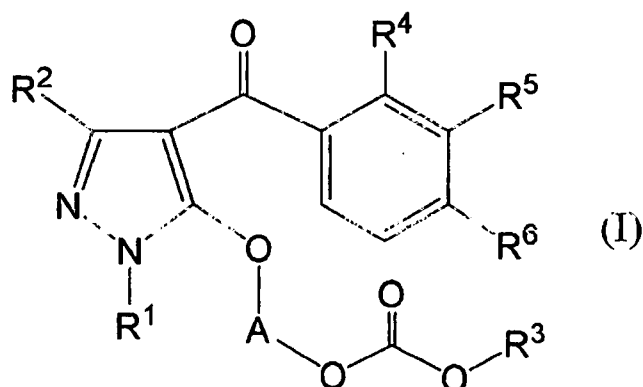
5 (25) The method of the above (24), wherein the corn is a transformed one.

(26) The method of the above (23), wherein the undesired plants are controlled or their growth is inhibited in a wheat, a barley, or a rye field.

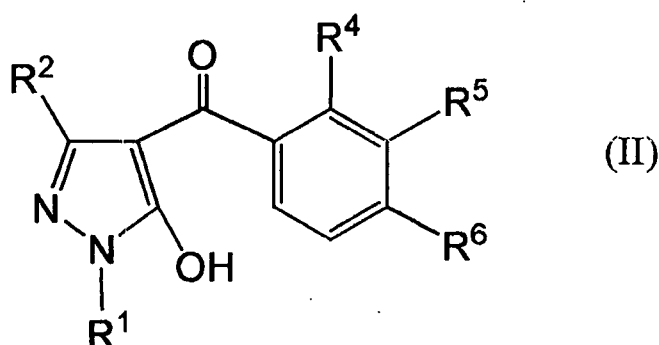
(27) The method of the above (23), wherein the undesired plants are controlled or their growth is inhibited in a rice field.

10 (28) The method of the above (23), wherein the undesired plants are controlled or their growth is inhibited in a non-agricultural field.

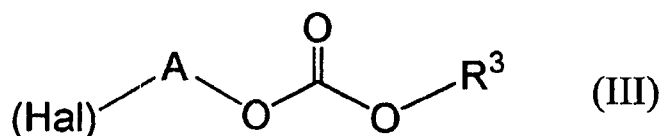
(29) A process for producing a pyrazole compound represented by the formula (I) or its salt:



15 wherein R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ and A are as defined above, which comprises reacting a pyrazole compound represented by the formula (II) or its salt:



wherein R¹, R², R⁴, R⁵ and R⁶ are as defined above, with a compound represented by the formula (III):

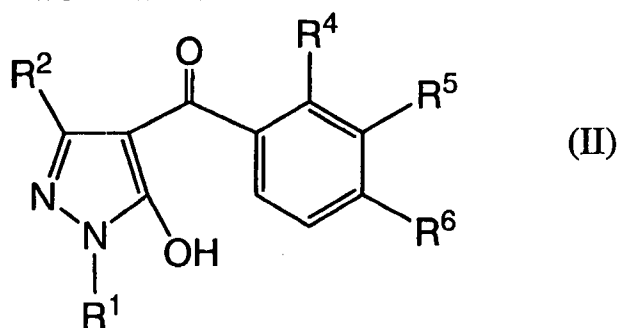


20 wherein R³, Hal and A are as defined above.

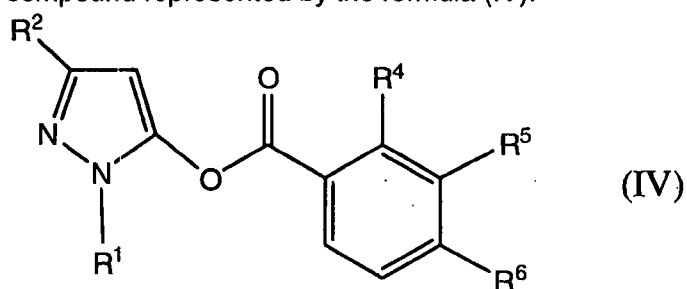
(30) The process of the above (29), which is carried out in the presence of n-tetrabutylammonium bromide and an aromatic solvent.

(31) The process of the above (30) wherein the aromatic solvent is toluene.

(32) A process for producing a pyrazole compound represented by the formula (II):



wherein R^1 , R^2 , R^4 , R^5 and R^6 are as defined above, or its salt, which comprises subjecting a compound represented by the formula (IV):



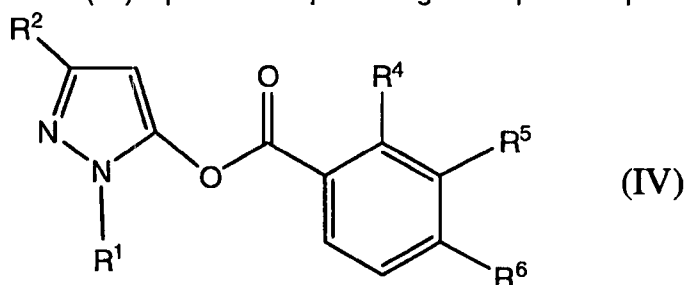
wherein R^1 , R^2 , R^4 , R^5 and R^6 are as defined above, to a rearrangement reaction in the presence of an alkali metal carbonate and an aromatic solvent.

5 (33) The process of the above (32), wherein the alkali metal carbonate is potassium carbonate.

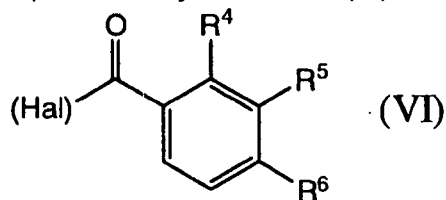
(34) The process of the above (32), wherein the aromatic solvent is toluene.

(35) The process of the above (32), wherein the salt of the formula (II) is a potassium salt.

(36) A process for producing a compound represented by the formula (IV):

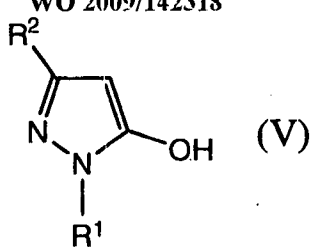


10 wherein R^1 , R^2 , R^4 , R^5 and R^6 are as defined above, which comprises reacting a compound represented by the formula (VI):



wherein R^4 , R^5 , R^6 and Hal are as defined above, with a compound represented by the formula (V):

36

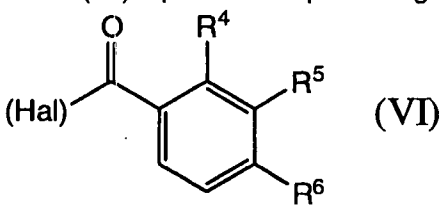


wherein R¹ and R² are as defined above, or its salt, in the presence of a base and an aromatic solvent.

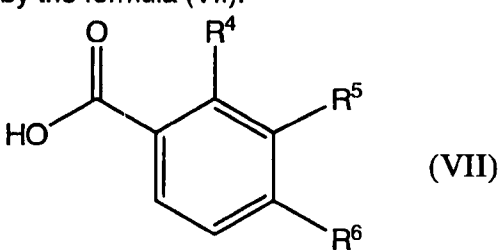
(37) The process of the above (36), wherein the base is triethylamine.

(38) The process of the above (36), wherein the aromatic solvent is toluene.

5 (39) A process for producing the compound represented by the formula (VI):



wherein R⁴, R⁵, R⁶ and Hal are defined above, which comprises reacting a compound represented by the formula (VII):

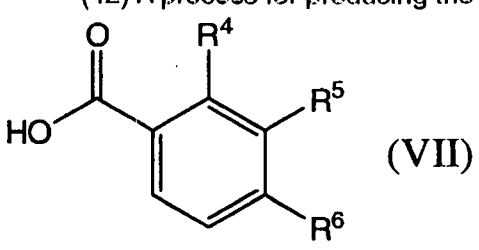


wherein R⁴, R⁵ and R⁶ are as defined above, with a halogenating agent in the presence of an aromatic solvent.

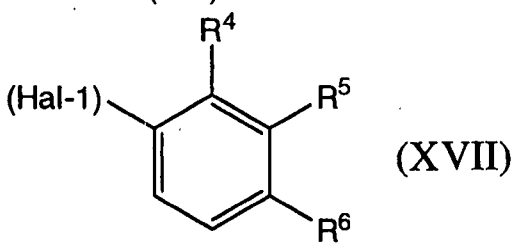
10 (40) The process of the above (39), wherein the halogenating agent is thionyl chloride.

(41) The process of the above (39), wherein the aromatic solvent is toluene.

(42) A process for producing the compound represented by the formula (VII):



wherein R⁴, R⁵ and R⁶ are as defined above, which comprises reacting a compound represented by the formula (XVII):

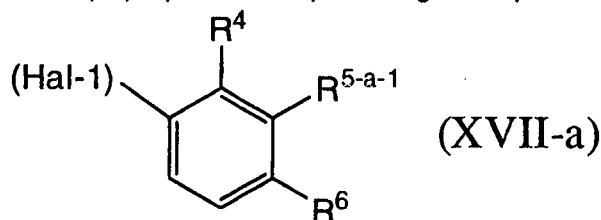


37

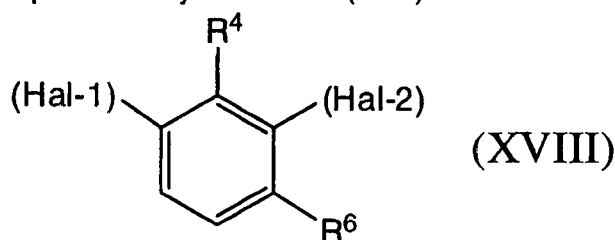
WO 2009/142318 23 PCT/JP2009/059489
 wherein R⁴, R⁵, R⁶ and Hal-1 are as defined above, with carbon monoxide or its equivalent, and H₂O, in the presence of a catalyst and a base by using a C₄ alcohol as a solvent.

(43) The process of the above (42), wherein the C₄ alcohol is tert-butyl alcohol.

(44) A process for producing a compound represented by the formula (XVII-a):



5 wherein Hal-1, R⁴, R⁶ and R^{5-a-1} are as defined above, which comprises reacting a compound represented by the formula (XVIII):

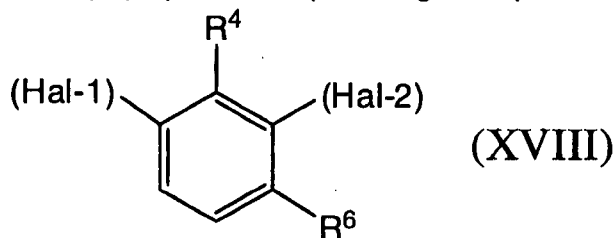


wherein R⁴, R⁶, Hal-1 and Hal-2 are as defined above, with a compound represented by the formula (XIX): HO-R^a wherein R^a is as defined above, in the presence of an alkali metal hydroxide and an aromatic solvent.

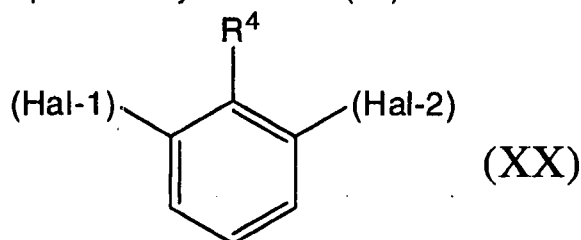
10 (45) The process of the above (44), wherein the alkali metal hydroxide is sodium hydroxide.

(46) The process of the above (44), wherein the aromatic solvent is toluene.

(47) A process for producing a compound represented by the formula (XVIII):

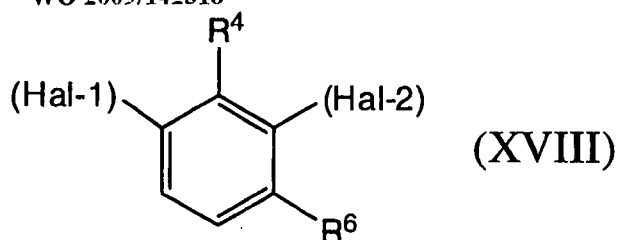


wherein Hal-1, Hal-2, R⁴ and R⁶ are as defined above, which comprises reacting a compound represented by the formula (XX):



15 wherein R⁴, Hal-1 and Hal-2 are as defined above, with (R⁶)(Hal-3), wherein R⁶ and Hal-3 are as defined above, in the presence of iron chloride.

(48) A process for obtaining a product of a compound represented by the formula (XVIII):



wherein R^4 , R^6 , Hal-1 and Hal-2 are as defined above, and Hal-1 and Hal-2 may be the same or different from each other, which comprises adding an inorganic acid and an alcohol solvent simultaneously or separately to a mixture comprising the compound represented by the formula (XVIII) and an acid.

(49) The process of the above (48), wherein the mixture in the above (48) is one obtained by the reaction of (47).

(50) The process of the above (48), wherein the inorganic acid is hydrochloric acid.

(51) The process of the above (50), wherein the alcohol solvent is a C_3 alcohol.

EXAMPLES

Now, the present invention will be described with reference to Examples. However, it should be understood that the present invention is by no means restricted to such specific Examples. Preparation Examples for the compounds of the present invention will be described below.

PREPARATION EXAMPLE 1

Preparation of 1-(1-ethyl-4-(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl methyl carbonate (the following Compound No. 2-1)

5-Hydroxy-1-ethylpyrazol-4-yl 3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl ketone (300 mg) was dissolved in 2-butanone (10 mL), and potassium carbonate (130 mg) and tetrabutylammonium bromide (15 mg) were added. After stirring at room temperature for 10 minutes, 1-chloroethyl methyl carbonate (purity: 85%, 270 mg) was added at room temperature, followed by heating and refluxing for 3 hours. After completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and poured into water and then extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with 1N hydrochloric acid and a saturated sodium chloride aqueous solution, followed by drying over anhydrous sodium sulfate. The solvent was distilled off under reduced pressure. The obtained residue was purified by column chromatography with n-hexane:ethyl acetate=1:1, to obtain the desired product (180 mg) as slightly yellow solid.

PREPARATION EXAMPLE 2

Preparation of 1-(1,3-dimethyl-4-(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl methyl carbonate (the following Compound No. 1-6)

(1) 3-(2-Methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoic acid (1 g) was dissolved in chloroform (20 mL), and oxalyl chloride (500 mg) was added. A catalytic amount of dimethylformamide was added, followed by stirring at room temperature for 3 hours. Then, the solvent was distilled off under reduced pressure. The obtained residue was dissolved in tetrahydrofuran (5 mL), and then a solution having 5-hydroxy-1,3-dimethylpyrazole (450 mg) dissolved in tetrahydrofuran (15 mL) was slowly added. Triethylamine (0.65 mL) was added, followed by heating and refluxing for 5 hours. After completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and poured into water, then acidified with dilute hydrochloric acid and then extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with a saturated sodium chloride aqueous solution and then dried over magnesium sulfate. The solvent was distilled off under reduced pressure.

The obtained residue was dissolved in acetonitrile (20 mL), and under cooling in an ice bath, triethylamine (0.65 mL) and acetone cyanohydrin (100 mg) were added, followed by stirring at room

temperature for 18 hours. The reaction solution was poured into water and washed with a small amount of ethyl acetate. Then, the aqueous layer was acidified with dilute hydrochloric acid. It was extracted with ethyl acetate, and then, the organic layer was washed with a saturated sodium chloride aqueous solution and then dried over magnesium sulfate. The solvent was distilled off under reduced pressure. The obtained residue was purified by column chromatography (developing solvent: ethyl acetate) to obtain 5-hydroxy-1,3-dimethylpyrazol-4-yl 3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl ketone (500 mg, the following Compound No. 5-2) as slightly yellow solid.

(2) 5-Hydroxy-1,3-dimethylpyrazol-4-yl 3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl ketone (300 mg) was dissolved in 2-butanone (10 mL), and potassium carbonate (130 mg) and tetrabutyl ammonium bromide (15 mg) were added. After stirring at room temperature for 10 minutes, 1-chloroethyl methyl carbonate (purity: 85%, 270 mg) was added at room temperature, followed by heating and refluxing for 3 hours. After completion of the reaction, the reaction solution was cooled to room temperature and poured into water and then extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with a 1N hydrochloric solution and a saturated sodium chloride aqueous solution and then dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was distilled off under reduced pressure. The obtained residue was purified by column chromatography (n-hexane:ethyl acetate=1:1) to obtain the desired product (200 mg) as slightly yellow solid.

PREPARATION EXAMPLE 3

Preparation of 1-(1-ethyl-4-(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1H-pyrazol-5-yl)ethyl methyl carbonate

(1) 2,6-Dichlorotoluene (100 g) and methanesulfonyl chloride (85.3 g) were mixed and heated to 80°C. Then, iron(III) chloride (101 g) was added, and the mixture was further heated to 120°C and stirred under heating for 6 hours. After completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to 90°C, and then 10% hydrochloric acid (230 mL) was slowly added so that the temperature of the reaction mixture would not rapidly be lowered and solidified, and at 80°C, isopropanol (230 mL) was further added slowly. The mixture was cooled to room temperature, and then, with vigorous stirring, seed crystals of 1,3-dichloro-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzene were added to have solid precipitated. The precipitated solid was collected by filtration and washed with a solvent (water:isopropanol=1:1, 300 mL). The obtained solid was dissolved in ethyl acetate (600 mL) under heating, followed by filtration to remove insolubles. The filtrate was concentrated to obtain 1,3-dichloro-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzene (105 g) as slightly yellow solid.

¹H-NMR 400 MHz (CDCl₃ δ ppm):2.57(3H, s), 3.28(3H, s), 7.50(1H, d, J=8.4Hz),7.97(1H, d, J=8.4Hz).

(2) 1,3-Dichloro-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzene (13.1 g) and toluene (40 mL) were mixed, and 2-methoxyethanol (4.49 g) and sodium hydroxide (4.55 g) were added, followed by heating and refluxing for 3 hours. After completion of the reaction, the mixture was cooled to room temperature, and the solvent was distilled off under reduced pressure. To the obtained residue, a mixed solvent of methanol (12 mL) and water (48 mL) was added, followed by stirring for a while. Then, the formed solid was collected by filtration, further washed with water and dried to obtain 1-chloro-3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzene (12.4 g) as slightly yellow solid.

¹H-NMR 300MHz (CDCl₃ δ ppm):2.41(3H, s), 3.25 (3H, s), 3.48 (3H, s), 3.78-3.81 (2H, m), 4.20-4.22 (2H, m), 7.33 (1H, d, J=8.4 Hz), 7.76 (1H, d, J=8.7 Hz).

(3) 12.5 mL of water was added to 237.5 mL of tert-butanol, then nitrogen gas was blown thereinto for 5 minutes to remove dissolved oxygen thereby to prepare a reaction solvent. Into a 500 mL autoclave, 50.0 g of 1-chloro-3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzene, 28.5 g of sodium carbonate, 1.5 g of 1,4-bis(diphenylphosphino)butane, the above reaction solvent, and 1.5 g of 5% Pd/C were introduced, and the autoclave was closed. With stirring, nitrogen flushing

20

(5.0 MPa) was carried out twice, followed by flushing with carbon monoxide (5.0 MPa) twice. Finally, carbon monoxide was filled (2.5 MPa). By an electric furnace, the autoclave was heated to 160°C, followed by stirring for 7 hours (300 rps). After cooling to room temperature, carbon monoxide gas remaining in the autoclave was removed. The content was poured into water and ethyl acetate, and insolubles were filtered off by celite. Then, the filtrate was subjected to liquid separation, and the aqueous layer was washed twice with ethyl acetate. The aqueous layer was acidified with hydrochloric acid (pH=1) and then extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with a saturated sodium chloride aqueous solution and dried over sodium sulfate, and then, the solvent was distilled off under reduced pressure to obtain 3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoic acid (50.1 g). Further, the obtained solid was washed with 150 mL of hexane and then collected by filtration and dried under reduced pressure to obtain 3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoic acid (48.1 g) as white solid.

¹H-NMR 300MHz (CDCl₃ δ ppm):2.63 (3H, s), 3.31 (3H, s), 3.50 (3H, s), 3.82-3.85 (2H, m), 4.22-4.25 (2H, m), 7.92 (2H, s).

(4) 3-(2-Methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoic acid (100 g) and toluene (300 mL) were mixed, and thionyl chloride (47.5 g) and DMF (2.5 g) were added, followed by heating and stirring at 100°C for 2 hours. After completion of the reaction, 180 mL of toluene was distilled off under reduced pressure to obtain a solution of 3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl chloride.

(5) To 1-ethyl-5-hydroxypyrazole (42.8 g), toluene (150 mL) and triethylamine (38.6 g) were added to obtain a uniform solution, and while maintaining the solution at a temperature of at most 30°C, the acid chloride solution obtained in the above (4) was dropwise added. The interior of the container was further washed with toluene (20 mL), and the remaining acid chloride solution was dropwise added to the reaction solution. After stirring at room temperature for 1 hour, stirring was further carried out at 80°C for 0.5 hour. The reaction solution was cooled to room temperature and then poured into water (150 mL) for liquid separation. The aqueous layer after the liquid separation was extracted once with toluene (200 mL) and washed with a small amount of a saturated sodium chloride aqueous solution. Then, the organic layer was put together and dried over magnesium sulfate. Magnesium sulfate was filtered off, followed by washing with toluene (50 mL) to obtain a toluene solution of 1-ethyl-1H-pyrazol-5-yl 3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoate.

From the toluene solution, a very small amount was sampled, and toluene was distilled off from the solution, and its ¹H-NMR spectrum was measured to confirm its formation.

¹H-NMR 400 MHz (CDCl₃ δ ppm):1.46(3H, t, J=7.6Hz), 2.64(3H, s), 3.31(3H, s), 3.48(3H, s), 3.81(2H, t, J=4.4Hz), 4.16(2H, q, J=7.6Hz), 4.24(2H, t, J=4.4Hz), 6.30(1H, d, J=2.0Hz), 7.53(1H, d, J=2.0Hz), 7.95(1H, d, J=8.4Hz), 7.97(1H, d, J=8.4Hz).

(6) The toluene solution obtained in (5) was transferred to a container equipped with an azeotropic dehydration apparatus, and a part of toluene (about 100 mL) was distilled off together with included water. The solution was cooled to 80°C, and then DMF (40 mL) and powdery potassium carbonate (33.6 g) were added. With vigorous stirring, heating and refluxing were carried out, and toluene (about 100 mL) was distilled off by azeotropic dehydration. The azeotropic dehydration was carried out for 3 hours, and then a part of the solvent was distilled off under reduced pressure to obtain a toluene solution containing a potassium salt of (5-hydroxy-1-ethylpyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone.

(7) Chloroformic acid 1-chloroethyl ester (250 g) was dissolved in diethyl ether (1 L), and under cooling with ice, methanol (59 g) and triethylamine (195 g) were sequentially dropwise added. After completion of the dropwise addition, stirring was carried out at room temperature for 1 hour. Into the system, water (250 mL) was added for liquid separation, and the organic layer was washed

with dilute hydrochloric acid. The residue obtained by distilling the solvent off, was subjected to distillation under reduced pressure to obtain 1-chloroethyl methyl carbonate (217.6 g, b.p. 85-90°C/0.085-0.093 MPa).

¹H-NMR 400 MHz (CDCl₃ δ ppm): 1.79(3H, d, J=4.4Hz), 3.82(3H, s), 6.39(1H, q, J=6.0Hz).

(8) The toluene solution obtained in (6) was cooled to 90°C, and tetra-n-butylammonium bromide (5.6 g) was added, and 1-chloroethyl methyl carbonate (62.5 g) was slowly dropwise added. After completion of the dropwise addition, the reaction solution was stirred at 100°C for 3 hours, and then cooled to 50°C. Hexane (150 mL) was added thereto, followed by stirring for 30 minutes. Further, water (100 mL) and 3N hydrochloric acid (100 mL) were sequentially added, followed by stirring at room temperature for 30 minutes. Precipitated crystals were collected by filtration, washed with water and further washed with a mixed liquid (300 mL) of hexane:toluene=1:2, to obtain the dried desired product (120.9 g) as slightly brown solid.

PREPARATION EXAMPLE 4

Preparation of 1-(1-ethyl-4-(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl methyl carbonate

(1) In methanol (20 mL), 5-hydroxy-1-ethylpyrazol-4-yl 3-(2-methoxyethoxy-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl) ketone (1 g) and potassium hydroxide (180 mg) were mixed, followed by heating and refluxing for 1 hour. The obtained solution was cooled to room temperature, and then the solvent was distilled off under reduced pressure to obtain a potassium salt of (1-ethyl-5-hydroxypyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone (1 g) as slightly brown oil.

¹H-NMR 400 MHz (CD₃OD δ ppm): 1.21(3H, t, J=7.2Hz), 2.27(3H, s), 3.27(3H, s), 3.42(3H, s), 3.76(4H, m), 4.19(2H, m), 7.15(1H, d, J=7.6Hz), 7.75(1H, d, J=7.6Hz).

(2) The potassium salt of (5-hydroxy-1-ethylpyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone (1 g) obtained in (1) is dissolved in 2-butanone (10 mL), and tetrabutylammonium bromide (15 mg) is added. Thereafter, the reaction is carried out in the same manner as in Preparation Example 1 to obtain the desired product.

PREPARATION EXAMPLE 5

Preparation of 1-(1-ethyl-4-(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl methyl carbonate

(1) A sodium salt of (1-ethyl-5-hydroxypyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone (1 g) was obtained by carrying out the reaction in the same manner as in Preparation Example 4 except that potassium hydroxide in the above Preparation Example 4 was changed to sodium hydroxide.

¹H-NMR 400 MHz (CD₃OD δ ppm): 1.20(3H, t, J=7.2Hz), 2.27(3H, s), 3.26(3H, s), 3.42(3H, s), 3.74(2H, q, J=7.2Hz), 3.77(2H, m), 4.18(2H, m), 7.16(1H, d, J=8.4Hz), 7.74(1H, d, J=8.4Hz).

(2) The sodium salt (300 mg) of (1-ethyl-5-hydroxypyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone (1 g) obtained in (1) is reacted in the same manner as in the above Preparation Example 4(2) to obtain the desired product.

PREPARATION EXAMPLE 6

Preparation of 1-(1-ethyl-4-(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl methyl carbonate

(1) 3-(2-Methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoic acid (500 mg) was dissolved in chloroform (20 mL), and oxalyl chloride (500 mg) and a catalytic amount of DMF were added, followed by stirring at room temperature for 3 hours. Under reduced pressure, the solvent and an excess reagent were distilled off to obtain 3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl chloride (520 mg) as an oily product.

¹H-NMR 400 MHz (CDCl₃ δ ppm): 2.50(3H, s), 3.26(3H, s), 3.44(3H, s), 3.77(2H, m),

WO 2009/142318 28 PCT/JP2009/059489
4.18(2H, m), 7.92,(1H, d, J=8.8Hz), 7.96(1H, d, J=8.8Hz).

(2) A toluene solution of 3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl chloride obtained in the above (1) is prepared and reacted in the same manner as in the above Preparation Example 3 (5) et. seq to obtain the desired product.

5 Now, typical examples of the compounds of the present invention are shown in Tables 1 to 8, and their ¹H-NMR spectrum data are shown in Table 9. These compounds can be prepared in accordance with the above Preparation Examples or the above-mentioned various processes. Here, in Tables 1 to 9, No. represents the Compound No. Further, in Tables, Me represents a methyl group, Et an ethyl group, n-Pr a n-propyl group, and i-Pr an isopropyl group. Further, the left
10 side of -A- is bonded to the pyrazole side, and the right side of -A- is bonded to the carbonate side.

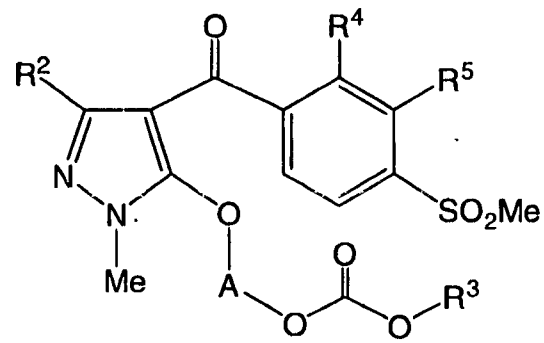


TABLE 1 (R¹=Me, R⁶=SO₂Me)

No.	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	-A-
1-1	H	Me	Me	CH ₂ OEt	-CH(Me)-
1-2	H	Me	Me	C(O)OMe	-CH(Me)-
1-3	H	Me	Me	CH ₂ OMe	-CH(Me)-
1-4	H	Et	Me	CH ₂ OEt	-CH(Me)-
1-5	H	Et	Me	OCH ₂ CH ₂ OCH(Me) ₂	-CH(Me)-
1-6	Me	Me	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe	-CH(Me)-

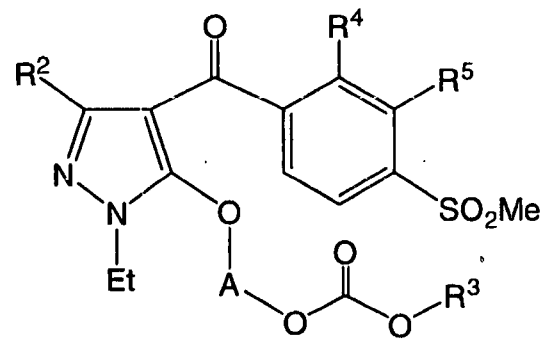


TABLE 2 (R¹=Et, R⁶=SO₂Me)

No.	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	-A-
2-1	H	Me	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe	-CH(Me)-
2-2	H	Et	Me	C(O)OMe	-CH(Me)-
2-3	Me	Et	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe	-CH(Me)-

TABLE 3 (R¹=n-Pr, R⁶=SO₂Me)

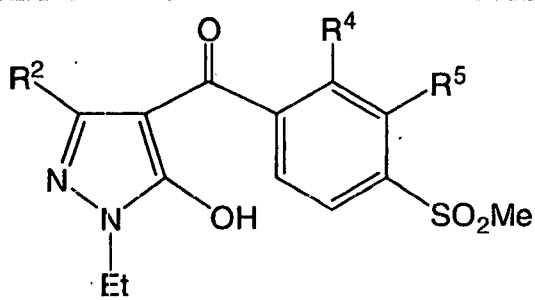
No.	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	-A-
3-1	H	Et	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe	-CH(Me)-

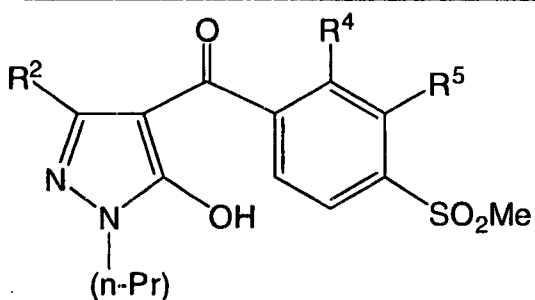
TABLE 4 (R¹=i-Pr, R⁶=SO₂Me)

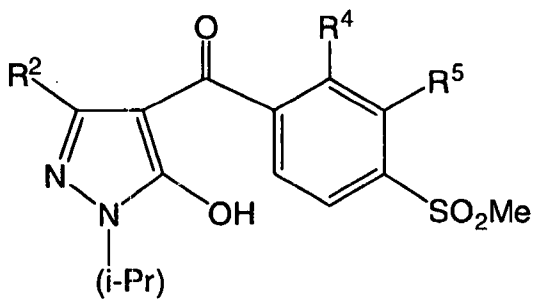
No.	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	-A-
4-1	H	Me	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe	-CH(Me)-

TABLE 5 (R¹=Me, R⁶=SO₂Me)

No.	R ²	R ⁴	R ⁵
5-1	H	Me	OCH ₂ CH ₂ OCH(Me) ₂
5-2	Me	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe
5-3	Et	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe

			
TABLE 6 (R ¹ =Et, R ⁶ =SO ₂ Me)			
No.	R ²	R ⁴	R ⁵
6-1	Me	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe

			
TABLE 7 (R ¹ =n-Pr, R ⁶ =SO ₂ Me)			
No.	R ²	R ⁴	R ⁵
7-1	H	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe

			
TABLE 8 (R ¹ =i-Pr, R ⁶ =SO ₂ Me)			
No.	R ²	R ⁴	R ⁵
8-1	H	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe
8-2	Me	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe

45

No.	¹ H-NMR δ ppm (Measuring instrument: JEOL-GSX(400MHz)(Solvent: CDCl ₃ unless otherwise specified, and the case where deuterated acetone was used, is identified as "in Acetone-d6")
1-1	1.25(3H, t, J=7.0Hz), 1.76(3H, d, J=5.2Hz), 2.42(3H, s), 3.24(3H, s), 3.68(1H, q, J=7.0Hz), 3.69(3H, s), 3.72(3H, s), 4.99(2H, br s), 6.74(1H, q, J=5.2Hz), 7.26(1H, s), 7.42(1H, d, J=8.0Hz), 8.04(1H, d, J=8.0Hz).
1-2	1.77(3H, d, J=5.2Hz), 2.32(3H, s), 3.18(3H, s), 3.69(3H, s), 3.71(3H, s), 3.98(3H, s), 6.73(1H, q, J=5.2Hz), 7.27(1H, s), 7.52(1H, d, J=8.0Hz), 7.94(1H, d, J=8.0Hz).
1-3	1.77(3H, d, J=5.2Hz), 2.41(3H, s), 3.21(3H, s), 3.49(3H, s), 3.69(3H, s), 3.71(3H, s), 4.95(2H, br s), 6.74(1H, q, J=5.2Hz), 7.25(1H, s), 7.42(1H, d, J=8.4Hz), 8.04(1H, d, J=8.4Hz).
1-4	1.24(6H, m), 1.76(3H, d, J=5.6Hz), 2.42(3H, s), 2.23(3H, s), 3.68(2H, q, J=6.8Hz), 3.69(3H, s), 4.11(2H, q, J=7.2Hz), 4.99(2H, br s), 6.73(1H, q, J=5.6Hz), 7.26(1H, s), 7.42(1H, d, J=8.0Hz), 8.04(1H, d, J=8.0Hz).
1-5	1.19(6H, d, J=6.0Hz), 1.24(3H, t, J=7.2Hz), 1.76(3H, d, J=5.2Hz), 2.35(3H, s), 3.29(3H, s), 3.68(1H, m), 3.69(3H, s), 3.81(2H, m), 4.11(2H, q, J=7.2Hz), 4.21(2H, m), 6.70(1H, q, J=5.2Hz), 7.23(1H, d, J=8.0Hz), 7.28(1H, s), 7.87(1H, d, J=8.0Hz).
1-6	1.44(3H, d, J=6.4Hz), 1.93(3H, s), 2.32(3H, s), 3.27(3H, s), 3.45(3H, s), 3.62(3H, s), 3.71(3H, s), 3.79(2H, t, J=4.8Hz), 4.22(2H, t, J=4.8Hz), 6.21(1H, q, J=6.4Hz), 7.20(1H, d, J=8.0Hz), 7.88(1H, d, J=8.0Hz).
2-1	1.40(3H, t, J=7.2Hz), 1.77(3H, d, J=5.2Hz), 2.35(3H, s), 2.94(3H, s), 3.46(3H, s), 3.71(3H, s), 3.80(2H, t, J=4.4Hz), 4.05(2H, m), 4.24(2H, t, J=4.4Hz), 6.78(1H, q, J=5.2Hz), 7.26(1H, d, J=7.6Hz), 7.28(1H, s), 7.88(1H, d, J=7.6Hz).
2-2	1.23(3H, t, J=7.0Hz), 1.40(3H, t, J=7.4Hz), 1.76(3H, d, J=5.6Hz), 2.33(3H, s), 3.18(3H, s), 3.97(3H, s), 4.0-4.1(4H, m), 6.79(1H, q, J=5.6Hz), 7.27(1H, s), 7.52(1H, d, J=8.0Hz), 7.94(1H, d, J=8.0Hz).
2-3	1.18(3H, t, J=7.2 Hz), 1.35(3H, t, J=7.2 Hz), 1.96(3H, d, J=5.2 Hz), 2.33(3H, s), 2.79(3H, s), 3.35(3H, s), 3.42(3H, s), 3.80(2H, t, J=4.4 Hz), 3.96(2H, q, J=7.2 Hz), 4.10(2H, m), 4.25(2H, t, J=4.4 Hz), 6.20(1H, q, J=5.2 Hz), 7.30(1H, d, J=7.6 Hz), 7.85(1H, d, J=7.6 Hz)

No.	¹ H-NMR δ ppm (Measuring instrument: JEOL-GSX(400MHz)(Solvent: CDCl ₃ unless otherwise specified)
3-1	0.87(3H, t, J=7.2Hz), 1.19(3H, t, J=7.2Hz), 1.27(2H, m), 1.70(3H, d, J=5.2Hz), 2.33(3H, s), 3.32(3H, s), 3.41(3H, s), 3.80(2H, t, J=7.2Hz), 4.04(2H, q, J=7.2Hz), 6.77(1H, q, J=5.2Hz), 7.32(1H, d, J=8Hz), 7.38(1H, s), 7.83(1H, d, J=8Hz).
4-1	1.40(3H, d, J=6.4Hz), 1.42(3H, d, J=6.4Hz), 1.77(3H, d, J=5.2Hz), 2.35(3H, s), 3.29(3H, s), 3.46(3H, s), 3.70(3H, s), 3.80(2H, t, J=4.4Hz), 4.24(2H, t, J=4.4Hz), 4.65(1H, m), 6.76(1H, q, J=5.2Hz), 7.26(1H, d, J=8.4Hz), 7.28(1H, s), 7.88(1H, d, J=8.4Hz).
5-1	1.17(6H, d, J=6.0Hz), 2.38(3H, s), 3.33(3H, s), 3.67(3H, s), 3.69(1H, m), 3.84(2H, m), 3.23(2H, m), 7.44(1H, d, J=8.4Hz), 7.81(1H, s), 7.85(1H, d, J=8.4Hz). in Acetone-d ₆
5-2	1.61(3H, s), 2.26(3H, s), 3.25(3H, s), 3.42(3H, s), 3.58(3H, s), 3.78(2H, t, J=4.4Hz), 4.19(2H, t, J=4.4Hz), 7.11(1H, d, J=8.0Hz), 7.87(1H, d, J=8.0Hz), 10.01(1H, bs).
5-3	0.85(3H, t, J=7.2Hz), 1.99(2H, q, J=7.2Hz), 2.30(3H, s), 3.28(3H, s), 3.45(3H, s), 3.63(3H, s), 3.79(2H, t, J=4.4Hz), 4.22(2H, t, J=4.4Hz), 7.16(1H, d, J=8.0Hz), 7.90(1H, d, J=8.0Hz).
6-1	1.35(3H, t, J=7.2Hz), 1.66(3H, s), 2.30(3H, s), 3.20(3H, s), 3.41(3H, s), 3.79(2H, t, J=4.4Hz), 3.97(2H, q, J=7.2Hz), 4.26(2H, t, J=4.4Hz), 7.30(1H, d, J=8.0Hz), 7.86(1H, d, J=8.0). in Acetone-d ₆
7-1	0.92(3H, t, J=7.2Hz), 1.56(3H, s), 1.84(2H, q, J=7.2Hz), 2.38(3H, s), 3.30(3H, s), 3.41(3H, s), 3.80(2H, t, J=4.4Hz), 3.97(2H, t, J=7.2Hz), 4.19(2H, t, J=4.4Hz), 7.40(1H, s), 7.46(1H, d, J=7.2Hz), 7.86(1H, d, J=7.2Hz). in Acetone-d ₆
8-1	1.48(6H, d, J=7.2Hz), 2.40(3H, s), 3.30(3H, s), 3.46(3H, s), 3.80(2H, t, J=4.4Hz), 4.24(2H, t, J=4.4Hz), 4.57(1H, m), 7.34(1H, s), 7.36(1H, d, J=8.0Hz), 7.91(1H, d, J=8.0Hz).
8-2	1.46(6H, d, J=7.2Hz), 1.67(3H, s), 2.32(3H, s), 3.29(3H, s), 3.46(3H, s), 3.79(2H, t, J=4.4Hz), 4.23(2H, t, J=4.4Hz), 4.54(1H, m), 7.16(1H, d, J=8.0Hz), 7.91(1H, d, J=8.0Hz).

Now, Test Examples will be described.

TEST EXAMPLE 1

Upland field soil was put into a 1/170,000 hectare pot, and seeds of various plants were sown.

5 When the respective plants reached predetermined leaf stage ((1) barnyardgrass (Echinochloa crus-galli L.): 1.2 to 3.0 leaf stage, (2) crabgrass (Digitaria sanguinalis L.): 1.0 to 3.0 leaf stage, (3) green foxtail (Setaria viridis L.): 1.5 to 3.0 leaf stage, (4) redroot pigweed (Amaranthus retroflexus L.): cotyledon stage to 1.5 leaf stage, (5) prickly sida (Sida spinosa L.): cotyledon stage to 2.0 leaf stage, (6) velvetleaf (Abutilon theophrasti MEDIC.): cotyledon stage to 1.3 leaf stage, (7) rice (Oryza sativa L.): 1.2 to 2.5 leaf stage, (8) corn (Zea mays L.): 2.0 to 3.3 leaf stage, (9) soybean (Glycine max Merr.): primary leaf stage to 0.3 leaf stage) and wheat (Triticum spp.): 2.0 to 3.0 leaf stage, wettable

10 powders or emulsifiable concentrates of the compounds of the present invention prepared in accordance with a conventional preparation method, were weighed so that the active ingredients became the prescribed amounts, and diluted with water in an amount corresponding to 500 liter per

15 1 hectare (containing 0.1 vol% of an agricultural spreader ("KUSARINOH", manufactured by NIHON NOHYAKU CO., LTD.)). The spray solutions thus prepared were applied for foliar treatment by a small sprayer.

47

On the 20th to 22nd day after application, the state of growth of the respective plants was visually observed, and the herbicidal effect was evaluated by a growth inhibition rate (%) of 0 (equivalent to the non-treated area) to 100% (complete kill). The results are shown in Table 10.

TABLE 10

Compound No.	Amount of active ingredient (g/ha)	Growth inhibition rate (%)										Date of observation
		Barnyardgrass	Crabgrass	Green foxtail	Redroot pigweed	Prickly sida	Velvetleaf	Rice	Corn	Soybean	Wheat	
1-1	7	95	90	60	60	-	50	20	-	70	0	21
1-2	7	100	90	100	95	-	80	70	0	95	0	21
1-3	7	90	95	80	80	-	75	60	-	70	0	21
1-4	7	95	95	75	80	-	80	-	0	80	0	21
1-5	7	95	90	80	80	0	80	20	10	-	0	21
1-6	7	90	90	95	90	70	98	70	0	80	0	20
2-1	7	95	100	100	90	60	100	70	0	95	0	20
2-2	7	98	80	80	98	70	95	50	0	-	0	22
3-1	7	70	70	30	80	0	60	0	0	-	0	22
4-1	7	90	90	95	85	60	100	80	0	95	0	20
5-1	7	30	50	50	60	40	10	0	0	-	0	22
5-2	7	90	90	100	90	40	70	50	0	70	-	21
5-3	7	90	90	90	95	30	80	50	0	0	-	21
6-1	7	10	50	60	60	0	50	20	0	-	0	22
7-1	7	60	70	70	70	20	75	10	0	60	0	22
8-1	7	60	95	90	90	30	80	10	0	40	0	21
8-2	7	20	40	50	60	20	60	0	0	10	0	21

5

TEST EXAMPLE 2

Upland field soil was put into a 1/170,000 hectare pot, and seeds of various plants (barnyardgrass (Echinochloa crus-galli L.), crabgrass (Digitaria sanguinalis L.), green foxtail (Setaria viridis L.), redroot pigweed (Amaranthus retroflexus L.), prickly sida (Sida spinosa L.), velvetleaf (Abutilon theophrasti MEDIC.), rice (Oryza sativa L.), corn (Zea mays L.), soybean (Glycine max Merr.)) and wheat (Triticum spp.) were sown. On the day after sowing, wettable powders or emulsifiable concentrates of the compounds of the present invention prepared in accordance with a conventional preparation method, were weighed so that the active ingredients became the prescribed amounts, and diluted with water in an amount corresponding to 500 liter per 1 hectare, followed by soil application with a small sprayer.

10

15

On the 21st to 22nd day after the application, the state of growth of the respective plants was visually observed, and the herbicidal effect was evaluated by a growth inhibition rate (%) of from 0 (equivalent to the non-treated area) to 100% (complete kill). The results are shown in Table 11.

Compound No.	Amount of active ingredient (g/ha)	Growth inhibition rate (%)										Date of observation
		Barnyardgrass	Crabgrass	Green foxtail	Redroot pigweed	Prickly sida	Velvetleaf	Rice	Corn	Soybean	Wheat	
1-1	250	100	100	98	90	90	98	95	10	20	20	21
1-2	250	100	100	100	100	98	100	100	0	70	20	21
1-3	250	98	98	98	98	95	100	98	20	60	10	21
1-4	250	98	80	80	98	90	100	60	0	40	0	21
1-5	250	100	95	100	100	90	100	80	10	10	0	21
1-6	250	100	100	70	100	99	100	98	0	0	5	21
2-1	250	95	100	100	100	90	100	98	0	0	0	21
3-1	250	60	80	60	40	80	80	20	0	0	10	21
4-1	250	100	100	100	100	95	100	98	0	0	10	21
5-1	250	98	98	95	100	98	100	98	10	0	20	21
5-2	250	10	100	60	90	0	70	10	0	20	0	21
5-3	250	50	95	60	100	20	30	20	20	0	0	21
6-1	250	100	100	98	100	80	80	100	0	60	20	21
7-1	250	98	100	90	100	80	95	98	0	20	40	21
8-1	250	100	100	100	100	40	100	80	0	0	0	21
8-2	250	100	100	100	100	60	70	100	60	-	20	22

TEST EXAMPLE 3

5 Paddy field soil was put into a 1/1,000,000 hectare pot, and seeds of barnyardgrass (*Echinochloa oryzicola* vasing.) and Japanese bulrush (*Scirpus juncoides*) were sown and lightly covered with soil. Then, pot was left to stand in a greenhouse in a state irrigated to a water depth of from 0.5 to 1 cm, and next day or two days later, tubers of Japanese ribbon waparo (*Sagittaria pygmaea*) were planted. Then, the irrigated water depth was maintained to be from 3 to 4 cm, and when barnyardgrass and Japanese bulrush reached 0.5 leaf stage, and Japanese ribbon waparo reached primary leaf stage, a water diluted solution of a wettable powder or an emulsifiable concentrate of the compound of the present invention prepared in accordance with a conventional preparation method, was uniformly dropwise applied by a pipette so that the amount of active ingredients would be a prescribed amount. Further, paddy field soil was put into a 1/1,000,000 pot, followed by soil puddling to an irrigated water depth of from 3 to 4 cm. Next day, rice (*Oryza sativa* L.) (var.: Nihonbare) of two leaf stage was transplanted in a transplantation depth of 3 cm. On the 15 4th day after transplantation, the compound of the present invention was applied in the same manner as described above.

On the 13th to 17th day after application, the state of growth of barnyardgrass, Japanese bulrush and Japanese ribbon waparo was visually observed, and on the 20th to 23rd day after application, the state of growth of rice was visually observed, and the herbicidal effect was evaluated 20

49

WO 2009/142318 35 PCT/JP2009/059489
by a growth inhibition rate (%) of 0 (equivalent to the non-treated area) to 100% (complete kill). The results are shown in Table 12.

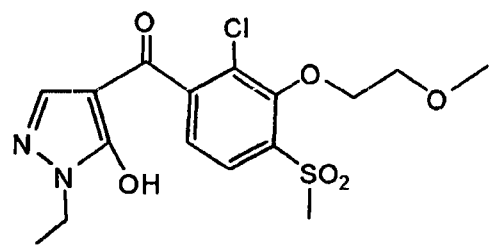
TABLE 12

Compound No.	Amount of active ingredient (g/ha)	Growth inhibition rate (%)			
		barnyardgrass	Japanese bulrush	Japanese ribbon waparo	Rice
1-1	63	100	70	90	10
1-2	63	100	70	95	40
1-3	63	100	70	70	40
1-4	63	100	60	70	20
1-5	63	100	20	90	30
1-6	63	100	70	60	30
2-1	63	100	80	80	20
2-2	63	100	80	90	80
3-1	63	100	90	95	30
4-1	63	100	98	70	40
5-1	63	60	20	95	30
5-2	63	80	70	80	20
5-3	63	60	50	50	20
6-1	63	60	80	60	40
7-1	63	30	70	90	20
8-1	63	95	95	95	60
8-2	63	40	70	-	10

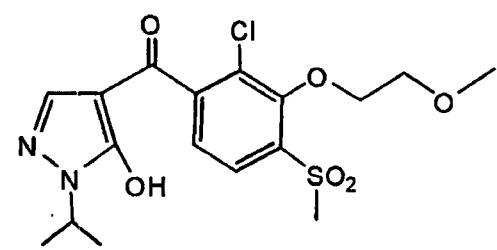
TEST EXAMPLE 4

Upland field soil is put into a 1/1,000,000 hectare pot, and seeds of various plants are sown. When the respective plants reach predetermined leaf stage ((1) velvetleaf (Abutilon theophrasti MEDIC.), (2) guineagrass (Panicum maximum Jacq.), (3) green foxtail (Setaria viridis L.), and (4) corn (Zea mays L.), a wettable powder of compound No. 2-1 of the above-mentioned present invention, an emulsifiable concentrate of the following Reference Compound 1 and a wettable powder of the following Reference Compound 2, prepared in accordance with a conventional preparation method, are weighed so that the active ingredients become the prescribed amounts 3.5 to 15 g/ha, and diluted with water in an amount corresponding to 300 liter per 1 hectare (containing 0.5 vol% of an agricultural spreader (MSO concentrate, manufactured by Cognis Corporation). The spray solutions thus prepared are applied for foliar treatment by a small sprayer.

On the 14th to 28th day after application, the state of growth of the respective plants is visually observed, and the herbicidal effect is evaluated by a growth inhibition rate (%) of 0 (equivalent to the non-treated area) to 100% (complete kill). Compound No. 2-1 of the present invention shows superior herbicidal effects and excellent safety to crop plants as compared to the following Reference Compounds.



(Compound No. 1 disclosed at page 18 of EP0352543A1)
Reference Compound 2:



(Compound No. 20 disclosed at page 21 of EP0352543A1)
TEST EXAMPLE 5

Upland field soil was put into a 1/1,000,000 hectare pot, and seeds of various plants were sown. When the respective plants reached predetermined leaf stage ((1) velvetleaf (Abutilon theophrasti MEDIC.): 3.0 to 3.5 leaf stage, (2) giant foxtail (Setaria faberi Herrm.): 4.0 to 4.5 leaf stage, (3) green foxtail (Setaria viridis L.): 5.0 to 5.5 leaf stage, and (4) corn (Zea mays L.): 4.0 to 4.3 leaf stage, a wettable powder of compound No. 2-1 of the above-mentioned present invention, a wettable powder of the above-mentioned Reference Compound 1 and a wettable powder of the above-mentioned Reference Compound 2, prepared in accordance with a conventional preparation method, were weighed so that the active ingredients became the prescribed amounts, and diluted with water in an amount corresponding to 300 liter per 1 hectare (containing 0.5 vol% of an agricultural spreader (Destiny HC: WINFIELD SOLUTIONS by LLC). The spray solutions thus prepared were applied for foliar treatment by a small sprayer.

On the 7th to 20th day after application, the state of growth of the respective plants was visually observed, and the herbicidal effect was evaluated by a growth inhibition rate (%) of 0 (equivalent to the non-treated area) to 100% (complete kill). The results are shown in Tables 13 to 16.

TABLE 13

Compound No.	Amount of active ingredient (g / ha)	Growth inhibition rate (%) (20th day after application)
		Velvet leaf
2-1	3.5	80
Reference Compound 1	3.5	45
Reference Compound 2	3.5	50

51

TABLE 14

Compound No.	Amount of active ingredient (g / ha)	Growth inhibition rate (%) (20th day after application)
		Giant foxtail
2-1	3.5	83
Reference Compound 1	3.5	30
Reference Compound 2	3.5	0

TABLE 15

Compound No.	Amount of active ingredient (g / ha)	Growth inhibition rate (%) (18th day after application)
		Green foxtail
2-1	7	70
Reference Compound 1	7	40
Reference Compound 2	7	35

TABLE 16

Compound No.	Amount of active ingredient (g / ha)	Growth inhibition rate (%) (7th day after application)
		Corn
2-1	90	0
Reference Compound 2	90	25

5

TEST EXAMPLE 6

Soil (sterilized soil:sand=3:1) was packed (4 L) into a column (9.5 cm in diameter × 40 cm in height, application area: 0.007 m²), and tap water was dropped from above by a Peristaltic pump before application of the herbicide for the purpose of maintaining the soil moisture to be uniform. Then, 10 mL of a spray solution prepared so that each agent (Compound No. 2-1, the above Reference Compounds 1 and 2) would be at a concentration corresponding to 250 g/ha was dropwise applied by a pipette. After application, water was dropped again at a rate of 400 mL/hr for about 3 hours by means of a Peristaltic pump. After the dropping, the column was left to stand for 1 day, and then the column was vertically evenly divided and seeds of sorgo (Sorghum bicolor Moench) (var.: Lucky Sorgo) were sown in a row. On the 14th day after sowing, the state of growth of the plant was visually observed at 3 cm intervals from the application point of the agent, whereby the germination and the degree of growth were evaluated by a growth inhibition rate (%) of 0 (equivalent to the non-treated area) to 100% (complete kill) to obtain the results in Table 17.

10

15

TABLE 17

Growth inhibition rate (%) against sorgo										
Depth (cm) from the applied surface	0-3	3-6	6-9	9-12	12- 15	15- 18	18- 21	21- 24	24- 27	27- 30
Active ingredient										
Compound No. 2-1	70	19	10	5	3	3	2	1	0	0
Reference Compound No. 1	58	58	58	60	53	35	28	30	28	15
Reference Compound No. 2	48	45	47	43	58	55	61	63	35	8

From the above results, the growth inhibition rates of Reference Compounds No. 1 and No. 2 are observed in depths deeper than that of Compound No. 2-1. Thus, it is evident that with Reference Compounds No. 1 and No. 2, the active ingredient moved to deeper depths. Whereas, Compound No. 2-1 stayed at a shallow portion of soil (in a layer of from 0 to 9 cm). From such results, Compound No. 2-1 is considered to be an excellent compound which is scarcely moved downward from the applied portion by e.g. raining or water spraying and whereby the possibility influential over the environment such as contamination of underground water is extremely low as compared with Reference Compounds No. 1 and No. 2.

Now, Formulation Examples of the present invention will be described.

FORMULATION EXAMPLE 1

(1) The compound of the present invention

75 parts by weight

(2) Geropon T-77 (tradename, manufactured by Rhone-Poulenc)

14.5 parts by weight

(3) NaCl

10 parts by weight

(4) Dextrin

0.5 part by weight

The above components are placed in a high-speed mixing granulator, admixed with 20 wt% of water, granulated, and dried to obtain water-dispersible granules.

FORMULATION EXAMPLE 2

(1) Kaolin

78 parts by weight

(2) Laveline FAN (tradename, manufactured by DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.)

2 parts by weight

(3) Sorpol 5039 (tradename, manufactured by TOHO Chemical Industry Co., Ltd.)

5 parts by weight

(4) Carplex (tradename, manufactured by DSL Japan Co., Ltd.)

15 parts by weight

The mixture of the above components (1) to (4) and the compound of the present invention are mixed in a weight ratio of 9:1 to obtain a wettable powder.

FORMULATION EXAMPLE 3

(1) Hi-Filler No. 10 (tradename, manufactured by Matsumura Sangyo Co., Ltd.)

33 parts by weight

- (2) Sorpol 5050 (tradename, manufactured by TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) 3 parts by weight
- (3) Sorpol 5073 (tradename, manufactured by TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) 4 parts by weight
- 5 (4) The compound of the present invention

60 parts by weight

The above compounds (1) to (4) are mixed to obtain a wettable powder.

FORMULATION EXAMPLE 4

- (1) The compound of the present invention

- 10 (2) Bentonite 4 parts by weight
- (3) Calcium carbonate 30 parts by weight
- (4) Toxanon GR-31A (tradename, manufactured by Sanyo Chemical Industries Co., Ltd.) 61.5 parts by weight

- 15 (5) Calcium lignin sulfonate 3 parts by weight
- 1.5 parts by weight

Pulverized component (1) and components (2) and (3) are preliminarily mixed, and then components (4) and (5) and water are mixed thereto. The mixture is extruded and granulated, followed by drying and sieving to obtain granules.

FORMULATION EXAMPLE 5

- 20 (1) The compound of the present invention

30 parts by weight

- (2) Zieclite (tradename, manufactured by Zieclite Co., Ltd.) 60 parts by weight
- 25 (3) New Kalgen WG-1 (tradename, manufactured by TAKEMOTO OIL & FAT CO., LTD.) 5 parts by weight
- (4) New Kalgen FS-7 (tradename, manufactured by TAKEMOTO OIL & FAT CO., LTD.) 5 parts by weight

- 30 Components (1), (2) and (3) are mixed and passed through a pulverizer, and then component (4) is added thereto. The mixture is kneaded and then extruded and granulated, followed by drying and sieving to obtain water dispersible granules.

FORMULATION EXAMPLE 6

- (1) The compound of the present invention

28 parts by weight

- 35 (2) Soprophor FL (tradename, manufactured by Rhone-Poulenc) 2 parts by weight
- (3) Sorpol 335 (tradename, manufactured by TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) 1 part by weight
- (4) IP solvent 1620 (tradename, manufactured by Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.) 32 parts by weight
- 40 (5) Ethylene glycol 6 parts by weight
- (6) Water 31 parts by weight

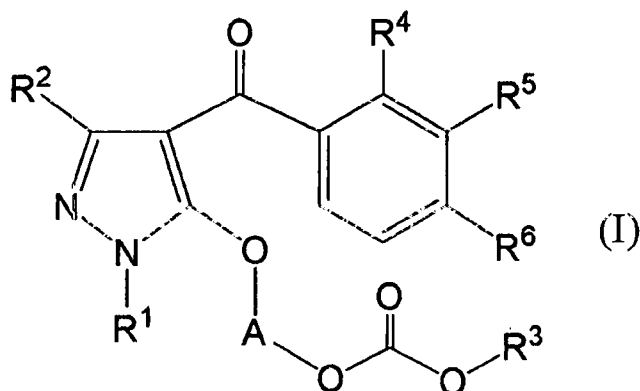
The above components (1) to (6) are mixed and pulverized by a wet-grinding machine (Dyno-mill) to obtain a water-based suspension concentrate.

45

The entire disclosures of Japanese Patent Application No. 2008-132190 filed on May 20, 2008 and Japanese Patent Application No. 2009-003467 filed on January 9, 2009 including specifications, claims and summaries are incorporated herein by reference in their entireties.

CLAIMS

1. A pyrazole compound represented by the formula (I) or its salt:

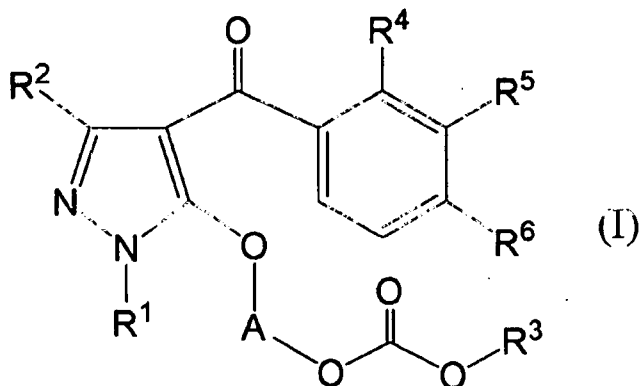


wherein R¹ is alkyl, R² is a hydrogen atom or alkyl, R³ is alkyl, R⁴ is alkyl, R⁵ is alkyl substituted by one alkoxy, alkoxy substituted by one alkoxy, or alkoxycarbonyl, R⁶ is alkylsulfonyl, A is alkylene substituted by at least one alkyl.

2. The pyrazole compound or its salt according to Claim 1, wherein the pyrazole compound represented by the formula (I) is 1-(4-(3-(ethoxymethyl)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1-methyl-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl methyl carbonate, methyl 3-(5-(1-(methoxycarbonyloxy)ethoxy)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonyl)-2-methyl-6-(methylsulfonyl)benzoate, 1-(4-(3-(methoxymethyl)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1-methyl-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl ethyl carbonate, ethyl 1-(4-(3-(2-isopropoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1-methyl-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl carbonate, 1-(4-(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl methyl carbonate, 1-(1-ethyl-4-(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl methyl carbonate, methyl 3-(5-(1-(ethoxycarbonyloxy)ethoxy)-1-ethyl-1H-pyrazol-4-carbonyl)-2-methyl-6-(methylsulfonyl)benzoate, ethyl 1-(1-ethyl-4-(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-3-methyl-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl carbonate, ethyl 1-(1-n-propyl-4-(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl carbonate, or 1-(1-isopropyl-4-(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl methyl carbonate.

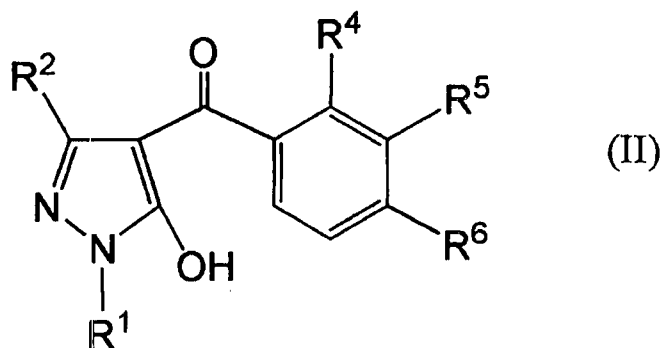
3. The pyrazole compound or its salt according to Claim 1, wherein the pyrazole compound represented by the formula (I) is 1-(1-ethyl-4-(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl methyl carbonate.

4. A process for producing a pyrazole compound represented by the formula (I) or its salt:

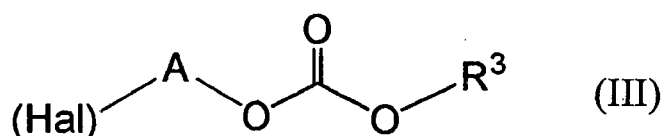


wherein R¹ is alkyl, R² is a hydrogen atom or alkyl, R³ is alkyl, R⁴ is alkyl, R⁵ is alkyl substituted by

one alkoxy, alkoxy substituted by one alkoxy, or alkoxycarbonyl, R⁶ is alkylsulfonyl, A is alkylene substituted by at least one alkyl, which comprises reacting a pyrazole compound represented by the formula (II) or its salt:

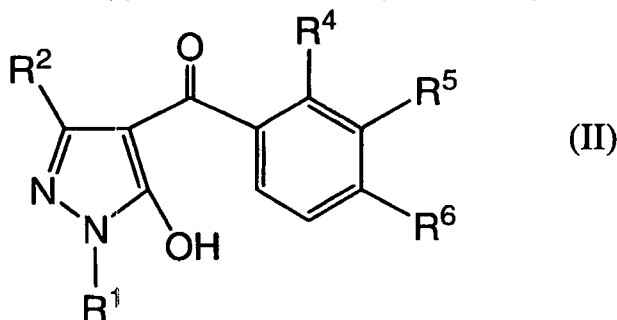


- 5 wherein R¹, R², R⁴, R⁵ and R⁶ are as defined above, with a compound represented by the formula (III):



wherein Hal is halogen, and R³ and A are as defined above.

5. A pyrazole compound represented by the formula (II) or its salt:



10

wherein R¹ is alkyl, R² is a hydrogen atom or alkyl, R⁴ is alkyl, R⁵ is alkyl substituted by one alkoxy, alkoxy substituted by one alkoxy, or alkoxycarbonyl, and R⁶ is alkylsulfonyl.

6. The pyrazole compound or its salt according to Claim 5, wherein the pyrazole compound represented by the formula (II) is (5-hydroxy-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)(3-(2-isopropylethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone, (5-hydroxy-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone, (5-hydroxy-1-methyl-3-ethyl-1H-pyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone, (1-ethyl-5-hydroxy-3-methyl-1H-pyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone, (5-hydroxy-1-n-propyl-1H-pyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone, (5-hydroxy-1-isopropyl-1H-pyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone, or (5-hydroxy-1-isopropyl-3-methyl-1H-pyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone.

7. The pyrazole compound or its salt according to Claim 5, wherein the pyrazole compound represented by the formula (II) or its salt is a metal salt of (5-hydroxy-1-ethyl-1H-pyrazol-4-yl)(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl)ketone.

25

8. A herbicide containing the pyrazole compound or its salt as defined in Claim 1, 2, 3, 5, 6 or 7 as

56

WO 2009/142318
an active ingredient.

42

PCT/JP2009/059489

9. A method for controlling undesired plants or inhibiting their growth, which comprises applying a herbicidally effective amount of the pyrazole compound or its salt as defined in Claim 1, 2, 3, 5, 6 or 7 to the undesired plants or to a place where they grow.

COMPUESTOS DE PIRAZOL, PROCESOS PARA SU PRODUCCIÓN Y HERBICIDAS QUE LOS CONTIENEN

CAMPO TÉCNICO

La presente invención está relacionada con compuestos nuevos de pirazol útiles como ingrediente activo de los herbicidas.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

Los documentos de patente 1) y 2) divulgan compuestos de pirazol. Sin embargo, los compuestos de pirazol representados mediante la siguiente fórmula (I) o (II) no se encuentran divulgados específicamente dentro de los mismos.

Documento de patente 1): EP0352543A1

Documento de patente 2): EP0282944A2

DIVULGACIÓN DE LA INVENCION

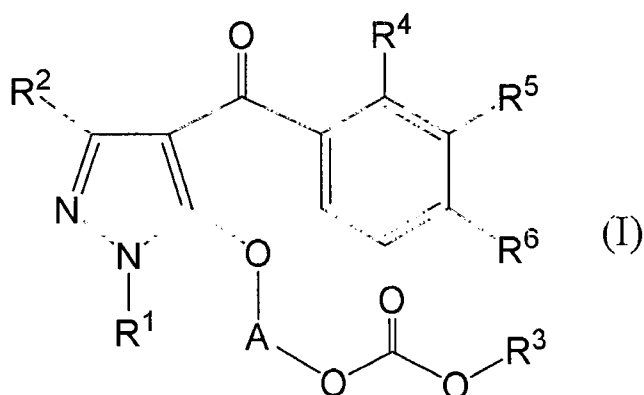
OBJETIVO A ALCANZARSE MEDIANTE LA INVENCION

Hasta ahora, se han necesitado herbicidas que tengan excelentes actividades herbicidas contra malezas y que sean seguros para los cultivos, a fin de ahorrar trabajo en la operación de control de malezas y mejorar la productividad de plantas agrícolas y hortícolas. En el desarrollo de nuevos herbicidas en el futuro, sería conveniente desarrollar compuestos que sean capaces de exhibir buena actividad herbicida mientras que puedan controlarse las dosis para mantenerse bajas. Además, sería conveniente desarrollar compuestos que no afecten el medio ambiente de manera adversa al permanecer en la tierra más de lo necesario mientras que exhiban una eficacia residual práctica, o que liberen el ingrediente activo en la tierra fuera del sitio de aplicación debido a la lluvia, etc. Además sería conveniente desarrollar compuestos que sean seguros para los animales. Sin embargo, la búsqueda de tales compuestos nuevos adecuados para dicho objetivo depende del ensayo y el error.

MEDIOS PARA LOGRAR EL OBJETIVO

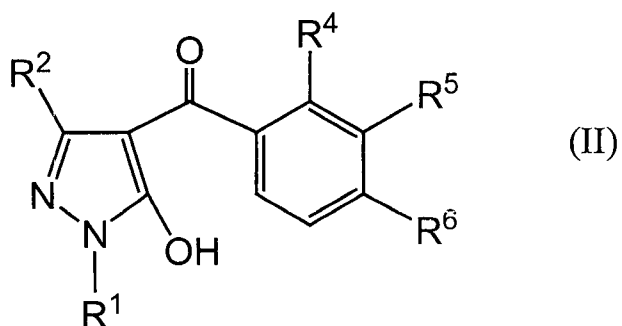
Los presentes inventores han llevado a cabo estudios exhaustivos de los compuestos de pirazol para encontrar mejores herbicidas que cumplan dicho objetivo, y como resultado, lograron la presente invención.

Concretamente, la presente invención está relacionada con un compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (I) o su sal:



en la cual R^1 es alquilo, R^2 es un átomo de hidrógeno o alquilo, R^3 es alquilo, R^4 es alquilo, R^5 es alquilo sustituido con un alcoxi, alcoxi sustituido con un alcoxi, o alcóxicarbonilo, R^6 es alquilsulfonilo, A es alquilenos sustituido con al menos un alquilo; un proceso para producirlo; un herbicida que contiene dicho compuesto como ingrediente activo y un método para controlar plantas no deseadas o inhibir su crecimiento, que comprende aplicar una cantidad eficaz como herbicida del mismo a las plantas no deseadas o al sitio donde crecen.

Además, la presente invención se relaciona con un compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (II) o su sal útil como intermediario del compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (I) o su sal, y también útil como herbicida:



en la cual R^1 es alquilo, R^2 es un átomo de hidrógeno o alquilo, R^4 es alquilo, R^5 es alquilo sustituido con un alcoxi, alcoxi sustituido con un alcoxi, o alcóxicarbonilo, y R^6 es alquilsulfonilo; un proceso para producirlo; un herbicida que contiene dicho compuesto como ingrediente activo y un método para controlar plantas no deseadas

o inhibir su crecimiento, que comprende aplicar una cantidad eficaz como herbicida del mismo a las plantas no deseadas o al sitio donde crecen.

Los compuestos de pirazol representados mediante la fórmula (I) o (II), o sus sales, producen una mejora notable de la actividad herbicida contra las malezas en comparación con los compuestos convencionales de tipo similar y son muy seguros para los cultivos. Además, no afectarán el medio ambiente de manera adversa al permanecer en la tierra más de lo necesario mientras que exhiben una eficacia residual práctica, o al liberar el ingrediente activo en la tierra fuera del sitio de aplicación debido a la lluvia, etc.

MODO MÁS CONVENIENTE PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

En la fórmula (I) o (II) anterior, el alquilo o la porción alquilo puede ser lineal o ramificada, y los ejemplos específicos de los mismos incluyen alquilo C_{1-9} tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, ter-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, neopentilo, ter-pentilo, n-hexilo, iso-hexilo, n-heptilo, n-octilo y n-nonilo.

En la fórmula (I) anterior, la porción alquilenos puede ser un alquilenos C_{1-9} tal como metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno, octametileno o nonametileno.

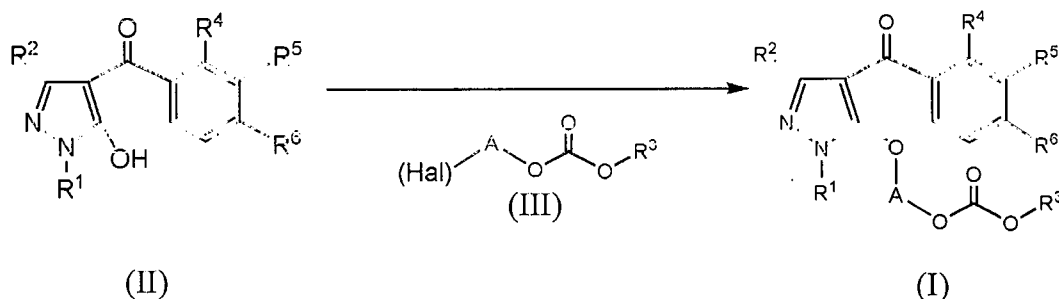
La sal del compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (I) o (II) anterior incluye todas las clases de sales en tanto y en cuanto sean aceptables para uso agrícola. Ejemplos de las mismas incluyen sales de metal alcalino tales como sal de sodio y sal de potasio; sales de metales alcalino térreos tales como sal de magnesio y sal de calcio; sales de amina tal como sal dimetilamina y sal trietilamina; sales de ácidos inorgánicos tales como clorhidrato, perclorato, sulfato y nitrato; y sales de ácidos orgánicos tales como acetato y a metanosulfonato.

En los compuestos de pirazol representados mediante la fórmula (I) o (II) anterior, pueden estar presentes a veces isómeros ópticos y la presente invención incluye dichos isómeros. En esta memoria descriptiva, el compuesto se describe como una mezcla de isómeros a menos que se especifique otra cosa.

El compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (I) o (II) anterior, o su sal (de aquí en adelante denominado simplemente el compuesto de la presente

invención) puede producirse mediante la siguiente reacción y de acuerdo con un método usual para producir una sal.

(A)



en la cual R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y A son como se ha definido anteriormente, y Hal es halógeno.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente en tanto y en cuanto sea inerte a la reacción. Por ejemplo, puede ser una cetona tal como acetona, etil metil cetona o dietil cetona; un hidrocarburo halogenado tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano; un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno, xileno, o nitrobenceno; un éster tal como macetato de etilo, acetato de etilo o propil acetato; un solvente polar aprótico tal como acetonitrilo, N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilacetamida (DMA), hexametil fosforamida (HMPA) o sulfolano; o un éter tal como dietil éter, dioxano, tetrahidrofurano (THF) o dimetoxietano. Uno o más de los mismos pueden seleccionarse adecuadamente como solvente. Entre dichos solventes, se prefieren, , por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de una base, según lo requiera el caso. La base puede ser una base inorgánica u orgánica. La base orgánica puede ser, por ejemplo, una amina terciaria tal como trietilamina o diisopropiletilamina; piridina, 4-(dimetilamino)piridina, o 2,6-lutidina. La base inorgánica puede ser, por ejemplo, un carbonato de metal alcalino tal como carbonato de sodio o carbonato de potasio; un hidrogeno carbonato de metal alcalino tal como hidrogeno carbonato de sodio o hidrogeno carbonato de potasio; un carbonato de metal alcalino térreo tal como carbonato de calcio o carbonato de bario; un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio; o un cianuro de

metal alcalino tal como cianuro de sodio o cianuro de potasio. Con respecto a dichas bases, se puede seleccionar adecuadamente una o más de las mismas y mezclarse para su utilización, normalmente en una cantidad de 0,01 a 100, preferentemente de 0,1 a 10 equivalentes del compuesto de la fórmula (II).

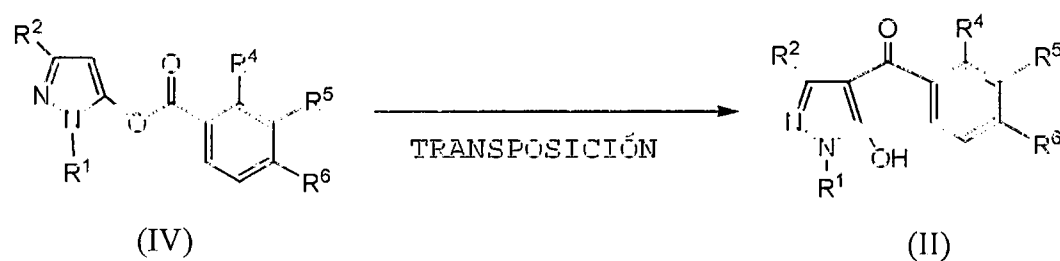
La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador. El catalizador puede ser, por ejemplo, bromuro de n-butil amonio, cloruro de n-butil amonio, bromuro de tetra-n-butilfosfonio, yoduro de sodio o yoduro de potasio. Entre dichos catalizadores, se prefiere, por ejemplo, el bromuro de n-butilamonio. Se puede seleccionar o mezclar adecuadamente uno o más de dichos catalizadores para su utilización normalmente en una cantidad de 0,0001 a 10 equivalentes, preferentemente de 0,001 a 1 equivalente.

La reacción anterior puede llevarse a cabo a una temperatura de reacción normalmente de 0°C a 150°C, preferentemente de 50°C a 120°C durante un tiempo de reacción de normalmente 1 minuto a 48 horas, preferentemente de 30 minutos a 5 horas.

Como compuesto de la fórmula (II) a utilizarse en la reacción anterior, es posible utilizar un compuesto obtenido como sal mediante la siguiente reacción (B).

El compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (II) anterior contiene un compuesto nuevo, y puede producirse de acuerdo con la siguiente reacción (B).

(B)



en la cual R¹, R², R⁴, R⁵ y R⁶ son como se han definido anteriormente.

Concretamente, el compuesto representado mediante la fórmula (II) puede producirse sometiendo al compuesto representado mediante la fórmula (IV) a una reacción de transposición.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente en tanto y en cuanto sea

inerte a la reacción. Puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo halogenado tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano; un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno, xileno o nitrobenceno; un éster tal como macetato de etilo, acetato de etilo o propil acetato; un solvente polar aprótico tal como acetonitrilo, DMF, DMSO, DMA, HMPA o sulfolano; o un éter tal como dietil éter, dioxano, THF o dimetoxietano. Se puede seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos como solvente. Entre dichos solventes se prefiere, por ejemplo, un hidrocarburo aromático o un solvente polar aprótico, y se prefiere aún más, por ejemplo, un hidrocarburo aromático al cual se le mezcla un solvente polar aprótico. Cuando un solvente polar aprótico se mezcla a un hidrocarburo aromático, la relación de la mezcla es, por ejemplo, normalmente de 1 a 20 partes por volumen, preferentemente de 5 a 10 partes por volumen, por 100 partes por volumen del hidrocarburo aromático.

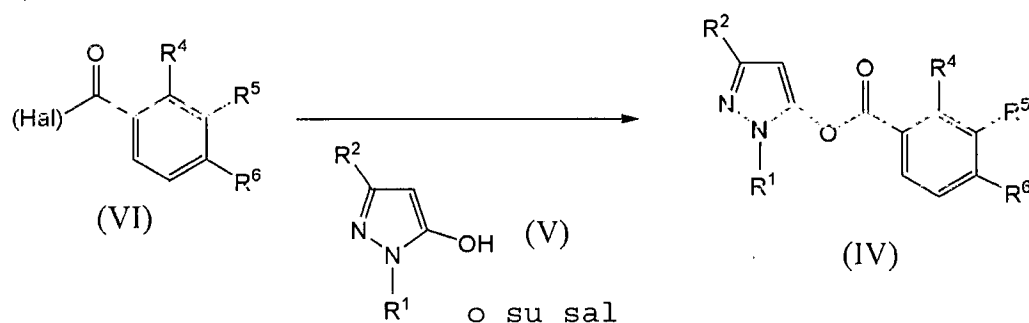
La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de una base, según lo requiera el caso. La base puede ser una base orgánica o una base inorgánica, y se podrían mencionar a las ejemplificadas en la reacción anterior (A). Con respecto a estas bases, se puede seleccionar o mezclar adecuadamente una o más de las mismas para su utilización normalmente en una cantidad de 0,01 a 100, preferentemente de 0,1 a 10 equivalentes del compuesto de la fórmula (IV). Entre dichas bases, se prefiere, por ejemplo, un carbonato de metal alcalino. Cuando se utiliza una base, se puede obtener a veces el compuesto de la fórmula (II) en estado de sal. Aún cuando el compuesto de la fórmula (II) se encuentra en estado de sal, dicha sal del compuesto de la fórmula (II) puede utilizarse tal cual está como material para la reacción anterior (A).

Además, en la reacción anterior, se puede agregar un catalizador según lo requiera el caso. Como catalizador de dicha reacción, se puede utilizar cianohidrina de acetona de 0,01 a 10 equivalentes del compuesto de la fórmula (IV).

La reacción anterior puede llevarse a cabo a una temperatura de reacción normalmente de 0°C a 150°C, preferentemente de 70°C a 150°C durante un tiempo de reacción normalmente de 1 minuto a 48 horas, preferentemente de 30 minutos a 5 horas.

El compuesto representado mediante la fórmula (IV) anterior puede prepararse de acuerdo con la siguiente reacción (C).

(C)



en la cual R¹, R², R⁴, R⁵, R⁶ y Hal son como se han definido anteriormente.

Concretamente, el compuesto representado mediante la fórmula (IV) puede producirse haciendo reaccionar un compuesto representado mediante la fórmula (V) o su sal, tal como un clorhidrato, un sulfato o un nitrato, con un compuesto representado mediante la fórmula (VI). El compuesto de la fórmula (V) o su sal puede utilizarse en una cantidad de 0,01 a 100, preferentemente de 0,1 a 10 equivalentes del compuesto de la fórmula (VI).

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente en tanto y en cuanto sea inerte a la reacción, y podrían mencionarse aquellos ejemplificados, por ejemplo, en la reacción anterior (B). Se puede seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos. Entre dichos solventes, se prefiere por ejemplo un hidrocarburo aromático.

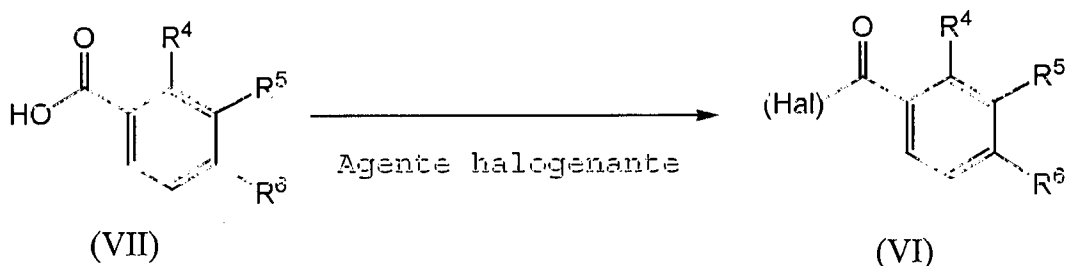
La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de una base, según lo requiera el caso. La base puede ser una base orgánica o una base inorgánica, y se podrían mencionar a las ejemplificadas, por ejemplo, en la reacción anterior (A). Con respecto a estas bases, se puede seleccionar o mezclar adecuadamente una o más de las mismas para su utilización normalmente en una cantidad de 0,005 a 50, preferentemente de 0,05 a 5 equivalentes del compuesto de la fórmula (VI). Entre dichas bases se prefiere, por ejemplo, una amina terciaria.

La temperatura de reacción para la reacción anterior es normalmente de 0°C a 150°C, preferentemente de 10°C a 100°C, y el tiempo de reacción es normalmente de 1 minuto a 48 horas, preferentemente de 30 minutos a 5 horas.

El compuesto representado mediante la fórmula (VI) anterior puede producirse de

acuerdo con la siguiente reacción (D).

(D)



en la cual R⁴, R⁵, R⁶ y Hal son como se han definido anteriormente.

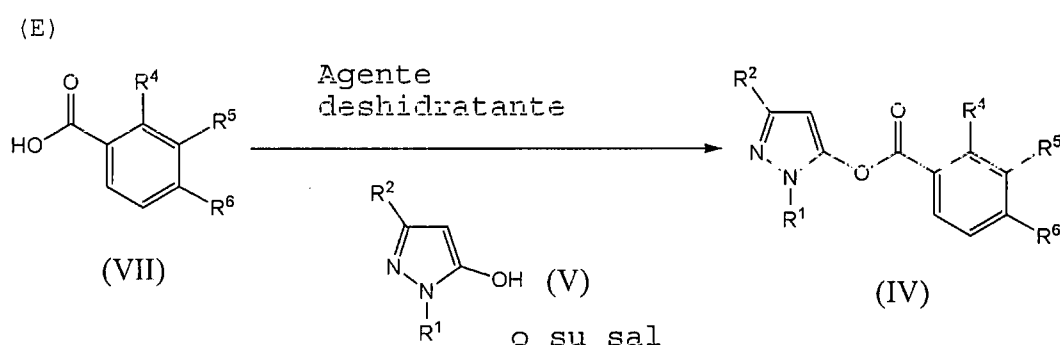
En la reacción anterior, se hace reaccionar un agente halogenante tal como cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo en una cantidad normalmente de 0,01 a 100, preferentemente de 0,1 a 10 equivalentes del compuesto representado mediante la fórmula (VII). Entre dichos agentes halogenantes se prefiere, por ejemplo, cloruro de tionilo.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente en tanto y en cuanto sea inerte a la reacción, y se pueden mencionar aquellos ejemplificados por ejemplo en la reacción anterior (B). Se puede seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos. Entre dichos solventes se prefieren, por ejemplo, un hidrocarburo aromático o un hidrocarburo halogenado, y se prefiere aún más, por ejemplo, un hidrocarburo aromático.

Para la reacción anterior, se puede utilizar un catalizador según lo requiera el caso. El catalizador puede ser, por ejemplo, DMF. El catalizador puede utilizarse en una cantidad normalmente de 0,001 a 1, preferentemente de 0,01 a 0,5 equivalente del compuesto representado mediante la fórmula (VII).

La temperatura de reacción para la reacción anterior es normalmente de 0°C a 150°C, preferentemente de 10°C a 120°C y el tiempo de reacción es normalmente de 1 minuto a 48 horas, preferentemente de 30 minutos a 5 horas.

El compuesto representado mediante la fórmula anterior (IV) puede producirse de acuerdo con la siguiente reacción (E), aparte de los métodos antes mencionados.



en la cual R^1 , R^2 , R^4 , R^5 y R^6 son como se han definido anteriormente.

Concretamente, el compuesto representado mediante la fórmula (IV) puede producirse haciendo reaccionar un compuesto representado mediante la fórmula (V) o su sal, tal como un clorhidrato, un sulfato o un nitrato, con un compuesto representado mediante la fórmula (VII) por medio de un agente deshidratante.

El agente deshidratante que puede utilizarse para la reacción anterior puede ser, por ejemplo, DCC (diciclohexilcarbodiimida) o clorhidrato de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente en tanto y en cuanto sea inerte a la reacción, y se pueden mencionar, por ejemplo, a aquellos ejemplificados en la reacción anterior (B). Se puede seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de una base, según lo requiera el caso. La base puede ser, por ejemplo, una amina terciaria tal como trietilamina y diisopropiletilamina; piridina, 4-(dimetilamino)piridina o 2,6-lutidina. Como base, se puede seleccionar y mezclar adecuadamente una o más de las mismas para su utilización en una cantidad de de 1 a 100 equivalentes del compuesto representado mediante la fórmula (VII).

La reacción anterior puede llevarse a cabo a una temperatura de reacción normalmente de 0°C a 150°C durante un tiempo de reacción normalmente de 1 minuto a 48 horas.

El compuesto representado mediante la fórmula anterior (VII) puede producirse de acuerdo con la siguiente reacción (F).



en la cual R^4 , R^5 y R^6 son como se han definido anteriormente, y L es un grupo protector tal como alquilo.

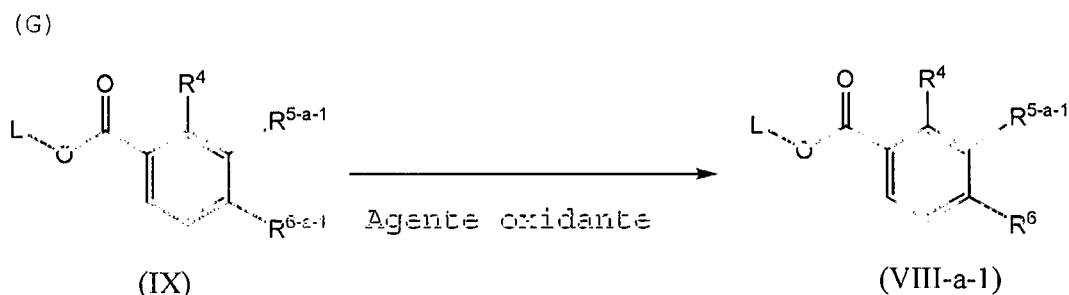
El compuesto representado mediante la fórmula (VII) puede producirse sometiendo a hidrólisis un compuesto representado mediante la fórmula (VIII) en presencia de agua.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente en tanto y en cuanto sea inerte a la reacción y puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno o xileno; un solvente polar aprótico tal como acetonitrilo, DMF, DMSO, DMA, HMPA o sulfolano; un éter tal como dietil éter, dioxano, THF o dimetoxietano; un alcohol tal como metanol o etanol; o agua. Se puede seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos como solvente.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de a base o un ácido, según lo requiera el caso. La base puede ser una base orgánica o una base inorgánica, y se pueden mencionar, por ejemplo, a las ejemplificadas en la reacción anterior (A). El ácido puede ser, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido perclórico. Como base o ácido, se puede seleccionar uno o más de los mismos y mezclarse para su utilización en una cantidad de de 1 a 100 equivalentes del compuesto representado mediante la fórmula (VIII).

La reacción anterior puede llevarse a cabo a una temperatura de reacción normalmente de 0°C a 150°C durante un tiempo de reacción normalmente de 1 minuto a 48 horas.

Entre los compuestos representados mediante la fórmula anterior (VIII), puede producirse un compuesto en el cual R^5 es R^{5-a-1} de acuerdo con la siguiente reacción (G).



en donde R^{5-a-1} es alcoxi sustituido con un alcoxi, R^{6-a-1} es alquiltio, y L, R^4 y R^6 son como se han definido anteriormente.

Concretamente, el compuesto representado mediante la fórmula (VIII-a-1) puede producirse haciendo reaccionar un compuesto representado mediante la fórmula (IX) con un agente oxidante en presencia de un solvente.

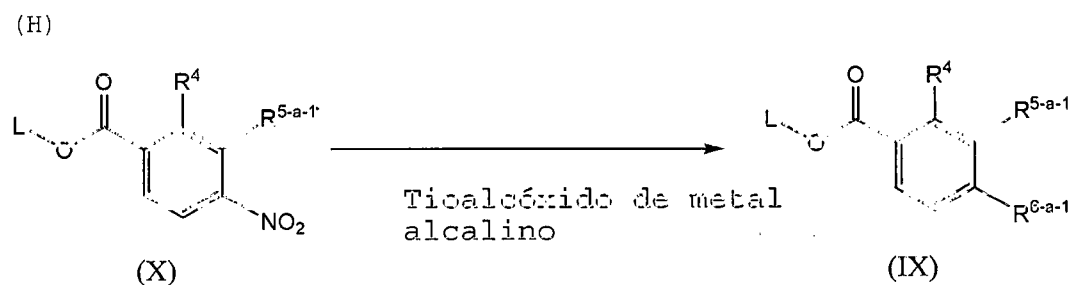
El agente oxidante que se puede utilizar en la reacción anterior puede ser, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, ácido peracético o ácido metacloroperbenzoico.

El solvente que puede utilizarse para la reacción anterior puede ser cualquier solvente en tanto y en cuanto sea inerte a la reacción y puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo halogenado tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano; una cetona tal como acetona o metil etil cetona; un éter tal como dietil éter, dioxano, THF o dimetoxietano; o ácido acético. Se puede seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos como solvente.

La reacción anterior puede llevarse a cabo a una temperatura de reacción normalmente de 0°C a 150°C durante un tiempo de reacción normalmente de 1 minuto a 48 horas.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador, según lo requiera el caso. El catalizador puede ser, por ejemplo, tungstato de sodio o su hidrato.

El compuesto representado mediante la fórmula anterior (IX) puede producirse de acuerdo con la siguiente reacción (H).



en donde L, R⁴, R^{5-a-1} y R^{6-a-1} son como se han definido anteriormente.

Concretamente, el compuesto representado mediante la fórmula (IX) puede producirse haciendo reaccionar un compuesto representado mediante la fórmula (X) con un tioalcóxido de metal alcalino.

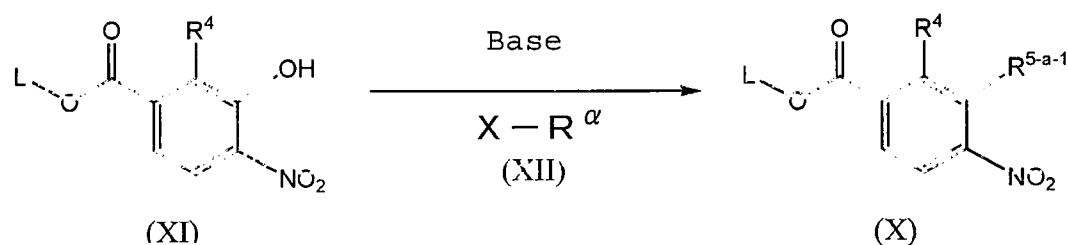
El tioalcóxido de metal alcalino que puede utilizarse para la reacción anterior puede ser, por ejemplo, tiometóxido de sodio o tioetóxido de sodio.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente en tanto y en cuanto sea nerte a la reacción y puede ser, por ejemplo, un solvente polar aprótico tal como acetonitrilo, DMF, DMSO, DMA, HMPA, sulfolano o dimetoxietano. Se puede seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos como solvente.

La reacción anterior puede llevarse a cabo a una temperatura de reacción normalmente de 0°C a 150°C durante un tiempo de reacción normalmente de 1 minuto a 48 horas.

El compuesto representado mediante la fórmula anterior (X) puede producirse de acuerdo con la siguiente reacción (I).

(I)



en donde R^a es alquilo sustituido con un alcoxi, X es un grupo saliente tal como halógeno o un grupo metano sulfonilo, y L, R⁴ y R^{5-a-1} son como se han definido anteriormente.

Concretamente, el compuesto representado mediante la fórmula (X) puede producirse haciendo reaccionar un compuesto representado mediante la fórmula (XI) con un compuesto representado mediante la fórmula (XII) en presencia de una base.

La base que puede utilizarse en la reacción anterior puede ser una base inorgánica o una base orgánica. La base orgánica puede ser, por ejemplo, trietilamina, diisopropiletilamina, piridina, 4-(dimetilamino)piridina o 2,6-lutidina. La base inorgánica puede ser, por ejemplo, un carbonato de metal alcalino tal como carbonato

de sodio o carbonato de potasio; un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio; o un hidruro de metal alcalino tal como hidruro de sodio o hidruro de potasio. Como base, se puede seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos y mezclarse para su utilización en una cantidad de 0,5 a 100 equivalentes del compuesto representado mediante la fórmula (XI).

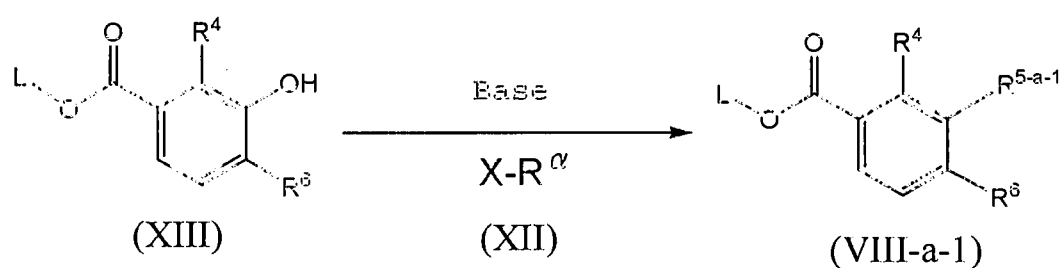
La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente en tanto y en cuanto sea inerte a la reacción, y se pueden mencionar, por ejemplo, a los ejemplificados en la reacción anterior (B). Se puede seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador, según lo requiera el caso. El catalizador puede ser, por ejemplo, yoduro de potasio o yoduro de tetra-n-butilamonio.

La reacción anterior puede llevarse a cabo a una temperatura de reacción normalmente de 0°C a 150°C durante un tiempo de reacción normalmente de 1 minuto a 48 horas.

El compuesto representado mediante la fórmula anterior (VIII-a-1) puede producirse de acuerdo con la siguiente reacción (J), además del método descrito más arriba.

(J)

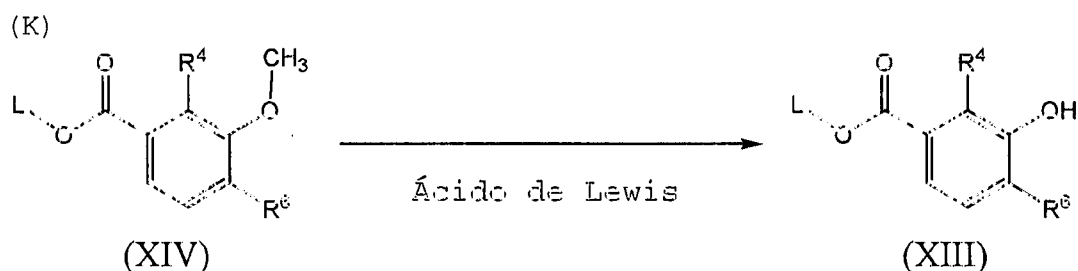


en donde L, R⁴, R^{5-a-1}, R⁶, R^α y X son como se han definido anteriormente.

Concretamente, el compuesto representado mediante la fórmula (VIII-a-1) puede producirse haciendo reaccionar un compuesto representado mediante la fórmula (XIII) con un compuesto representado mediante la fórmula (XII) en presencia de una base.

La reacción anterior puede llevarse a cabo del mismo modo que la reacción anterior (I).

El compuesto representado mediante la fórmula anterior (XIII) puede producirse de acuerdo con la siguiente reacción (K).



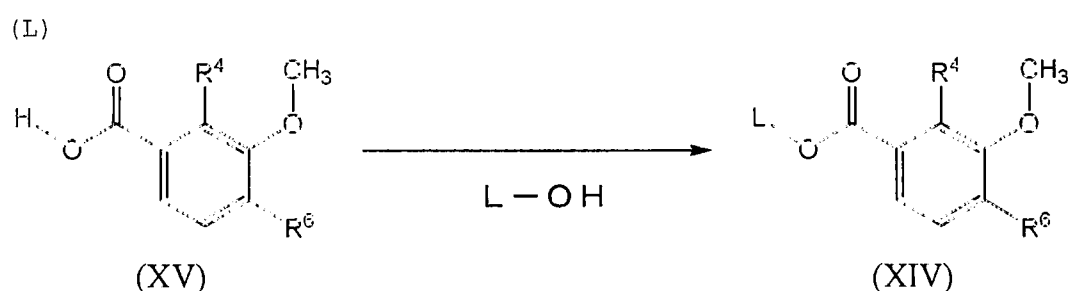
en la cual R^4 , R^6 y L son como se han definido anteriormente.

Concretamente, el compuesto representado mediante la fórmula (XIII) puede producirse haciendo reaccionar un compuesto representado mediante la fórmula (XIV) con un ácido de Lewis tal como tribromuro de boro, cloruro de aluminio o bromuro de hierro.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente en tanto y en cuanto sea inerte a la reacción, y puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo halogenado tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano; un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno o xileno; o un éster tal como acetato de etilo, acetato de etilo o propil acetato. Se puede seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos como solvente.

La reacción anterior puede llevarse a cabo a una temperatura de reacción normalmente de 0°C a 150°C durante un tiempo de reacción normalmente de 1 minuto a 48 horas.

El compuesto representado mediante la fórmula anterior (XIV) puede producirse de acuerdo con la siguiente reacción (L).



en donde R^4 , R^6 y L son como se han definido anteriormente.

Concretamente, el compuesto representado mediante la fórmula (XIV) puede

producirse mediante una reacción que implica la introducción de un grupo protector L en un compuesto representado mediante la fórmula (XV).

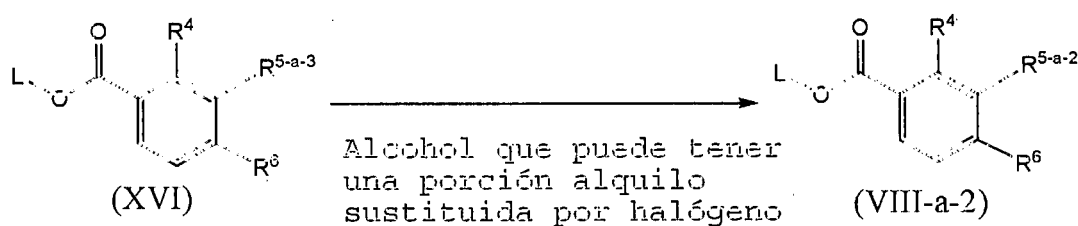
La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente en tanto y en cuanto sea inerte a la reacción, y puede ser por ejemplo, un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno o xileno; un éster tal como macetato de etilo, acetato de etilo o propil acetato; un hidrocarburo halogenado tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano; o un solvente polar aprótico tal como acetonitrilo, DMF, DMSO, DMA, HMPA o sulfolano. Se puede seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos como solvente.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un ácido, según lo requiera el caso. El ácido que puede utilizarse para la reacción anterior puede ser, por ejemplo ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

La reacción anterior puede llevarse a cabo a una temperatura de reacción normalmente de 0°C a 150°C durante un tiempo de reacción normalmente de 1 minuto a 48 horas.

Entre los compuestos representados mediante la fórmula anterior (VIII), se puede producir un compuesto en el cual R^5 es R^{5-a-2} de acuerdo con la siguiente reacción (M).

(M)



en donde R^{5-a-2} es alquilo sustituido con un alcoxi, R^{5-a-3} es bromoalquilo, y L, R^4 y R^6 son como se han definido anteriormente.

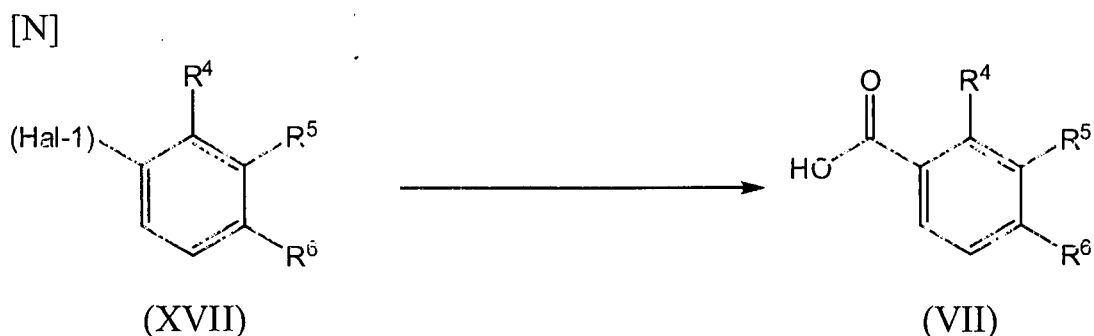
La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente en tanto y en cuanto sea inerte a la reacción, y puede ser, por ejemplo, un alcohol tal como metanol o etanol; un éster tal como macetato de etilo, acetato de etilo o propil acetato; un éter tal como dietil éter, dioxano, THF o dimetoxietano; o un solvente polar aprótico tal como

acetonitrilo, DMF, DMSO, DMA, HMPA o sulfolano. Como solvente, se puede seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de una base, según lo requiera el caso. La base puede ser, por ejemplo, un hidruro de metal alcalino tal como hidruro de sodio o hidruro de potasio.

La reacción anterior puede llevarse a cabo a una temperatura de reacción normalmente de 0°C a 150°C durante un tiempo de reacción normalmente de 1 minuto a 48 horas.

El compuesto representado mediante la fórmula anterior (VII) puede producirse de acuerdo con la siguiente reacción (N).



en donde R^4 , R^5 y R^6 son como se han definido anteriormente, y Hal-1 es halógeno.

Concretamente, el compuesto representado mediante la fórmula (VII) puede producirse haciendo reaccionar el compuesto representado mediante la fórmula (XVII), monóxido de carbono o su equivalente, y H_2O , en presencia de un catalizador y una base.

La base que se utiliza en la reacción anterior puede ser una base inorgánica o una base orgánica. La base orgánica puede ser, por ejemplo, trietilamina, tributilamina, diisobutil etilamina, piridina, 4-(dimetilamino)piridina o 2,6-lutidina. La base inorgánica puede ser, por ejemplo, un carbonato de metal alcalino tal como carbonato de sodio, carbonato de potasio o carbonato de cesio; un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio; un hidróxido de metal alcalino térreo tal como hidróxido de calcio o hidróxido de bario; o un acetato de metal alcalino tal como acetato de sodio o acetato de potasio. Se puede seleccionar o mezclar adecuadamente uno o más de dichas bases para su utilización

en una cantidad de normalmente de 0,1 a 100 equivalentes, preferentemente de 0,5 a 10 equivalentes, del compuesto representado mediante la fórmula (XVII). Entre dichas bases, se prefiere un carbonato de metal alcalino.

El catalizador que se puede utilizar en la reacción anterior puede ser, por ejemplo, un catalizador metálico, por ejemplo, un catalizador de paladio tal como cloruro de paladio, acetato de paladio, tetrakis(trifenilfosfina)paladio, diclorobis(trifenilfosfina)paladio, trans-di(μ -acetato)bis[o-(di-*o*-tolilfosfino)encil]dipaladio o paladio carbono; un catalizador de rutenio tal como dodecacarbonilo de trirutenio; o un catalizador de rodio tal como clorobis(cicloocteno) rodio (I). Se puede seleccionar o mezclar adecuadamente uno o más de dichos catalizadores para su utilización en una cantidad normalmente de 10^{-10} a 1 equivalente, preferentemente de 10^{-5} a 0,1 equivalente, del compuesto representado mediante la fórmula (XVII). Entre dichos catalizadores se prefiere un catalizador de paladio.

El equivalente de monóxido de carbono que se puede utilizar en la reacción anterior puede ser, por ejemplo, hexacarbonilo de molibdeno, ácido fórmico o cloroformo. El monóxido de carbono o su equivalente puede hacerse reaccionar en una cantidad de 1 a 1.000 equivalentes del compuesto representado mediante la fórmula (XVII), si es necesario, bajo presión elevada. La presión puede seleccionarse adecuadamente dentro del rango de 1 a 100 MPa, preferentemente de 1 a 10 MPa.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente en tanto y en cuanto sea inerte a la reacción, y puede ser, por ejemplo, un alcohol tal como metanol, etanol, *n*-propanol, *i*-propanol, alcohol *n*-butilico, alcohol *i*-butilico, alcohol sec-butilico o alcohol *t*-butilico; agua; un hidrocarburo halogenado tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano; un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno, xileno, nitrobenceno o clorobenceno; un éster tal como acetato de etilo, acetato de etilo o propil acetato; un solvente polar aprótico tal como acetonitrilo, DMF, DMSO, DMA, HMPA o sulfolano; o un éter tal como dietil éter, 1,4-dioxano, THF o 1,2-dimetoxietano. Como solvente, se puede seleccionar adecuadamente uno o más de dichos solventes. Entre dichos solventes, se prefiere,

por ejemplo, un alcohol, y se prefiere aún más, por ejemplo, un alcohol C₄.

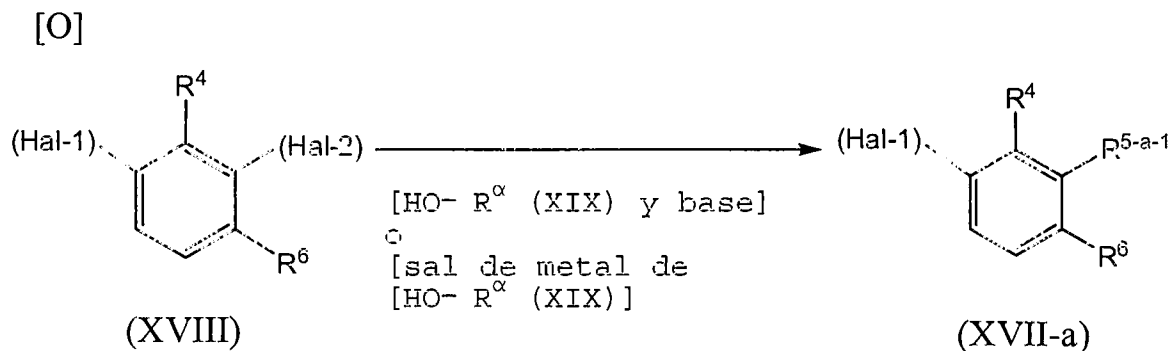
La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un ligando, según lo requiera el caso. El ligando puede ser, por ejemplo, tri-*t*-butilfosfina, triciclohexilfosfina, trifenilfosfina, tri(*o*-tolil)fosfina, 1,4-bis(difenilfosfina)butano, 1,3-bis(difenilfosfina)pentano o 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno. Se puede seleccionar o mezclar adecuadamente uno o más de dichos ligandos para su utilización en una cantidad de 10^{-10} a 1 equivalente, preferentemente de 10^{-5} a 1 equivalente, del compuesto representado mediante la fórmula (XVII).

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un co-catalizador, según lo requiera el caso. El co-catalizador puede ser, por ejemplo, un haluro de metal alcalino tal como cloruro de sodio, cloruro de potasio, bromuro de sodio o bromuro de potasio; o una sal de amonio cuaternario tal como bromuro de tetra(*n*-butil)amonio. Se puede seleccionar o mezclar adecuadamente uno o más de dichos co-catalizadores para su utilización en una cantidad normalmente de 0,001 a 1 equivalente, preferentemente de 0,01 a 0,1 equivalente, del compuesto representado mediante la fórmula (XVII).

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un gas inerte según lo requiera el caso. El gas inerte puede ser, por ejemplo, gas nitrógeno o gas argón.

La temperatura de reacción para la reacción anterior es normalmente de 0°C a 300°C, preferentemente de 120°C a 180°C, y el tiempo de reacción es normalmente de 1 minuto a 72 horas, preferentemente de 1 hora a 24 horas.

Entre los compuestos representados mediante la fórmula anterior (XVII), se puede producir un compuesto en el cual R⁵ es R^{5-a-1} de acuerdo con la siguiente reacción (O):



en donde R^α, Hal-1, R^{5-a-1}, R⁴ y R⁶ son como se han definido anteriormente, y Hal-2

75

es halógeno, siempre que Hal-1 y Hal-2 sean iguales o distintos uno de otro.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de una base según lo requiera el caso. La base puede ser, por ejemplo, un carbonato de metal alcalino tal como carbonato de sodio, carbonato de potasio o carbonato de cesio; un carbonato de metal alcalino térreo tal como carbonato de calcio o carbonato de bario; un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de litio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio; un hidróxido de metal alcalino térreo tal como hidróxido de calcio o hidróxido de bario; un hidruro de metal alcalino tal como hidruro de litio, hidruro de sodio o hidruro de potasio; un reactivo alcalino de litio tal como n-butil litio; amida de sodio (NaNH_2); o un reactivo de Grignard tal como bromuro de metilmagnesio o cloruro de isopropilmagnesio. Entre dichas bases se prefiere, , por ejemplo, un hidróxido de metal alcalino o un carbonato de metal alcalino, y se prefiere aún más, por ejemplo, un hidróxido de metal alcalino. Estas bases pueden utilizarse en una cantidad normalmente de 0,02 a 200 equivalentes, preferentemente de 0,2 a 20 equivalentes, del compuesto representado mediante la fórmula (XVIII). Además, se puede seleccionar o mezclar adecuadamente una o más de dichas bases para su utilización.

La sal de metal del compuesto representado mediante la fórmula (XIX) que puede utilizarse en la reacción anterior, puede ser, por ejemplo, una sal de metal alcalino tal como sal de sodio o sal de potasio. El compuesto de la fórmula (XIX) o su sal de metal puede emplearse normalmente dentro del rango de 0,01 a 100 equivalentes, preferentemente de 0,1 a 10 equivalentes, del compuesto de la fórmula (XVIII).

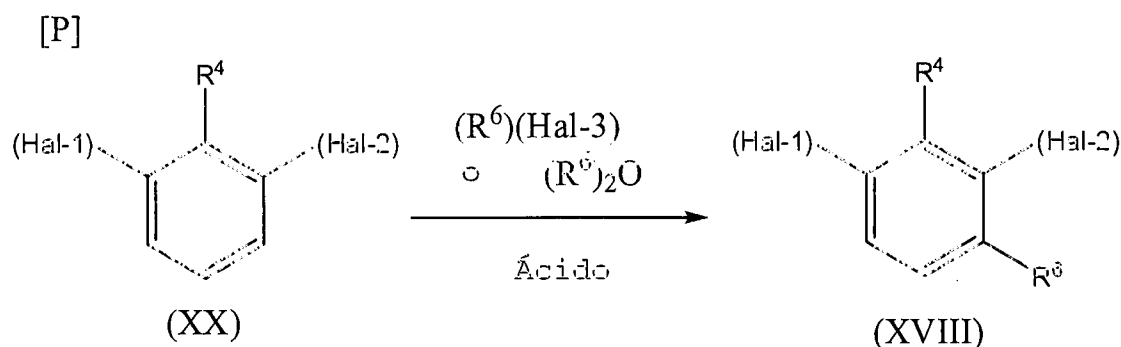
La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente en tanto y en cuanto sea inerte a la reacción, y puede ser, por ejemplo, un alcohol tal como metanol, etanol o 2-metoxietanol; un éter tal como dietil éter, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano o ciclohexil metil éter; un solvente polar aprótico tal como DMF, DMSO, DMA o sulfolano; o un solvente no polar, tal como un hidrocarburo halogenado tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano, o un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno, xileno, nitrobenceno o

clorobenceno. Además, el compuesto representado mediante la fórmula (XIX) puede servir como reactivo de la reacción y al mismo tiempo como solvente. Se puede seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos como solvente. Entre dichos solventes se prefieren, por ejemplo, un solvente no polar, y aún más, por ejemplo, un hidrocarburo aromático.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en un gas inerte, según lo requiera el caso. El gas inerte puede ser, por ejemplo, gas nitrógeno o gas argón.

La temperatura de reacción de la reacción anterior es normalmente de 0°C a 200°C, preferentemente de 70°C a 150°C, y el tiempo de reacción es normalmente de 1 minuto a 48 horas, preferentemente de 30 minutos a 10 horas.

El compuesto representado mediante la fórmula anterior (XVIII) puede producirse de acuerdo con la siguiente reacción (P).



en donde R^4 , R^6 , Hal-1 y Hal-2 son como se han definido anteriormente, Hal-3 es halógeno, y Hal-1, Hal-2 y Hal-3 puede ser iguales o distintos uno de otro.

El ácido que puede utilizarse en la reacción anterior puede ser, por ejemplo, un ácido de Lewis tal como cloruro de zinc, bromuro de zinc, cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, cloruro férrico, cloruro de bismuto, cloruro de indio, cloruro de antimonio, tribromuro de boro, o bromuro de hierro; ácido metanosulfónico, ácido sulfúrico o ácido trifluorometanosulfónico, y se puede utilizar normalmente dentro del rango de 0,01 a 100 equivalentes, preferentemente de 0,1 a 10 equivalentes, del compuesto representado mediante la fórmula (XX). Se puede seleccionar adecuadamente uno o más de dichos ácidos para su utilización. Entre dichos ácidos, se prefiere, por ejemplo, el cloruro férrico.

El haluro de alquilsulfonilo $[(\text{R}^6)(\text{Hal-3})]$ o el anhídrido de ácido alquilsulfónico $[(\text{R}^6)_2\text{O}]$ que se utilizará en la reacción anterior puede utilizarse dentro de un rango

normalmente de 0,01 a 100 equivalentes, preferentemente de 0,1 a 10 equivalentes, del compuesto representado mediante la fórmula (XX). El halógeno del haluro de alquilsulfonilo puede ser, por ejemplo, flúor, cloro, bromo o yodo. Entre dicho haluro de alquilsulfonilo o el anhídrido de ácido alquilsulfónico se prefiere, por ejemplo, el haluro de alquilsulfonilo.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente en tanto y en cuanto sea inerte a la reacción, y puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo halogenado tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano; bisulfuro de carbono o nitrometano. Se puede seleccionar adecuadamente uno o más de dichos solventes para su utilización. Además, el compuesto representado mediante la fórmula (XX) puede servir como reactivo de la reacción y solvente al mismo tiempo.

La temperatura de reacción para la reacción anterior es normalmente de 0°C a 250°C, preferentemente de 100°C a 150°C, y el tiempo de reacción es normalmente de 1 minuto a 48 horas, preferentemente de 30 minutos a 12 horas.

Cuando la mezcla de reacción que contiene el compuesto de la fórmula (XVIII) y el ácido, obtenido luego de la reacción anterior, se deja enfriar, se agrega gradualmente un ácido inorgánico y un solvente de alcohol, por lo cual aún después de finalizado el enfriamiento la mezcla de reacción no solidifica, siendo ello una ventaja para la eficacia de la manipulación además del hecho de que es más fácil obtener un producto del compuesto de la fórmula (XVIII) con pocas impurezas. El ácido inorgánico que se utilizará en este caso puede ser, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o una mezcla de ellos, y se prefiere, por ejemplo, el ácido clorhídrico. Además, el solvente de alcohol puede ser, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, sec-butanol, i-propanol o ter-butanol, y se prefiere, por ejemplo, un alcohol C₃ tal como n-propanol o i-propanol. El orden de adición del ácido inorgánico y del solvente de alcohol puede ser cualquiera, es decir, se puede agregar primero cualquiera de ellos, o se pueden agregar los dos simultáneamente. Sin embargo, se prefiere agregar gradualmente el ácido inorgánico y agregar luego el solvente de alcohol, a fin de que no disminuya rápidamente la temperatura de la mezcla de reacción y de que ésta no solidifique con

la adición.

Los compuestos de la presente invención producen excelentes efectos herbicidas cuando se utilizan como ingrediente activo de los herbicidas. El rango de aplicación se extiende a terrenos agrícolas tales como arrozales, campos de cultivos, huertas y campos de moreras y terrenos no agrícolas tal como bosques, áreas de recreo y sitios fabriles. El método de aplicación se puede seleccionar adecuadamente de aplicación al suelo, aplicación foliar, aplicación en el agua, etc.

Los compuestos de la presente invención son capaces de controlar una amplia variedad de malezas no deseadas, tales como gramíneas como capín arroz (Echinochloa crus-galli L., Echinochloa oryzicola Vasing.), pasto de cuaresma (Digitaria sanguinalis L., Digitaria ischaemum Muhl., Digitaria adscendens Henr., Digitaria microbachne Henr., Digitaria horizontalis Willd.), cola de zorra verde (Setaria viridis L.), cola de zorra gigante (Setaria faberi Herm.), cola de zorra amarilla (Setaria lutescens Hubb.), grama carraspera (Eleusine indica L.), avena guacha (Avena fatua L.), sorgo de alepo (Sorghum halepense L.), grama del norte (Agropiron repens L.), brachiaria (Brachiaria plantaginea), pasto guinea (Panicum maximum Jacq.), pasto pará (Panicum purpurascens), triguillo (Leptochloa chinensis), pasto morado (Leptochloa panicea), pasto azul anual (Poa annua L.), cola de zorra (Alopecurus myosuroides Huds.), agropiro (Agropiron tsukushiense (Honda) Ohwi), pasto brachiaria (Brachiaria platyphylla Nash), cadillo (Cenchrus echinatus L.), raygrás criollo (Lolium multiflorum Lam.), y gramón (Cynodon dactylon Pers.); ciperáceas tales como zontol (Cyperus iria L.), coquito (Cyperus rotundus L.), chufa (Cyperus esculentus L.), junco (Scirpus juncoides), flatsedge (Cyperus serotinus), planta paraguas de flor pequeña (Cyperus difformis), césped ribereño (Eleocharis acicularis), y castaña de agua (Eleocharis kuroguwai); alismatáceas tales como Japanese ribbon wiparo (Sagittaria pygmaea), hoja de flecha (Sagittaria trifolia), y llantén de agua de hoja angosta (Alisma canaliculatum); pontederiáceas tales como monocoria (Monochoria vaginalis), y especies de monocoria (Monochoria korsakowii); escrofulariáceas tales como false pimpernel (Lindernia pyxidaria), y abunome (Dopatrium junceum); litráceas tales como toothcup (Rotala indica), y ceibalillo (Ammannia multiflora); elatináceas tales como yerbecilla (Elatine triandra SCHK.);

melíaceas tales como picacuellos (Abutilon theophrasti MEDIC.), y escoba dura (Sida spinosa L.); compuestas tales como abrojo común (Xanthium strumarium L.), altamisa (Ambrosia elatior L.), cardo (Breea setosa (BIEB.) KITAM.), manzanilla (Galinsoga ciliata Blake), manzanilla dulce o manzanilla de Castilla (Matricaria chamomilla L.); solanáceas tales como hierba mora (Solanum nigrum L.), y la hierba del diablo (Datura stramonium); amarantáceas tales como el amaranto verde (Amaranthus viridis L.), y el bleo o moco de pavo (Amaranthus retroflexus L.); poligonáceas tales como pata de perdiz (Polygonum lapathifolium L.), persicaria (Polygonum persicaria L.), enredadera anual (Polygonum convolvulus L.), y lengua de pájaro (Polygonum aviculare L.); crucíferas tales como mastuerzo (Cardamine flexuosa WITH.), bolsa de pastor (Capsella bursa-pastoris Medik.), y mostaza india (Brassica juncea Czern.); convolvuláceas tales como campanilla (Ipomoea purpurea L.), correhuela (Calystegia arvensis L.), y campanilla morada (Ipomoea hederacea Jacq.); Chenopodiáceas tales como cenizo (Chenopodium album L.), y morenita (Kochia scoparia Schrad.); Portulacáceas tales como verdolaga (Portulaca oleracea L.); leguminosas tales como guanina (Cassia obtusifolia L.); cariofiláceas tales como pamplina o capiquí (Stellaria media L.); labiadas tales como la ortiga muerta menor (Lamium amplexicaule L.); rubiáceas tales como catchweed (Galium spurium L.); euforbiáceas tales como la hoja de cobre (Acalypha australis L.); y Comelináceas tales como ángel del amanecer (Commelina communis L.).

En consecuencia, los mismos pueden utilizarse eficazmente para controlar de manera selectiva o no selectiva las malezas nocivas en el cultivo de plantas útiles tales como el maíz, (Zea mays L.), soja (Glycine max Merr.), algodón (Gossypium spp.), trigo (Triticum spp.), arroz (Oryza sativa L.), cebada (Hordeum vulgare L.), centeno (Secale cereale L.), avena (Avena sativa L.), sorgo (Sorghum bicolor Moench), colza (Brassica napus L.), girasol (Helianthus annuus L.), remolacha azucarera (Beta vulgaris L.), caña de azúcar (Saccharum officinarum L.), zoisia (Zoysia japonica stend), maní (Arachis hypogaea L.), lino (Linum usitatissimum L.), tabaco (Nicotiana tabacum L.), y café (Coffea spp.). Particularmente, los compuestos de la presente invención se usan eficazmente para controlar de manera selectiva las malezas nocivas en el cultivo del maíz, soja, algodón, trigo, arroz, colza, girasol,

remolacha azucarera, caña de azúcar, zoisia, maní, lino, tabaco, café y similares, y entre ellos, especialmente el maíz, el trigo, el arroz, la zoisia y similares. En el cultivo de dichas plantas, por ejemplo, en el cultivo del maíz, entre las malezas nocivas mencionadas más arriba, las gramíneas y las malváceas son, por ejemplo, malezas nocivas típicas, y la cola de zorra verde, el pasto guinea y el picacuellos que pertenecen a este grupo se pueden mencionar, por ejemplo, como malezas difíciles de controlar. Mientras son seguros para los cultivos, los compuestos de la presente invención se pueden utilizar particularmente de manera eficaz no solo para controlar las malezas nocivas mencionadas anteriormente sino también para controlar malezas nocivas más rebeldes como la cola de zorra verde, el pasto guinea, el picacuellos y la cola de zorra gigante.

El compuesto de la presente invención puede mezclarse con distintos aditivos agrícolas y aplicarse en forma de distintas formulaciones tales como polvos, gránulos, gránulos dispersables en agua, polvos humectables, comprimidos, píldoras, cápsulas (que incluyen una formulación en vuelta en una película soluble en agua), suspensiones a base de agua, suspensiones a base de aceite, microemulsiones, suspoemulsiones, polvos solubles en agua, concentrados emulsionables, concentrados solubles o pastas. El compuesto puede usarse en cualquier formulación que se utilice comúnmente en este campo, en tanto y en cuanto se cumpla con ello el objetivo de la presente invención.

Los aditivos que se utilizan para la formulación incluyen, por ejemplo, un portador sólido tal como tierra diatomácea, cal muerta, carbonato de calcio, talco, carbón blanco, caolín, bentonita, una mezcla de caolinita y sericita, arcilla, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, mirabilita, zeolita o almidón; un solvente tal como agua, tolueno, xileno, nafta solvente, dioxano, acetona, isoforona, metil isobutil cetona, clorobenceno, ciclohexano, dimetil sulfóxido, N,N-dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidone o un alcohol; un agente tensioactivo aniónico tal como una sal de ácido graso, un benzoato, un alquilsulfosuccinato, un dialquilsulfosuccinato, un policarboxilato, una sal de éster de ácido alquilsulfúrico, un sulfato de alquilo, un sulfato de alquilarilo, un sulfato de alquil diglicol éter, una sal de éster de alcohol y ácido sulfúrico, un sulfonato de alquilo, un sulfonato de alquilarilo,

un sulfonato de arilo, un lignin sulfonato, un disulfonato de alquildifenil éter, un sulfonato de poliestireno, una sal de un éster de ácido alquilfosfórico, un fosfato de alquilarilo, un fosfato de estirilarilo, , una sal de un éster de polioxietilen alquil éter y ácido sulfúrico, un sulfato de polioxietilen alquilaril éter, una sal de un éster de polioxietilen alquilaril éter y ácido sulfúrico, un fosfato de polioxietilen alquil éter, una sal de un éster de polioxietilen alquilarilo y ácido fosfórico, una sal de un éster de polioxietilen aril éter y ácido fosfórico, un sulfonato de naftaleno condensado de formaldehído o un sulfonato de alquilnaftaleno condensado de formaldehído; un agente tensioactivo no iónico tal como un éster de ácido graso de sorbitán, un éster de ácido graso de glicerina, un poliglicérido de ácido graso, un alcohol graso poliglicol éter, acetilen glicol, acetilen alcohol, un polímero en bloque de oxialquileno, un polioxietilen alquil éter, un polioxietilen alquilaril éter, un polioxietilen estirilaril éter, un polioxietilen glicol alquil éter, polietilen glicol, un éster graso de polioxietileno, un éster graso de polioxietilen sorbitan, un éster graso de polioxietilen glicerina, un aceite de ricino hidrogenado con polioxietileno o un éster graso de polioxipropileno, y un aceite vegetal o aceite mineral tal como aceite de oliva, aceite de kapok, aceite de ricino, aceite de palma, aceite de camelia, aceite de coco, aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite de salvado de arroz, aceite de maní, aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceite de colza, aceite de linaza, aceite de tung o parafinas líquidas. Estos aditivos pueden seleccionarse adecuadamente para usarse solos o en combinación como una mezcla de dos o más, en tanto y en cuanto se cumpla el objetivo de la presente invención. Además, se pueden seleccionar adecuadamente otros aditivos conocidos en este campo distintos a los mencionados más arriba. Por ejemplo, se pueden utilizar distintos aditivos de uso frecuente tales como agentes de relleno, espesantes, antisedimentantes, anticongelantes, estabilizadores de dispersión, safeners, agentes anti-hongo, agentes espumantes, desintegradores y aglutinantes. La relación de mezclado del compuesto de la presente invención con respecto a los distintos aditivos puede ser de 0,1:99,9 a 95:5, preferentemente de 0,2:99,8 a 85:15.

La dosis del herbicida que contiene el compuesto de la presente invención no puede definirse de manera general, dado que varía de acuerdo a las condiciones del

tiempo, a las condiciones del suelo, al tipo de formulación, al tipo de malezas que se controlan, a la época de aplicación, etc. Sin embargo, se aplica normalmente en una cantidad del compuesto de la presente invención de 0,1 a 5.000 g, preferentemente de 0,5 a 1.000 g, más preferentemente de 1 a 500 g, por hectárea. La presente invención incluye dicho método para controlar malezas no deseadas, mediante dichas aplicaciones de herbicida.

Además, el herbicida que contiene el compuesto de la presente invención puede mezclarse con o utilizarse en combinación con otros productos químicos, fertilizantes o agentes reductores de la fototoxicidad de uso agrícola, con los cuales se puede obtener en ciertas ocasiones efectos o actividades sinérgicas. Tales productos químicos de uso agrícola incluyen, por ejemplo, un herbicida, un fungicida, un antibiótico, una hormona para plantas y un insecticida. Especialmente, con una composición herbicida mixta que contiene un compuesto de la presente invención mezclado con o utilizado en combinación con uno o más compuestos activos de otros herbicidas, se puede mejorar y adaptar a las instrucciones deseadas la variedad de malezas que se controlarán, el momento de aplicación de la composición, las actividades herbicidas, etc. El compuesto de la presente invención y los compuestos activos de otros herbicidas se pueden formular de manera separada y mezclarse para su utilización en el momento de la aplicación o pueden formularse juntos. La presente invención incluye dicha composición herbicida mixta.

La relación de mezclado del compuesto de la presente invención con respecto a los compuestos activos de otros herbicidas se puede definir de manera general, dado que varía de acuerdo a las condiciones del tiempo, a las condiciones del suelo, a los tipos de formulación, al momento de la aplicación, al método de aplicación, etc., sin embargo los otros herbicidas se encuentran mezclados en una cantidad de 0,001 a 10.000 partes en peso, preferentemente de 0,01 a 1.000 partes en peso por tipo de compuesto activo, en base a 1 parte en peso del compuesto de la presente invención. Además, la dosis para la aplicación es tal que la cantidad total de los compuestos activos es de 0,1 a 10.000 g, preferentemente de 0,2 a 5.000 g, más preferentemente de 10 a 3.000 g, por hectárea. La presente invención incluye un método para controlar malezas no deseadas, mediante la aplicación de dicha composición

herbicida mixta.

Otro compuesto activo como herbicida incluye, por ejemplo, los siguientes compuestos (los nombres comunes incluyen a los nombres que se encuentran bajo solicitud de aprobación por parte de la ISO). En el caso de que dichos compuestos tengan sales, alquil ésteres, etc., los mismos se encuentran incluidos, aún cuando no se hayan mencionado específicamente.

(1) Los que se cree que exhiben efectos herbicidas por alteración de las actividades hormonales de las plantas, tales como un tipo de fenoxi como 2,4-D, 2,4-D-butotil, 2,4-D-butil, 2,4-D-dimetilamonio, 2,4-D-diolamina, 2,4-D-etil, 2,4-D-2-etilhexil, 2,4-D-isobutil, 2,4-D-isotil, 2,4-D-isopropil, 2,4-D-isopropilamonio, 2,4-D-sodio, 2,4-D-isopropanolamonio, 2,4-D-trolamina, 2,4-DB, 2,4-DB-butil, 2,4-DB-dimetilamonio, 2,4-DB-isotil, 2,4-DB-potasio, 2,4-DB-sodio, diclorprop, diclorprop-butotil, diclorprop-dimetilamonio, diclorprop-isotil, diclorprop-potasio, diclorprop-P, diclorprop-P-dimetilamonio, diclorprop-P-potasio, diclorprop-P-sodio, MCPA, MCPA-butotil, MCPA-dimetilamonio, MCPA-2-etilhexil, MCPA-potasio, MCPA-sodio, MCPA-tioetil, MCPB, MCPB-etil, MCPB-sodio, mecoprop, mecoprop-butotil, mecoprop-sodio, mecoprop-P, mecoprop-P-butotil, mecoprop-P-dimetilamonio, mecoprop-P-2-etilhexil, mecoprop-P-potasio, naproanilida o clomeprop; un tipo de ácido carboxílico aromático tal como 2,3,6-TBA, dicamba, dicamba-butotil, dicamba-diglicolamina, dicamba-dimetilamonio, dicamba-diolamina, dicamba-isopropilamonio, dicamba-potasio, dicamba-sodio, diclobenil, picloram, picloram-dimetilamonio, picloram-isotil, picloram-potasio, picloram-triisopropanolamonio, picloram-triisopropilamonio, picloram-trolamina, triclopir, triclopir-butotil, triclopir-trietilamonio, clopiralid, clopiralid-olamina, clopiralid-potasio, clopiralid-triisopropanolamonio o aminopirialid; y otros como naptalam, naptalam-sodio, benazolin, benazolin-etil, quinclorac, quinmerac, diflufenzopir, diflufenzopir-sodio, fluroxipir, fluroxipir-2-butoxi-1-metiletil, fluroxipir-meptil, clorflurenol o clorflurenol-metil.

(2) Los que se cree que exhiben efectos herbicidas por inhibición de la fotosíntesis de las plantas, tales como un tipo de urea como clorotoluron, diuron, fluometuron, linuron, isoproturon, metobenzuron, tebutiuron, dimefuron, isouron, carbutilato,

metabenzthiazuron, metoxuron, monolinuron, neburon, siduron, terbumeton o trietazina; un tipo de triazina tal como simazina, atrazina, atratona, simetrin, prometrin, dimetametrin, hexazinona, metribuzin, terbutilazina, cianazina, ametrin, cibutrina, triaziflam, terbutrin, propazina, metamitron, prometona o indaziflam; un tipo de uracil tal como bromacil, bromacil-litio, lenacil o terbacil; un tipo de anilida tal como propanil o cipromid; un tipo de carbamato tal como swep, desmedifam o fenmedifam; un tipo de hidroxibenzonitrilo tal como bromoxinil, bromoxinil-octanoato, bromoxinil-heptanoato, ioxinil, ioxinil-octanoato, ioxinil-potasio o ioxinil-sodio; y otros tales como piridato, bentazona, bentazona-sodio, amicarbazona, metazol o pentanoclor.

(3) Un tipo de sal de amonio cuaternario tal como paraquat o diquat, de la cual se cree que se convierte a radicales libres por sí sola para formar oxígeno activo en el cuerpo de la planta y muestra una rápida eficacia herbicida.

(4) Los que se cree que exhiben efectos herbicidas por inhibición de la biosíntesis de la clorofila y acumulación anormal de una sustancia fotosensible de peróxido en el cuerpo de la planta, tal como un tipo de difeniléter como nitrofen, chlometoxifen, bifenox, acifluorfen, acifluorfen-sodio, fomesafen, fomesafen-sodio, oxifluorfen, lactofen, aclonifen, etoxifen-etil(HC-252), fluoroglicofen-etil o fluoroglicofen; un tipo de imida cíclica tal como clorftalim, flumioxazin, flumiclorac, flumiclorac-pentil, cinidon-etil o flutiacet-metil; y otros tales como oxadiargil, oxadiazon, sulfentrazona, carfentrazona-etil, tidiazimin, pentoxazona, azafenidin, isopropazol, piraflufen-etil, benzfendizona, butafenacil, saflufenacil, fluporxam, fluazolato, profluazol, piracilonil, flufenpir-etil o bencarbazona.

(5) Los que se cree que exhiben efectos herbicidas caracterizados por una actividad de blanqueamiento por inhibición de la cromogénesis de las plantas tales como carotenoides como por ejemplo un tipo piridazinona tal como norflurazon, cloridazon o metflurazon; un tipo de pirazol tal como pirazolinato, pirazoxifen, benzofenap, topramezona(BAS-670H) o pirasulfotol; y otros tales como amitrol, fluridona, flurtamona, diflufenican, metoxifenona, clomazona, sulcotriona, mesotriona, tembotriona, tefuriltriona (AVH-301), isoxaflutol, difenzoquat, difenzoquat-metilsulfato, isoxaclortol, benzobiciclon, picolinafen o beflubutamid.

(6) Los que exhiben fuertes efectos herbicidas específicamente con las plantas gramíneas, tales como un tipo de ariloxifenoxipropionico tal como diclofop-metil, diclofop, pirifenop-sodio, fluazifop-butil, fluazifop, fluazifop-P, fluazifop-P-butil, haloxifop-metil, haloxifop, haloxifop-etotil, haloxifop-P, haloxifop-P-metil, quizalofop-etil, quizalofop-P, quizalofop-P-etil, quizalofop-P-tefuril, cihalofop-butil, fenoxaprop-etil, fenoxaprop-P, fenoxaprop-P-etil, metamifop-propil, metamifop, clodinafop-propargil, clodinafop o propaquizafop; un tipo de ciclohexanodiona tal como alloxidim-sodio, alloxidim, cletodim, setoxidim, tralcoxidim, butroxidim, tepraloxidim, profoxidim o cicloxidim; u otros tales como flamprop-M-metil, flamprop-M o flamprop-M-isopropil.

(7) Los que se cree que exhiben efectos herbicidas por inhibición de la biosíntesis de aminoácidos de las plantas, tales como un tipo de sulfonilourea como clorimuron-etil, clorimuron, sulfometuron-metil, sulfometuron, primesulfuron-metil, primesulfuron, bensulfuron-metil, bensulfuron, clorsulfuron, metsulfuron-metil, metsulfuron, cinosulfuron, pirazosulfuron-etil, pirazosulfuron, flazasulfuron, rimsulfuron, nicosulfuron, imazosulfuron, ciclosulfamuron, prosulfuron, azimsulfuron, flupirsulfuron-metil-sodio, flupirsulfuron, triflusulfuron-metil, triflusulfuron, halosulfuron-metil, halosulfuron, thifensulfuron-metil, thifensulfuron, etoxisulfuron, oxasulfuron, etametsulfuron, etametsulfuron-metil, iodosulfuron, iodosulfuron-metil-sodio, sulfosulfuron, triasulfuron, tribenuron-metil, tribenuron, tritosulfuron, foramsulfuron, trifloxisulfuron, trifloxisulfuron-sodio, mesosulfuron-metil, mesosulfuron, ortosulfamuron, flucetosulfuron, amidosulfuron, propirisulfuron (TH-547), NC-620, un compuesto divulgado en WO2005092104; un tipo de triazolopirimidinsulfonamida tal como flumetsulam, metosulam, diclosulam, cloransulam-metil, florasulam, penoxsulam o piroxsulam; un tipo de imidazolinona tal como imazapir, imazapir-isopropilamonio, imazetapir, imazetapir-amonio, imazaquin, imazaquin-amonio, imazamox, imazamox-amonio, imazametabenz, imazametabenz-metil o imazapic; un tipo de ácido pirimidinilsalicílico tal como piritiobac-sodio, bispiribac-sodio, piriminobac-metil, piribenzoxim, piriftalid, primesulfan (KUH-021); un tipo de sulfonilaminocarboniltriazolinona tal como flucarbazona, flucarbazona-sodio, propoxicarbazona-sodio o propoxicarbazona; y

otros tales como glifosato, glifosat-sodio, glifosato-potasio, glifosato-amonio, glifosato-diamonio, glifosato-isopropilamonio, glifosato-trimesio, glifosato-sesquisodio, glufosinato, glufosinato-amonio, glufosinato-P, glufosinato-P-amonio, glufosinato-P-sodio, bilanafos, bilanafos-sodio o cinmetilin.

(8) Los que se cree que exhiben efectos herbicidas por inhibición de la mitosis celular de las plantas, tales como un tipo de dinitroanilina tal como trifluralin, orizalin, nitralin, pendimetalin, etalfluralin, benfluralin, prodiamina, butralin o dinitramina; un tipo de amida tal como bensulida, napropamida, propizamida o pronamida; un tipo de fósforo orgánico tal como amiprofos-metil, butamifos, anilofos o piperofos; un tipo de fenil carbamato tal como profam, clorprofam, barban o carbetamida; un tipo de cumilamina tal como daimuron, cumiluron, bromobutida o metildimron; y otros tales como asulam, asulam-sodio, ditiopir, tiazopir, clortal-dimetil, clortal o difenamid.

(9) Los que se cree que exhiben efectos herbicidas por inhibición de la biosíntesis de las proteínas o de la biosíntesis de los lípidos de las plantas, tales como un tipo de cloroacetamida tal como alaclor, metazaclor, butaclor, pretilaclor, metolaclor, S-metolaclor, tenilclor, petoxamid, acetoclor, propaclor, dimetenamid, dimetenamid-P, propisoclor o dimetaclor; un tipo de tiocarbamato tal como molinato, dimepiperato, piributicarb, EPTC, butilato, vernolato, pebulato, cicloato, prosulfocarb, esprocarb, tiobencarb, dialato, tri-alato o orbencarb; y otros tales como etobenzanid, mefenacet, flufenacet, tridifano, cafenstrol, fentrazamida, oxaziclomefona, indanofan, benfuresato, piroxasulfona (KIH-485), dalapon, dalapon-sodio, TCA-sodio o ácido tricloroacético.

(10) MSMA, DSMA, CMA, endotal, endotal-dipotasio, endotal-sodio, endotal-mono(N,N-dimetilalquiloamonio), etofumesato, clorato de sodio, ácido pelargonico, ácido nonanoico, fosamina, fosamina-amonio, pinoxaden, ipfencarbazona (HOK-201), acloleín, sulfamato de amonio, bórax, ácido cloroacético, cloroaceto de sodio, cianamida, ácido metilarsónico, ácido dimetilarsínico, dimetilarsinato de sodio, dinoterb, dinoterb-amonio, dinoterb-diolamina, dinoterb-acetato, DNOC, sulfato ferroso, flupropanato, flupropanato-sodio, isoxaben, mefluidida, mefluidida-diolamina, metam, metam-amonio, metam-potasio, metam-sodio, metil isotiocianato, pentaclorofenol, pentaclorofenóxido de sodio, laurato de pentaclorofenol,

quinoclamina, ácido sulfúrico, sulfato de urea, etc.

(11) Los que se cree que exhiben efectos herbicidas por ser parásitos de las plantas, tales como Xanthomonas campestris, Epicoccossirus nematosorus, Epicoccossirus nematosperus, Exserohilum monoseras o Drechsrela monoceras.

Ahora se proporcionarán ejemplos de las formas de realización preferidas de la presente invención, pero debe comprenderse que la presente invención de ningún modo se encuentra limitada por los mismos.

(1) 1-(4-(3-(Etoximetil)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1-metil-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato (el siguiente compuesto No. 1-1)

(2) Metil 3-(5-(1-(metoxicarboniloxi)etoxi)-1-metil-1H-pirazol-4-carbonil)-2-metil-6-(metilsulfonil)benzoato (el siguiente compuesto No. 1-2)

(3) 1-(4-(3-(Metoximetil)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1-metil-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato (el siguiente compuesto No. 1-3)

(4) 1-(4-(3-(Etoximetil)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1-metil-1H-pirazol-5-iloxi)etil etil carbonato (el siguiente compuesto No. 1-4)

(5) Etil 1-(4-(3-(2-isopropoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1-metil-1H-pirazol-5-iloxi)etil carbonato (el siguiente compuesto No. 1-5)

(6) 1-(4-(3-(2-Metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato (el siguiente compuesto No. 1-6)

(7) 1-(1-Etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato (el siguiente compuesto No. 2-1)

(8) Metil 3-(5-(1-(metoxicarboniloxi)etoxi)-1-etil-1H-pirazol-4-carbonil)-2-metil-6-(metilsulfonil)benzoato (el siguiente compuesto No. 2-2)

(9) Etil 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-3-metil-1H-pirazol-5-iloxi)etil carbonato (el siguiente compuesto No. 2-3)

(10) Etil 1-(1-n-propil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1H-pirazol-5-iloxi)etil carbonato (el siguiente compuesto No. 3-1)

(11) 1-(1-Isopropil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato (el siguiente compuesto No. 4-1)

(12) (5-Hidroxi-1-metil-1H-pirazol-4-il)(3-(2-isopropiletoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona (el siguiente compuesto No. 5-1)

(13) (5-Hidroxi-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona (el siguiente compuesto No. 5-2)

(14) (5-Hidroxi-1-metil-3-etil-1H-pirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona (el siguiente compuesto No. 5-3)

(15) (1-Etil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona (el siguiente compuesto No. 6-1)

(16) (5-Hidroxi-1-n-propil-1H-pirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona (el siguiente compuesto No. 7-1)

(17) (5-Hidroxi-1-isopropil-1H-pirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona (el siguiente compuesto No. 8-1)

(18) (5-Hidroxi-1-isopropil-3-metil-1H-pirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona (el siguiente compuesto No. 8-2)

(19) Sal de metal de (5-hidroxi-1-etil-1H-pirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona

(20) Sal de potasio de (5-hidroxi-1-etil-1H-pirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona

(21) Sal de sodio de (5-hidroxi-1-etil-1H-pirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona

(22) Una composición herbicida que comprende un compuesto de pirazol de los ejemplos (1) a (21) mencionados más arriba o su sal, y un adyuvante agrícola.

(23) Un método para controlar plantas no deseadas o inhibir su crecimiento, que comprende la aplicación de una cantidad eficaz como herbicida del compuesto de pirazol de los ejemplos (1) a (21) mencionados más arriba o su sal a las plantas no deseadas o al sitio donde crecen.

(24) El método del ejemplo (23) mencionado más arriba, en el cual se controlan las plantas no deseadas o se inhibe su crecimiento en un campo de maíz.

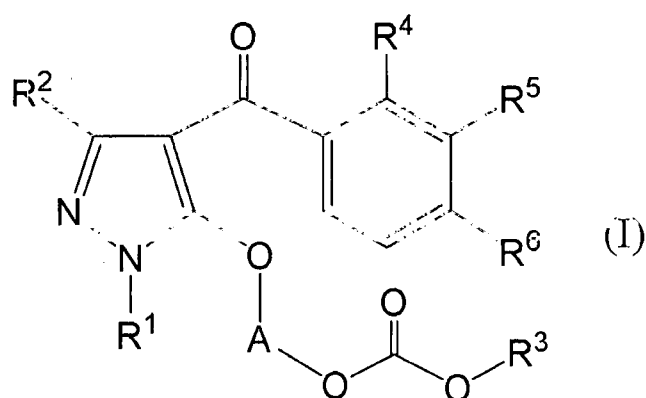
(25) El método del ejemplo (24) mencionado más arriba, en el cual el maíz es un maíz transformado.

(26) El método del ejemplo (23) mencionado más arriba, en el cual se controlan las plantas no deseadas o se inhibe su crecimiento en un campo de trigo, cebada o centeno.

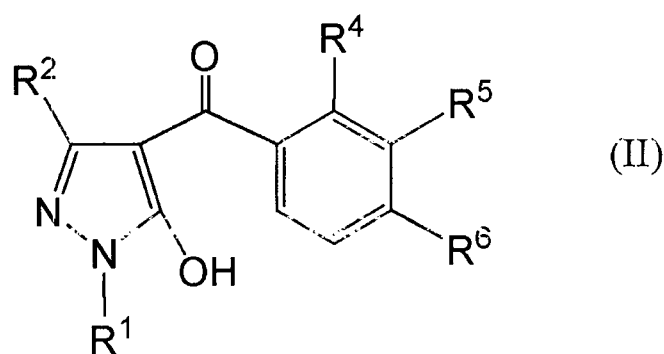
(27) El método del ejemplo (23) mencionado más arriba, en el cual se controlan las plantas no deseadas o se inhibe su crecimiento en un campo de arroz.

(28) El método del ejemplo (23) mencionado más arriba, en el cual se controlan las plantas no deseadas o se inhibe su crecimiento en un campo no agrícola.

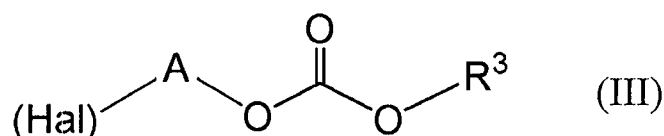
(29) Un proceso para producir un compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (I) o su sal:



en la cual R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y A son como se han definido anteriormente, proceso que comprende hacer reaccionar un compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (II) o su sal:



en la cual R¹, R², R⁴, R⁵ y R⁶ son como se han definido anteriormente, con un compuesto representado mediante la fórmula (III):



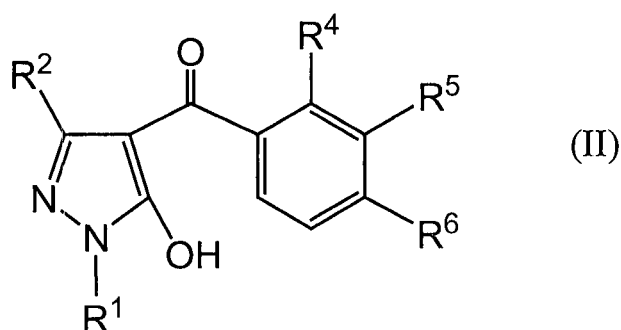
en la cual R³, Hal y A son como se han definido anteriormente.

(30) El proceso del ejemplo (29) mencionado más arriba, el cual se lleva a cabo en presencia de bromuro de n-tetrabutilamonio y un solvente aromático.

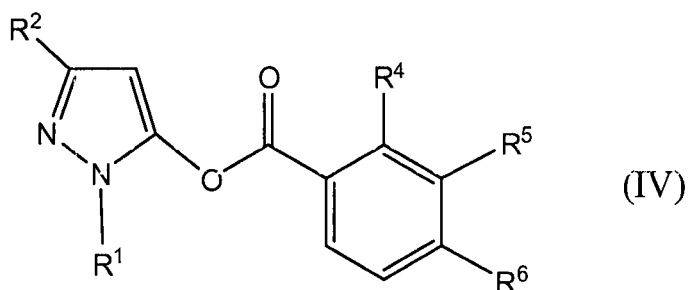
(31) El proceso del ejemplo (30) mencionado más arriba en el cual el solvente

aromático es tolueno.

(32) Un proceso para producir un compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (II):



en la cual R^1 , R^2 , R^4 , R^5 y R^6 son como se han definido anteriormente, o su sal, proceso que comprende someter a un compuesto representado mediante la fórmula (IV):



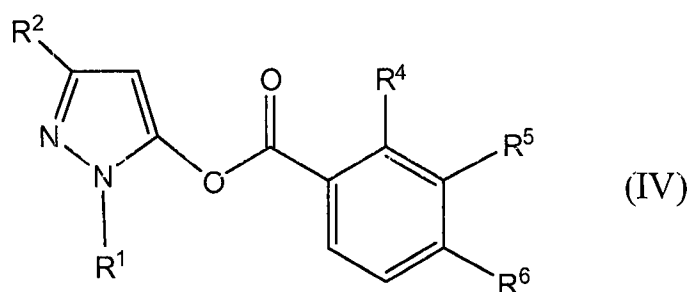
en la cual R^1 , R^2 , R^4 , R^5 y R^6 son como se han definido anteriormente, a una reacción de transposición en presencia de un carbonato de metal alcalino y un solvente aromático.

(33) El proceso del ejemplo (32) mencionado más arriba, en el cual el carbonato de metal alcalino es carbonato de potasio.

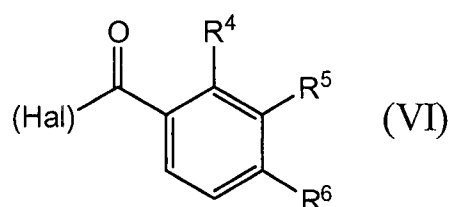
(34) El proceso del ejemplo (32) mencionado más arriba, en el cual el solvente aromático es tolueno.

(35) El proceso del ejemplo (32) mencionado más arriba, en el cual la sal de la fórmula (II) es una sal de potasio.

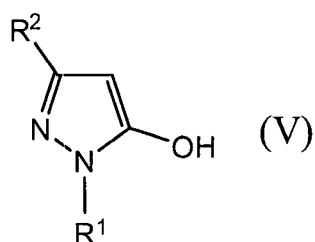
(36) Un proceso para producir un compuesto representado mediante la fórmula (IV):



en la cual R^1 , R^2 , R^4 , R^5 y R^6 son como se han definido anteriormente, proceso que comprende hacer reaccionar un compuesto representado mediante la fórmula (VI):



en la cual R^4 , R^5 , R^6 y Hal son como se han definido anteriormente, con un compuesto representado mediante la fórmula (V):

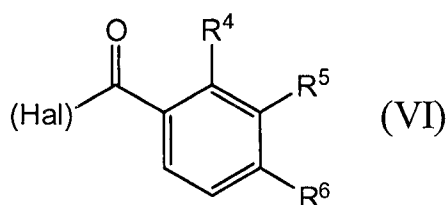


en la cual R^1 y R^2 son como se han definido anteriormente, o su sal, en presencia de una base y un solvente aromático.

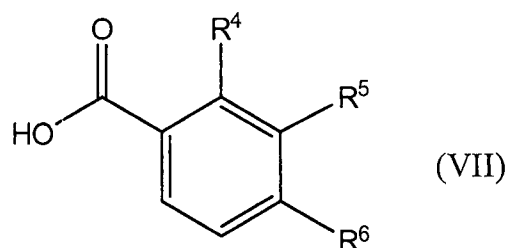
(37) El proceso del ejemplo (36) mencionado más arriba, en la cual la base es trietilamina.

(38) El proceso del ejemplo (36) mencionado más arriba, en el cual el solvente aromático es tolueno.

(39) Un proceso para producir el compuesto representado mediante la fórmula (VI):



en la cual R^4 , R^5 , R^6 y Hal son como se ha definido anteriormente, proceso que comprende hacer reaccionar un compuesto representado mediante la fórmula (VII):

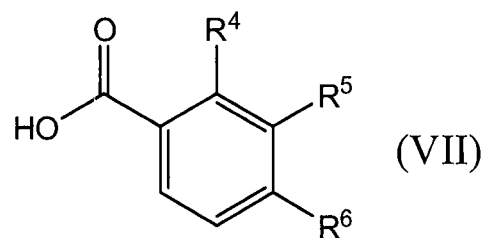


en la cual R^4 , R^5 y R^6 son como se han definido anteriormente, con un agente halogenante en presencia de un solvente aromático.

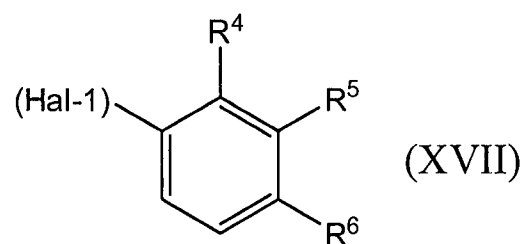
(40) El proceso del ejemplo (39) mencionado más arriba, en el cual el agente halogenante es cloruro de tionilo.

(41) El proceso del ejemplo (39) mencionado más arriba, en el cual el solvente aromático es tolueno.

(42) Un proceso para producir el compuesto representado mediante la fórmula (VII):



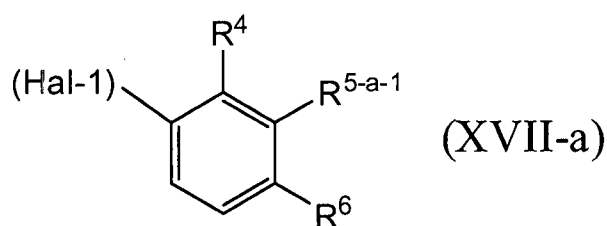
en la cual R^4 , R^5 y R^6 son como se han definido anteriormente, proceso que comprende hacer reaccionar un compuesto representado mediante la fórmula (XVII):



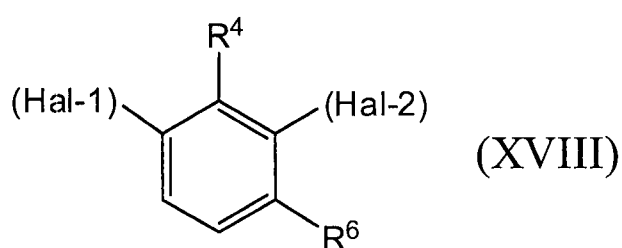
en la cual R^4 , R^5 , R^6 y Hal-1 son como se han definido anteriormente, con monóxido de carbono o su equivalente, y H_2O , en presencia de un catalizador y una base utilizando un alcohol C_4 como solvente.

(43) El proceso del ejemplo (42) mencionado más arriba, en el cual el alcohol C_4 es alcohol ter-butilico.

(44) Un proceso para producir un compuesto representado mediante la fórmula (XVII-a):



en la cual Hal-1, R^4 , R^6 y R^{5-a-1} son como se han definido anteriormente, proceso que comprende hacer reaccionar un compuesto representado mediante la fórmula (XVIII):

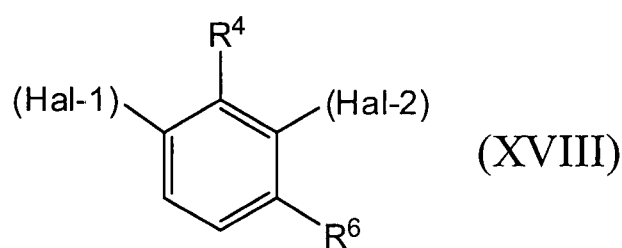


en la cual R^4 , R^6 , Hal-1 y Hal-2 son como se han definido anteriormente, con un compuesto representado mediante la fórmula (XIX): $HO-R^a$ en la cual R^a es como se ha definido anteriormente, en presencia de un hidróxido de metal alcalino y un solvente aromático.

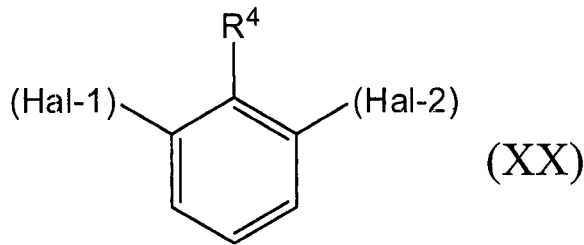
(45) El proceso del ejemplo (44) mencionado más arriba, en el cual el hidróxido de metal alcalino es hidróxido de sodio.

(46) El proceso del ejemplo (44) mencionado más arriba, en el cual el solvente aromático es tolueno.

(47) Un proceso para producir un compuesto representado mediante la fórmula (XVIII):

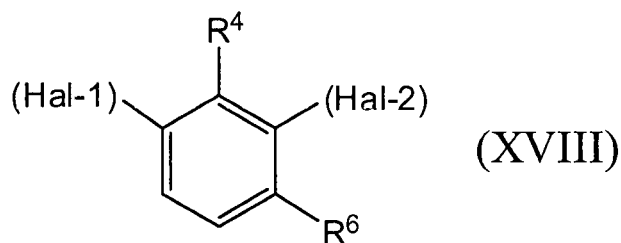


en la cual Hal-1, Hal-2, R^4 y R^6 son como se han definido anteriormente, proceso que comprende hacer reaccionar un compuesto representado mediante la fórmula (XX):



en la cual R^4 , Hal-1 y Hal-2 son como se han definido anteriormente, con $(R^6)(\text{Hal}-3)$, en donde R^6 y Hal-3 son como se han definido anteriormente, en presencia de cloruro férrico.

(48) Un proceso para obtener un producto de un compuesto representado mediante la fórmula (XVIII):



en la cual R^4 , R^6 , Hal-1 y Hal-2 son como se han definido anteriormente, y Hal-1 y Hal-2 pueden ser iguales o distintos uno de otro, dicho proceso comprende agregar un ácido inorgánico y un solvente de alcohol simultáneamente o de manera separada a una mezcla que comprende el compuesto representado mediante la fórmula (XVIII) y un ácido.

(49) El proceso del ejemplo (48) mencionado más arriba, en el cual la mezcla del ejemplo (48) se obtiene mediante la reacción del ejemplo (47).

(50) El proceso del ejemplo (48) mencionado más arriba, en el cual el ácido inorgánico es ácido clorhídrico.

(51) El proceso del ejemplo (50) mencionado más arriba, en el cual el solvente de alcohol es un alcohol C_3 .

EJEMPLOS

A continuación se describirá la presente invención haciendo referencia a los Ejemplos. Sin embargo, debe comprenderse que la presente invención no se limita de modo alguno a dichos Ejemplos específicos. A continuación se describen los ejemplos de preparación para los compuestos de la presente invención.

EJEMPLO DE PREPARACIÓN 1

Preparación de 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-

1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato (el siguiente compuesto No. 2-1)

Se disolvió 5-Hidroxi-1-etilpirazol-4-il 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil cetona (300 mg) en 2-butanona (10 mL), y se agregaron carbonato de potasio (130 mg) y bromuro de tetrabutilamonio (15 mg). Luego de agitar a temperatura ambiente durante 10 minutos, se agregó 1-cloroetil metil carbonato (pureza: 85%, 270 mg) a temperatura ambiente, luego se calentó y se sometió a reflujo durante 3 horas. Una vez finalizada la reacción, se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se vertió en agua y luego se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con ácido clorhídrico 1N y una solución acuosa saturada de cloruro de sodio, y luego se secó sobre sulfato de sodio anhidro. El solvente se extrajo por destilación bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna con n-hexano:acetato de etilo=1:1, para obtener el producto deseado (180 mg) como un sólido ligeramente amarillo.

EJEMPLO DE PREPARACIÓN 2

Preparación de 1-(1,3-dimetil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato (el siguiente compuesto No. 1-6)

(1) Se disolvió ácido 3-(2-Metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoico (1 g) en cloroformo (20 mL), y se agregó cloruro de oxalilo (500 mg). Se agregó una cantidad catalítica de dimetilformamida, y luego se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. Luego, se extrajo por destilación el solvente bajo presión reducida. El residuo obtenido se disolvió en tetrahidrofurano (5 mL), y luego se agregó lentamente una solución que contenía 5-hidroxi-1,3-dimetilpirazol (450 mg) disuelta en tetrahidrofurano (15 mL). Se agregó trietilamina (0,65 mL), y luego se calentó y se sometió a reflujo durante 5 horas. Una vez finalizada la reacción, se enfrió la mezcla de reacción hasta alcanzar temperatura ambiente y se vertió en agua, luego se acidificó con ácido clorhídrico diluido y se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y luego se secó sobre sulfato de magnesio. El solvente se extrajo por destilación bajo presión reducida.

El residuo obtenido se disolvió en acetonitrilo (20 mL), y se agregaron en frío en

un baño de hielo trietilamina (0,65 mL) y cianohidrina de acetona (100 mg), luego se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. La solución de la reacción se vertió en agua y se lavó con una cantidad pequeña de acetato de etilo. Luego se acidificó la capa acuosa con ácido clorhídrico diluido. Se extrajo con acetato de etilo, y luego la capa orgánica se lavó con una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y luego se secó sobre sulfato de magnesio. El solvente se extrajo por destilación bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó con cromatografía en columna (solvente de desarrollo: acetato de etilo) para obtener 5-hidroxi-1,3-dimetilpirazol-4-il 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil cetona (500 mg, el siguiente compuesto No. 5-2) como un sólido ligeramente amarillo.

(2) Se disolvió 5-Hidroxi-1,3-dimetilpirazol-4-il 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil cetona (300 mg) en 2-butanona (10 mL), y se agregaron carbonato de potasio (130 mg) y bromuro de tetrabutil amonio (15 mg). Luego de agitar a temperatura ambiente durante 10 minutos, se agregó 1-cloroetil metil carbonato (pureza: 85%, 270 mg) a temperatura ambiente, luego se calentó y se sometió a reflujo durante 3 horas. Una vez finalizada la reacción, la solución de la reacción se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en agua y luego se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con una solución clorhídrica 1N y una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y luego se secó sobre sulfato de sodio anhidro. El solvente se extrajo por destilación bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó con cromatografía en columna (n-hexano:acetato de etilo=1:1) para obtener el producto deseado (200 mg) como un sólido ligeramente amarillo.

EJEMPLO DE PREPARACIÓN 3

Preparación de 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato

(1) Se mezclaron 2,6-Diclorotolueno (100 g) y cloruro de metanosulfonilo (85,3 g) y se calentaron hasta 80°C. Luego se agregó cloruro férrico (III) (101 g), y la mezcla se calentó nuevamente hasta 120°C y se agitó bajo calor durante 6 horas. Una vez finalizada la reacción, la mezcla de reacción se enfrió hasta 90°C, y luego se agregó lentamente ácido clorhídrico al 10% (230 mL) para que la temperatura de la mezcla de reacción no descenda rápidamente y solidifique, y a 80°C, se agregó

lentamente isopropanol (230 mL). La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y luego, con agitación vigorosa, y luego se agregaron cristales semilla de 1,3-dicloro-2-metil-4-(metilsulfonil)benceno para que precipite el sólido. El sólido precipitado se recogió mediante filtración y se lavó con un solvente (agua:isopropanol=1:1, 300 mL). El sólido obtenido se disolvió en acetato de etilo (600 mL) bajo calentamiento, a lo cual le siguió la filtración para eliminar los insolubles. El filtrado se concentró para obtener 1,3-dicloro-2-metil-4-(metilsulfonil)benceno (105 g) como un sólido ligeramente amarillo.

$^1\text{H-RMN}$ 400 MHz (CDCl_3 δ ppm):2,57(3H, s), 3,28(3H, s), 7,50(1H, d, $J=8,4\text{Hz}$),7,97(1H, d, $J=8,4\text{Hz}$).

(2) Se mezclaron 1,3-Dicloro-2-metil-4-(metilsulfonil)benceno (13,1 g) y tolueno (40 mL), y se agregaron 2-metoxietanol (4,49 g) y hidróxido de sodio (4,55 g), y luego se calentaron y sometieron a reflujo durante 3 horas. Una vez finalizada la reacción, la mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente, y el solvente se extrajo por destilación bajo presión reducida. Al residuo obtenido se agregó un solvente mezcla de metanol (12 mL) y agua (48 mL), y luego se agitó un poco. Luego, se recoió el sólido formado mediante filtración, luego se lavó con agua y se secó para obtener 1-cloro-3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benceno (12,4 g) como un sólido ligeramente amarillo.

$^1\text{H-RMN}$ 300MHz (CDCl_3 δ ppm):2,41(3H, s), 3,25 (3H, s), 3,43 (3H, s), 3,78-3,81 (2H, m), 4,20-4,22 (2H, m), 7,33 (1H, d, $J=8,4\text{ Hz}$), 7,76 (1H, d, $J=8,7\text{ Hz}$).

(3) Se agregaron 12,5 mL de agua a 237,5 mL de ter-butanol, luego se aplicó gas nitrógeno durante 5 minutos para eliminar el oxígeno disuelto y así preparar un solvente de reacción. En un autoclave de 500 mL, se introdujeron 50,0 g de 1-cloro-3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benceno, 28,5 g de carbonato de sodio, 1,5 g de 1,4-bis(difenilfosfina)butano, el solvente de la reacción anterior, y 1,5 g de 5% Pd/C, y se cerró el autoclave. Con agitación, se llevó a cabo dos veces el lavado con nitrógeno (5,0 MPa) , y luego se realizó dos veces un lavado con monóxido de carbono (5,0 MPa). Finalmente, se llenó con monóxido de carbono (2,5 MPa). Por medio de un horno eléctrico, el autoclave se calentó hasta 160°C, luego se agitó durante 7 horas (300 rps). Luego de enfriarse hasta temperatura ambiente, se eliminó

el gas monóxido de carbono del autoclave. El contenido se vertió en agua y acetato de etilo, y los insolubles se filtraron con celite. Luego, se sometió el filtrado a separación de líquidos, y la capa acuosa se lavó dos veces con acetato de etilo. La capa acuosa se acidificó con ácido clorhídrico (pH=1) y luego se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y se secó sobre sulfato de sodio, y luego se extrajo por destilación el solvente bajo presión reducida para obtener ácido 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoico (50,1 g). Además, el sólido obtenido se lavó con 150 mL de hexano y luego se recogió por filtración y se secó bajo presión reducida para obtener ácido 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoico (48,1 g) como un sólido blanco.

^1H -RMN 300MHz (CDCl_3 δ ppm): 2,63 (3H, s), 3,31 (3H, s), 3,50 (3H, s), 3,82–3,85 (2H, m), 4,22–4,25 (2H, m), 7,92 (2H, s).

(4) Se mezclaron ácido 3-(2-Metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoico (100 g) y tolueno (300 mL), y se agregaron cloruro de tionilo (47,5 g) y DMF (2,5 g), luego se calentaron y agitaron a 100°C durante 2 horas. Una vez finalizada la reacción, se extrajeron por destilación 180 mL de tolueno bajo presión reducida para obtener una solución de cloruro de 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoilo.

(5) A 1-etil-5-hidroxipirazol (42,8 g), se agregaron tolueno (150 mL) y trietilamina (38,6 g) para obtener una solución uniforme, y mientras se mantenía la solución a una temperatura de 30°C como máximo, se agregó gota a gota la solución de cloruro de ácido obtenida en el paso (4) anterior. El interior del envase se lavó además con tolueno (20 mL), y la solución de cloruro de ácido remanente se agregó gota a gota a la solución de reacción. Luego de agitar a temperatura ambiente durante 1 hora, la agitación se realizó a 80°C durante 0,5 hora. La solución de reacción se enfrió a temperatura ambiente y luego se vertió en agua (150 mL) para la separación de líquidos. La capa acuosa luego de la separación de líquidos se extrajo una vez con tolueno (200 mL) y se lavó con una cantidad pequeña de una solución acuosa saturada de cloruro de sodio. Luego, se formó la capa orgánica y se secó sobre sulfato de magnesio. El sulfato de magnesio se filtró, luego se lavó con tolueno

(50 mL) para obtener una solución de tolueno y 1-etil-1H-pirazol-5-yl 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoato.

De la solución de tolueno, se tomó una pequeña cantidad como muestra, se extrajo el tolueno por destilación, y se midió su espectro de ^1H -RMN para confirmar su formación.

^1H -RMN 400 MHz (CDCl_3 δ ppm): 1,46(3H, t, $J=7,6\text{Hz}$), 2,64(3H, s), 3,31(3H, s), 3,48(3H, s), 3,81(2H, t, $J=4,4\text{Hz}$), 4,16(2H, q, $J=7,6\text{Hz}$), 4,24(2H, t, $J=4,4\text{Hz}$), 6,30(1H, d, $J=2,0\text{Hz}$), 7,53(1H, d, $J=2,0\text{Hz}$), 7,95(1H, d, $J=8,4\text{Hz}$), 7,97(1H, d, $J=8,4\text{Hz}$).

(6) La solución de tolueno obtenida en el paso (5) se transfirió a un recipiente equipado con un aparato de deshidratación azeotrópica, y se extrajo por destilación una parte del tolueno (aproximadamente 100 mL) junto con el agua incluida. La solución se enfrió a 80°C , y luego se agregaron DMF (40 mL) y carbonato de potasio en polvo (33,6 g). Con agitación vigorosa, se llevaron a cabo el calentamiento y reflujo, y se extrajo por destilación el tolueno (aproximadamente 100 mL) mediante deshidratación azeotrópica. La deshidratación azeotrópica se llevó a cabo durante 3 horas, y luego se extrajo por destilación una parte del solvente bajo presión reducida para obtener una solución de tolueno que contenía sal de potasio de (5-hidroxi-1-etilpirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)etona.

(7) Se disolvió 1-cloroetil ester de ácido clorofórmico (250 g) en dietil éter (1 L), y mediante enfriamiento con hielo, se agregaron de manera secuencial gota a gota metanol (59 g) y trietilamina (195 g). Una vez finalizada la adición gota a gota, se llevó a cabo la agitación a temperatura ambiente durante 1 hora. Se agregó agua (250 mL) al sistema para la separación de líquidos, y la capa orgánica se lavó con ácido clorhídrico diluido. El residuo obtenido mediante la extracción por destilación del solvente se sometió a destilación bajo presión reducida para obtener 1-cloroetil metil carbonato (217,6 g. b. p. $85-90^\circ\text{C}/0,085-0,093\text{ MPa}$).

^1H -RMN 400 MHz (CDCl_3 δ ppm): 1,79(3H, d, $J=4,4\text{Hz}$), 3,82(3H, s), 6,39(1H, q, $J=6,0\text{Hz}$).

(8) La solución de tolueno obtenida en el paso (6) se enfrió a 90°C , y se agregó bromuro de tetra-*n*-butilamonio (5,6 g), y se agregó lentamente gota a gota 1-

cloroetil metil carbonato (62,5 g). Una vez finalizada la adición gota a gota, la solución de reacción se agitó a 100°C durante 3 horas, y luego se enfrió a 50°C. Se agregó hexano (150 mL), y luego se agitó durante 30 minutos. Además, se agregó secuencialmente agua (100 mL) y ácido clorhídrico 3N (100 mL), después de lo cual se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. Los cristales precipitados se recogieron por filtración, se lavaron con agua y se volvieron a lavar con una mezcla líquida (300 mL) de hexano:tolueno=1:2, para obtener el producto deseado seco (120,9 g) como un sólido ligeramente marrón.

EJEMPLO DE PREPARACIÓN 4

Preparación de 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato

(1) En metanol (20 mL), se mezclaron 5-hidroxi-1-etilpirazol-4-il 3-(2-metoxietoxi-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil) cetona (1 g) e hidróxido de potasio (180 mg), luego se calentó y se sometió a reflujo durante 1 hora. La solución obtenida se enfrió a temperatura ambiente, y luego se extrajo el solvente por destilación bajo presión reducida para obtener una sal de potasio de (1-etil-5-hidroxipirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona (1 g) como un aceite ligeramente marrón.

¹H-RMN 400 MHz (CD₃ OD δppm) : 1,21(3H, t, J=7,2Hz), 2,27(3H, s), 3,27(3H, s), 3,42(3H, s), 3,76(4H, m), 4,19(2H, m), 7,15(1H, d, J=7,6Hz), 7,75(1H, d, J=7,6Hz).

(2) La sal de potasio de (5-hidroxi-1-etilpirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona (1 g) obtenida en el paso (1) se disolvió en 2-butanona (10 mL), y se agregó bromuro de tetrabutilamonio (15 mg). Luego, la reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 1 para obtener el producto deseado.

EJEMPLO DE PREPARACIÓN 5

Preparación de 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato

(1) Se obtuvo una sal de sodio de (1-etil-5-hidroxipirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona (1 g) llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 4 con la excepción de que el

hidróxido de potasio del Ejemplo de preparación 4 anterior se cambió por hidróxido de sodio.

¹H-RMN 400 MHz (CD₃OD δppm) : 1,20(3H, t, J=7,2Hz), 2,27(3H, s), 3,26(3H, s), 3,42(3H, s), 3,74(2H, q, J=7,2Hz), 3,77(2H, m), 4,18(2H, m), 7,16(1H, d, J=8,4Hz), 7,74(1H, d, J=8,4Hz).

(2) La sal de sodio (300 mg) de (1-etil-5-hidroxi-4-il)(3-(2-metoxietoxi-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)acetona (1 g) obtenida en el paso (1) se hizo reaccionar del mismo modo que en el Ejemplo de preparación 4(2) anterior para obtener el producto deseado.

EJEMPLO DE PREPARACIÓN 6

Preparación de 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato

(1) Se disolvió ácido 3-(2-Metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoico (500 mg) en cloroformo (20 mL), y se agregaron cloruro de oxalilo (500 mg) y una cantidad catalítica de DMF, luego se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. Bajo presión reducida, se extrajeron por destilación el solvente y el exceso de reactivo para obtener cloruro de 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoilo (520 mg) como un producto aceitoso.

¹H-RMN 400 MHz (CDCl₃ δppm): 2,50(3H, s), 3,26(3H, s), 3,44(3H, s), 3,77(2H, m), 4,18(2H, m), 7,92(1H, d, J=8,8Hz), 7,96(1H, d, J=8,8Hz).

(2) Se preparó y se hizo reaccionar una solución de tolueno y cloruro de 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoilo obtenido en el paso (1) anterior del mismo modo que en el Ejemplo de preparación 3 (5) anterior y siguiente(s) para obtener el producto deseado.

A continuación, se muestran ejemplos típicos de los compuestos de la presente invención en las Tablas 1 a 8, y los datos respectivos de espectro de ¹H-RMN se muestran en la Tabla 9. Estos compuestos pueden prepararse de acuerdo con los Ejemplos de preparación anteriores o con los distintos procesos mencionados más arriba. En la presente, en las Tablas 1 a 9, "No." representa el número de compuesto. Además, en dichas Tablas, Me representa un grupo metilo, Et un grupo etilo, n-Pr un grupo n-propilo, y i-Pr un grupo isopropilo. Además, el lado izquierdo de -A- está

unido al lado pirazol, y el lado derecho de –A– está unido al lado carbonato.

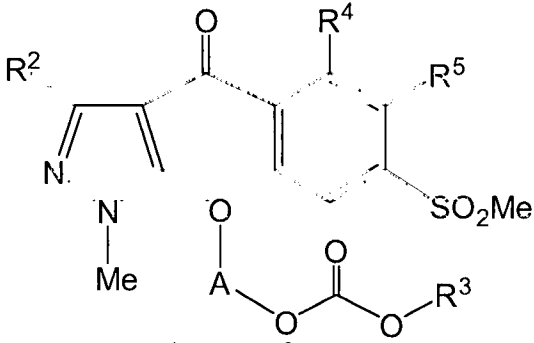


TABLA 1 (R¹=Me, R⁶=SO₂Me)

No.	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	–A–
1–1	H	Me	Me	CH ₂ OEt	–CH(Me)–
1–2	H	Me	Me	C(O)OMe	–CH(Me)–
1–3	H	Me	Me	CH ₂ OMe	–CH(Me)–
1–4	H	Et	Me	CH ₂ OEt	–CH(Me)–
1–5	H	Et	Me	OCH ₂ CH ₂ OCH(Me) ₂	–CH(Me)–
1–6	Me	Me	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe	–CH(Me)–

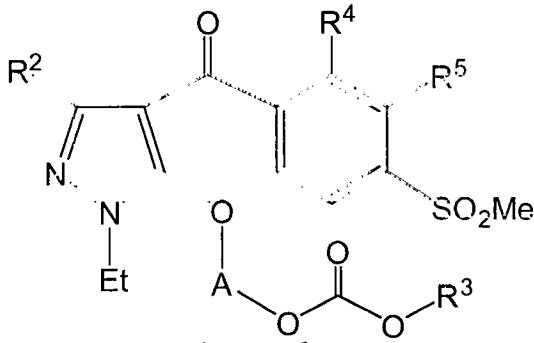


TABLA 2 (R¹=Et, R⁶=SO₂Me)

No.	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	–A–
2–1	H	Me	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe	–CH(Me)–
2–2	H	Et	Me	C(O)OMe	–CH(Me)–
2–3	Me	Et	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe	–CH(Me)–

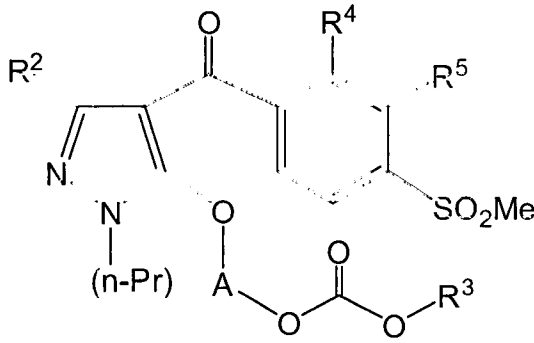


TABLA 3 (R¹=n-Pr, R⁶=SO₂Me)

No.	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	-A-
3-1	H	Et	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe	-CH(Me)-

TABLE 4 (R¹=i-Pr, R⁶=SO₂Me)

No.	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	-A-
4-1	H	Me	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe	-CH(Me)-

TABLE 5 (R¹=Me, R⁶=SO₂Me)

No.	R ²	R ⁴	R ⁵
5-1	H	Me	OCH ₂ CH ₂ OCH(Me) ₂
5-2	Me	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe
5-3	Et	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe

TABLE 6 (R¹=Et, R⁶=SO₂Me)

No.	R ²	R ⁴	R ⁵
6-1	Me	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe

TABLA 9

No.	^1H -RMN δ ppm (Instrumento de medición : JEOL-GSX(400MHz)(Solvente: CDCl_3 a menos que se indique otra cosa, y el caso en el que se utiliza acetona deuterada, se identifica de la siguiente manera: "en Acetona- d_6 ")
1-1	1,25(3H, t, $J=7,0\text{Hz}$), 1,76(3H, d, $J=5,2\text{Hz}$), 2,42(3H, s), 3,24(3H, s), 3,68(1H, q, $J=7,0\text{Hz}$), 3,69(3H, s), 3,72(3H, s), 4,99(2H, br s), 6,74(1H, q, $J=5,2\text{Hz}$), 7,26(1H, s), 7,42(1H, d, $J=8,0\text{Hz}$), 8,04(1H, d, $J=8,0\text{Hz}$).
1-2	1,77(3H, d, $J=5,2\text{Hz}$), 2,32(3H, s), 3,18(3H, s), 3,69(3H, s), 3,71(3H, s), 3,98(3H, s), 6,73(1H, q, $J=5,2\text{Hz}$), 7,27(1H, s), 7,52(1H, d, $J=8,0\text{Hz}$), 7,94(1H, d, $J=8,0\text{Hz}$).
1-3	1,77(3H, d, $J=5,2\text{Hz}$), 2,41(3H, s), 3,21(3H, s), 3,49(3H, s), 3,69(3H, s), 3,71(3H, s), 4,95(2H, br s), 6,74(1H, q, $J=5,2\text{Hz}$), 7,25(1H, s), 7,42(1H, d, $J=8,4\text{Hz}$), 8,04(1H, d, $J=8,4\text{Hz}$).
1-4	1,24(6H, m), 1,76(3H, d, $J=5,6\text{Hz}$), 2,42(3H, s), 2,23(3H, s), 3,68(2H, q, $J=6,8\text{Hz}$), 3,69(3H, s), 4,11(2H, q, $J=7,2\text{Hz}$), 4,99(2H, br s), 6,73(1H, q, $J=5,6\text{Hz}$), 7,26(1H, s), 7,42(1H, d, $J=8,0\text{Hz}$), 8,04(1H, d, $J=8,0\text{Hz}$).
1-5	1,19(6H, d, $J=6,0\text{Hz}$), 1,24(3H, t, $J=7,2\text{Hz}$), 1,76(3H, d, $J=5,2\text{Hz}$), 2,35(3H, s), 3,29(3H, s), 3,68(1H, m), 3,69(3H, s), 3,81(2H, m), 4,11(2H, q, $J=7,2\text{Hz}$), 4,21(2H, m), 6,70(1H, q, $J=5,2\text{Hz}$), 7,23(1H, d, $J=8,0\text{Hz}$), 7,28(1H, s), 7,87(1H, d, $J=8,0\text{Hz}$).
1-6	1,44(3H, d, $J=6,4\text{Hz}$), 1,96(3H, s), 2,32(3H, s), 3,27(3H, s), 3,45(3H, s), 3,62(3H, s), 3,71(3H, s), 3,79(2H, t, $J=4,8\text{Hz}$), 4,22(2H, t, $J=4,8\text{Hz}$), 6,21(1H, q, $J=6,4\text{Hz}$), 7,20(1H, d, $J=8,0\text{Hz}$), 7,88(1H, d, $J=8,0\text{Hz}$).
2-1	1,40(3H, t, $J=7,2\text{Hz}$), 1,77(3H, d, $J=5,2\text{Hz}$), 2,35(3H, s), 2,94(3H, s), 3,46(3H, s), 3,71(3H, s), 3,80(2H, t, $J=4,4\text{Hz}$), 4,05(2H, m), 4,24(2H, t, $J=4,4\text{Hz}$), 6,78(1H, q, $J=5,2\text{Hz}$), 7,26(1H, d, $J=7,6\text{Hz}$), 7,28(1H, s), 7,88(1H, d, $J=7,6\text{Hz}$).

2-2	1,23(3H, t, J=7,0Hz), 1,40(3H, t, J=7,4Hz), 1,76(3H, d, J=5,6Hz), 2,33(3H, s), 3,18(3H, s), 3,97(3H, s), 4,0-4,1(4H, m), 6,79(1H, q, J=5,6Hz), 7,27(1H, s), 7,52(1H, d, J=8,0Hz), 7,94(1H, d, J=8,0Hz).
2-3	1,18(3H,t,J=7,2 Hz),1,35(3H,t,J=7,2 Hz),1,96(3H,d,J=5,2 Hz),2,33(3H,s),2,79(3H,s), 3,35(3H,s), 3,42(3H,s), 3,80(2H,t,J=4,4 Hz), 3,96(2H,q,J=7,2 Hz),4,10(2H,m), 4,25(2H,t,J=4,4 Hz),6,20(1H,q,J=5,2 Hz),7,30(1H,d,J=7,6 Hz), 7,85(1H,d,J=7,6 Hz)

TABLA 9 (continuación)

No.	¹ H-RMN δppm (Instrumento de medición : JEOL-GSX(400MHz)(Solvente: CDCl ₃ a menos que se especifique otra cosa)
3-i	0,87(3H, t, J=7,2Hz), 1,19(3H, t, J=7,2Hz), 1,27(2H, m), 1,70(3H, d, J=5,2Hz), 2,33(3H, s), 3,32(3H, s), 3,41(3H,s), 3,80(2H, t, J=7,2Hz), 4,04(2H, q), 4,27(2H, q, J=7,2Hz), 6,77(1H, q, J=5,2Hz), 7,32(1H, d, J=8Hz), 7,38(1H, s), 7,83(1H, d, J=8Hz).
4-1	1,40(3H, d, J=6,4Hz), 1,42(3H, d, J=6,4Hz), 1,77(3H, d, J=5,2Hz), 2,35(3H, s), 3,29(3H, s), 3,46(3H, s), 3,70(3H, s), 3,80(2H, t, J=4,4Hz), 4,24(2H, t, J=4,4Hz), 4,65(1H, m), 6,76(1H, q, J=5,2Hz), 7,26(1H, d, J=8,4Hz), 7,28(1H, s), 7,88(1H, d, J=8,4Hz).
5-1	1,17(6H, d, J=6,0Hz), 2,38(3H, s), 3,33(3H, s), 3,67(3H, s), 3,69(1H, m), 3,84(2H, m), 3,23(2H, m), 7,44(1H, d, J=8,4Hz), 7,81(1H, s), 7,85(1H, d, J=8,4Hz), en Acetona-d ₆
5-2	1,61(3H, s), 2,26(3H, s), 3,25(3H, s), 3,42(3H, s), 3,58(3H, s), 3,78(2H, t, J=4,4Hz), 4,19(2H, t, J=4,4Hz), 7,11(1H, d, J=8,0Hz), 7,87(1H, d, J=8,0Hz), 10,01(1H, bs).
5-3	0,85(3H, t, J=7,2Hz), 1,99(2H, q, J=7,2Hz), 2,30(3H, s), 3,28(3H, s), 3,45(3H, s), 3,63(3H, s), 3,79(2H, t, J=4,4Hz), 4,22(2H, t, J=4,4Hz), 7,16(1H, d, J=8,0Hz), 7,90(1H, d, J=8,0Hz).
6-1	1,35(3H, t, J=7,2Hz), 1,66(3H, s), 2,30(3H, s), 3,20(3H, s), 3,41(3H, s), 3,79(2H, t, J=4,4Hz), 3,97(2H, q, J=7,2Hz), 4,26(2H, t, J=4,4Hz), 7,30(1H, d, J=8,0Hz), 7,86(1H, d, J=8,0), en Acetona-d ₆
7-1	0,92(3H, t, J=7,2Hz), 1,56(3H, s), 1,84(2H, q, J=7,2Hz), 2,38(3H, s), 3,30(3H, s), 3,41(3H, s), 3,80(2H, t, J=4,4Hz), 3,97(2H, t, J=7,2Hz), 4,19(2H, t, J=4,4Hz), 7,40(1H, s), 7,46(1H, d, J=7,2Hz), 7,86(1H, d, J=7,2Hz), en Acetona-d ₆
8-1	1,48(6H, d, J=7,2Hz), 2,40(3H, s), 3,30(3H, s), 3,46(3H, s), 3,80(2H, t, J=4,4Hz), 4,24(2H, t, J=4,4Hz), 4,57(1H, m), 7,34(1H, s), 7,36(1H, d, J=8,0Hz), 7,91(1H, d, J=8,0Hz)

8-2	1,46(6H, d, J=7,2Hz), 1,67(3H, s), 2,32(3H, s), 3,29(3H, s), 3,46(3H, s), 3,79(2H, t, J=4,4Hz), 4,23(2H, t, J=4,4Hz), 4,54(1H, m), 7,16(1H, d, J=8,0Hz), 7,91(1H, d, J=8,0Hz).
-----	--

A continuación, se describirán los Ejemplos de prueba.

EJEMPLO DE PRUEBA 1

Se colocó tierra de suelo montañoso en una jardinera de 1/170.000 hectáreas y se sembraron semillas de distintas plantas. Cuando las respectivas plantas alcanzaron la etapa predeterminada de cantidad de hojas ((1) capín arroz (Echinochloa crus-galli L.): etapa de 1,2 a 3,0 hojas, (2) pasto de cuaresma (Digitaria sanguinalis L.): etapa de 1,0 a 3,0 hojas, (3) cola de zorra verde (Setaria viridis L.): etapa de 1,5 a 3,0 hojas, (4) bleo (Amaranthus retroflexus L.): etapa del cotiledón hasta la etapa de 1,5 hojas, (5) escoba dura (Sida spinosa L.): etapa del cotiledón hasta la etapa de 2,0 hojas, (6) picacuellos (Abutilon theophrasti MEDIC.): etapa del cotiledón hasta la etapa de 1,3 hojas, (7) arroz (Oryza sativa L.): etapa de 1,2 a 2,5 hojas, (8) maíz (Zea mays L.): etapa de 2,0 a 3,3 hojas, (9) soja (Glycine max Merr.): etapa de hoja primordial hasta la etapa de 0,3 hojas) y trigo (Triticum spp.): etapa de 2,0 a 3,0 hojas, se pesaron los polvos humectables o concentrados emulsionables de los compuestos de la presente invención preparados de acuerdo con un método convencional de preparación para que los ingredientes activos correspondan con las cantidades prescriptas, y se diluyeron con agua en una cantidad correspondiente a 500 litros por 1 hectárea (que contenía 0,1 vol% de un esparcidor agrícola ("KUSARINOH", fabricado por NIHON NOHYAKU CO., LTD.)). Las soluciones para pulverizar así preparadas se utilizaron para tratamiento foliar con un pulverizador pequeño,

Los días 20 a 22 después de la aplicación, se observó visualmente el estado de crecimiento de las respectivas plantas, y se evaluó el efecto herbicida considerando un porcentaje de inhibición del crecimiento (%) de 0 (equivalente al área no tratada) a 100% (muerte total). Los resultados se muestran en la Tabla 10.

TABLA 10

○	●	●	Porcentaje de inhibición del crecimiento (%)	●
---	---	---	--	---

		Capín arroz	Pasto de cuaresma	Cola de zorra verde	Bledo	Escoba dura	Picacuellos	Arroz	Maíz	Soja	Trigo	
1-1	7	95	90	60	60	-	50	20	-	70	0	21
1-2	7	100	90	100	95	-	80	70	0	95	0	21
1-3	7	90	95	80	80	-	75	60	-	70	0	21
1-4	7	95	95	75	80	-	80	-	0	80	0	21
1-5	7	95	90	80	80	0	80	20	10	-	0	21
1-6	7	90	90	95	90	70	98	70	0	80	0	20
2-1	7	95	100	100	90	60	100	70	0	95	0	20
2-2	7	98	80	80	98	70	95	50	0	-	0	22
3-1	7	70	70	30	80	0	60	0	0	-	0	22
4-1	7	90	90	95	85	60	100	80	0	95	0	20
5-1	7	30	50	50	60	40	10	0	0	-	0	22
5-2	7	90	90	100	90	40	70	50	0	70	-	21
5-3	7	90	90	90	95	30	80	50	0	0	-	21
6-1	7	10	50	60	60	0	50	20	0	-	0	22
7-1	7	60	70	70	70	20	75	10	0	60	0	22
8-1	7	60	95	90	90	30	80	10	0	40	0	21
8-2	7	20	40	50	60	20	60	0	0	10	0	21

EJEMPLO DE PRUEBA 2

Se colocó tierra de suelo montañoso en una jardinera de 1/170.000 hectáreas y se sembraron semillas de distintas plantas (capín arroz (Echinochloa crus-galli L.), pasto de cuaresma (Digitaria sanguinalis L.), cola de zorra verde (Setaria viridis L.), bleo (Amaranthus retroflexus L.), escoba dura (Sida spinosa L.), picacuellos (Abutilon theophrasti MEDIC.), arroz (Oryza sativa L.), maíz (Zea mays L.), soja

(*Glycine max* Merr.) y trigo (*Triticum* spp.) . El día después de la siembra, se pesaron los polvos humectables o concentrados emulsionables de los compuestos de la presente invención preparados de acuerdo con un método convencional de preparación para que los ingredientes activos correspondan con las cantidades prescritas, y se diluyeron con agua en una cantidad correspondiente a 500 litros por 1 hectárea, después de lo cual se procedió a la aplicación en la tierra con un pulverizador pequeño.

Los días 21 a 22 después de la aplicación, se observó visualmente el estado de crecimiento de las respectivas plantas, y se evaluó el efecto herbicida considerando un porcentaje de inhibición del crecimiento (%) de 0 (equivalente al área no tratada) a 100% (muerte total). Los resultados se muestran en la Tabla 11.

TABLA 11

Compuesto No.	Cantidad de ingrediente activo (g/ha)	Porcentaje de inhibición del crecimiento (%)										Momento de la observación
		Capin arroz	Pasto de cuaresma	Cola de zorra verde	Eleo	Escoba dura	Picacuellos	Arroz	Maiz	Soja	Trigo	
1-1	250	100	100	98	90	90	98	95	10	20	20	21
1-2	250	100	100	100	10	98	100	100	0	70	20	21
					0							
1-3	250	98	98	98	98	95	100	98	20	60	10	21
1-4	250	98	80	80	98	90	100	60	0	40	0	21
1-5	250	100	95	100	10	90	100	80	10	10	0	21
					0							
1-6	250	100	100	70	10	99	100	98	0	0	5	21
					0							
2-1	250	95	100	100	10	90	100	98	0	0	0	21
					0							

3-1	250	60	80	60	40	80	80	20	0	0	10	21
4-1	250	100	100	100	10	95	100	98	0	0	10	21
					0							
5-1	250	98	98	95	10	98	100	98	10	0	20	21
					0							
5-2	250	10	100	60	90	0	70	10	0	20	0	21
5-3	250	50	95	60	10	20	30	20	20	0	0	21
					0							
6-1	250	100	100	98	10	80	80	100	0	60	20	21
					0							
7-1	250	98	100	90	10	80	95	98	0	20	40	21
					0							
8-1	250	100	100	100	10	40	100	80	0	0	0	21
					0							
8-2	250	100	100	100	10	60	70	100	60	-	20	22
					0							

EJEMPLO DE PRUEBA 3

Se colocó tierra de campos de arroz (*paddy field*) en una jardinera de 1/1.000.000 hectáreas y se sembraron y cubrieron ligeramente con tierra semillas de capín arroz (*Echinochloa oryzicola* vasing.) y Junco (*Scirpus juncoides*). Luego se dejó reposar la jardinera en un invernadero con una irrigación con una profundidad de agua de 0,5 a 1 cm, y el día siguiente o dos días después se plantaron tubérculos de Japanese ribbon waparo (*Sagittaria pygmaea*). Luego la profundidad del agua irrigada se mantuvo entre 3 y 4 cm, y cuando el capín arroz y el Junco alcanzaron la etapa de 0,5 hojas, y Japanese ribbon waparo alcanzó la etapa de hoja primordial, se aplicó gota a gota de manera uniforme una solución diluida en agua de un polvo humectable o concentrado emulsionable del compuesto de la presente invención preparados de acuerdo con un método de preparación convencional mediante una pipeta de modo que la cantidad de ingredientes activos corresponda con la cantidad prescripta. Luego se colocó tierra de campos de arroz

(*paddy field*) en una jardinera de 1/1.000.000, luego se procedió al fangueo de la tierra (*soil puddling*) con una profundidad de agua irrigada de 3 a 4 cm. Al día siguiente, se transplantó arroz (*Oryza sativa* L.) (var.: Nihonbare) en etapa de dos hojas con una profundidad de transplante de 3 cm. El día 4 después del transplante, se aplicó el compuesto de la presente invención del mismo modo que se describió anteriormente.

Los días 13 a 17 después de la aplicación, se observó visualmente el estado de crecimiento del capín arroz, junco y Japanese ribbon waparo, y los días 20 a 23 después de la aplicación, se observó visualmente el estado de crecimiento del arroz, y se evaluó el efecto herbicida considerando un porcentaje de inhibición del crecimiento (%) de 0 (equivalente al área no tratada) a 100% (muerte total). Los resultados se muestran en la Tabla 12.

TABLA 12

Compuesto No.	Cantidad de ingrediente activo (g/ha)	Porcentaje de inhibición del crecimiento (%)			
		capín arroz	Junco	Japanese ribbon waparo	Arroz
1-1	63	100	70	90	10
1-2	63	100	70	95	40
1-3	63	100	70	70	40
1-4	63	100	60	70	20
1-5	63	100	20	90	30
1-6	63	100	70	60	30
2-1	63	100	80	80	20
2-2	63	100	80	90	80
3-1	63	100	90	95	30
4-1	63	100	98	70	40

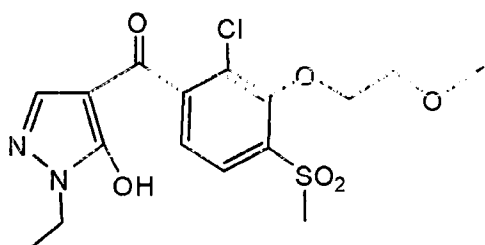
5-1	63	60	20	95	30
5-2	63	80	70	80	20
5-3	63	60	50	50	20
6-1	63	60	80	60	40
7-1	63	30	70	90	20
8-1	63	95	95	95	60
8-2	63	40	70	-	10

EJEMPLO DE PRUEBA 4

Se colocó tierra de suelo montañoso en una jardinera de 1/1.000.000 hectáreas y se sembraron semillas de distintas plantas. Cuando las respectivas plantas alcanzaron la etapa predeterminada de cantidad de hojas ((1) picacuellos (Abutilon theophrasti MEDIC.), (2) pasto guinea (Panicum maximum Jacq.), (3) cola de zorra verde (Setaria viridis L.), y (4) maíz (Zea mays L.), se pesaron un polvo humectable del compuesto No. 2-1 antes mencionado de la presente invención, un concentrado emulsionable del siguiente Compuesto de referencia 1 y un polvo humectable del siguiente Compuesto de referencia 2, preparados de acuerdo con un método convencional de preparación de modo que los ingredientes activos correspondan con las cantidades prescritas 3,5 a 15 g/ha, y se diluyeron con agua en una cantidad correspondiente a 300 litros por 1 hectárea (que contenía 0.5 vol% de un esparcidor agrícola (concentrado MSO, fabricado por Cognes Corporation). Las soluciones para pulverizar así preparadas se utilizaron para tratamiento foliar con un pulverizador pequeño.

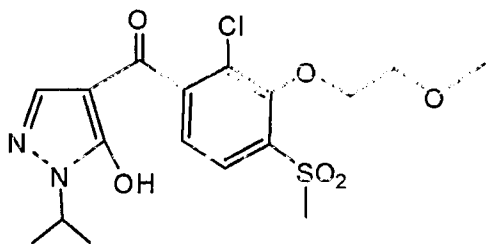
Los días 14 a 28 después de la aplicación, se observó visualmente el estado de crecimiento de las respectivas plantas, y se evaluó el efecto herbicida considerando un porcentaje de inhibición del crecimiento (%) de 0 (equivalente al área no tratada) a 100% (muerte total). El compuesto No. 2-1 de la presente invención muestra mayores efectos herbicidas y gran seguridad para los cultivos en comparación con los compuesto de referencia.

Compuesto de referencia 1:



(Compuesto No. 1 revelado en la página 18 de EP0352543A1)

Compuesto de referencia 2:



(Compuesto No. 20 revelado en la página 21 de EP0352543A1)

EJEMPLO DE PRUEBA 5

Se colocó tierra de suelo montañoso en una jardinera de 1/1.000.000 hectáreas y se sembraron semillas de distintas plantas. Cuando las respectivas plantas alcanzaron la etapa predeterminada de cantidad de hojas ((1) picacuellos (Abutilon theophrasti MEDIC.): etapa de 3,0 a 3,5 hojas, (2) cola de zorra gigante (Setaria faberi Herm.): etapa de 4,0 a 4,5 hojas, (3) cola de zorra verde (Setaria viridis L.): etapa de 5,0 a 5,5 hojas, y (4) maíz (Zea mays L.): etapa de 4,0 a 4,3 hojas, se pesaron un polvo humectable del compuesto No. 2-1 antes mencionado de la presente invención, un polvo humectable del Compuesto de referencia 1 mencionado anteriormente y un polvo humectable del Compuesto de referencia 2 mencionado anteriormente, preparados de acuerdo con un método convencional de preparación de modo que los ingredientes activos correspondan con las cantidades prescriptas, y se diluyeron con agua en una cantidad correspondiente a 300 litros por 1 hectárea (que contenía 0.5 vol% de un esparcidor agrícola (Destiny HC: WINFIELD SOLUTIONS by LLC). Las soluciones para pulverizar así preparadas se utilizaron para tratamiento foliar con un pulverizador pequeño.

Los días 7 a 20 después de la aplicación, se observó visualmente el estado de crecimiento de las respectivas plantas, y se evaluó el efecto herbicida considerando

un porcentaje de inhibición del crecimiento (%) de 0 (equivalente al área no tratada) a 100% (muerte total). Los resultados se muestran en las Tablas 13 a 16.

TABLA 13

Compuesto No.	Cantidad de ingrediente activo (g / ha)	Porcentaje de inhibición del crecimiento (%) (día 20 después de la aplicación)
		Picacuellos
2-1	3,5	80
Compuesto de referencia 1	3,5	45
Compuesto de referencia 2	3,5	50

TABLA 14

Compuesto No.	Cantidad de ingrediente activo (g / ha)	Porcentaje de inhibición del crecimiento (%) (día 20 después de la aplicación)
		Cola de zorra gigante
2-1	3,5	83
Compuesto de referencia 1	3,5	30
Compuesto de referencia 2	3,5	0

TABLA 15

Compuesto No.	Cantidad de ingrediente activo (g / ha)	Porcentaje de inhibición del crecimiento (%) (Día 18 después de la aplicación)
		Cola de zorra verde
2-1	7	70
Compuesto de referencia 1	7	40
Compuesto de referencia 2	7	35

TABLA 16

Compuesto No.	Cantidad de ingrediente activo (g / ha)	Porcentaje de inhibición del crecimiento (%) (día 7 después de la aplicación)
		Maíz
2-1	90	0
Compuesto de referencia 2	90	25

EJEMPLO DE PRUEBA 6

Se empacó tierra (tierra esterilizada :arena=3:1) (4 L) en una columna (9,5 cm de diámetro × 40 cm de altura, area de aplicación: 0,007 m²), y por medio de una bomba peristáltica se administró agua de grifo desde arriba antes de la aplicación del herbicida a fin de que la humedad del suelo se mantenga uniforme. Luego, se aplicaron gota a gota por medio de una pipeta 10 mL de una solución de pulverización preparada de modo que cada agente (Compuesto No. 2-1, los Compuestos de referencia 1 y 2 mencionados más arriba) tuviera una concentración correspondiente a 250 g/ha. Después de la aplicación, se suministró agua nuevamente a una velocidad de 400 mL/hora durante aproximadamente 3 horas por medio de una bomba peristáltica. Después de suministrar el agua, se dejó reposar la columna durante 1 día, luego se dividió la columna en forma vertical y uniforme y se sembraron en una hilera semillas de sorgo (Sorghum bicolor Moench) (var.: Lucky Sorgo). El día 14 después de la siembra, se observó visualmente el estado de crecimiento de la planta en intervalos de 3 cm desde el punto de aplicación del agente, por medio del cual se evaluaron la germinación y el grado de crecimiento considerando un porcentaje de inhibición del crecimiento (%) de 0 (equivalente al área no tratada) a 100% (muerte total) para obtener los resultados de la Tabla 17.

TABLA 17

Porcentaje de inhibición del crecimiento (%) de sorgo

Profundidad (cm) de la superficie aplicada Ingrediente activo	0-3	3-6	6-9	9-12	12- 15	15- 18	18- 21	21- 24	24- 27	27- 30
Compuesto No. 2-1	70	19	10	5	3	3	2	1	0	0
Compuesto de referencia No. 1	58	58	58	60	53	35	28	30	28	15
Compuesto de referencia No. 2	48	45	47	43	58	55	61	63	35	8

A partir de los resultados que aparecen aquí, se observa que los porcentajes de inhibición del crecimiento de los Compuestos de referencia No. 1 y No. 2 tienen lugar en profundidades mayores que las del Compuesto No. 2-1. Por lo tanto, es evidente que en los Compuestos de referencia No. 1 y No. 2, el ingrediente activo se desplazaba a profundidades mayores; mientras que el Compuesto No. 2-1 permanecía en una porción menos profunda de tierra (en una capa de 0 a 9 cm). A partir de dichos resultados, se considera que el Compuesto No. 2-1 es un excelente compuesto que apenas se desplaza hacia abajo en la porción aplicada por la acción, por ejemplo, de la lluvia o la aplicación de agua, con lo cual cualquier posible influencia sobre el medio ambiente tal como la contaminación del agua subterránea es extremadamente baja en comparación con los Compuestos de referencia No. 1 y No. 2.

A continuación se describirán los Ejemplos de formulación de la presente invención.

EJEMPLO DE FORMULACIÓN 1

- | | |
|--|---------------------|
| (1) El compuesto de la presente invención | 75 partes en peso |
| (2) Geropon T-77 (nombre comercial, fabricado por Rhone-Poulenc) | 14,5 partes en peso |
| 3) NaCl | 10 partes en peso |
| 4) Dextrina | 0,5 parte en peso |

Los compuestos mencionados más arriba se colocan en un granulador mezclador de gran velocidad, mezclados con 20 % en peso de agua, se granulan, y se secan para obtener gránulos dispersables en agua.

EJEMPLO DE FORMULACIÓN 2

- | | |
|---|-------------------|
| (1) Caolín | 78 partes en peso |
| (2) Laveline FAN (nombre comercial, fabricado por DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) | 2 partes en peso |
| (3) Sorpol 5039 (nombre comercial, fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) | 5 partes en peso |
| (4) Carplex (nombre comercial, fabricado por DSL. Japan Co., Ltd.) | 15 partes en peso |

La mezcla de los componentes (1) a (4) anteriores y el compuesto de la presente invención se mezclan en una relación de peso de 9:1 para obtener un polvo humectable.

EJEMPLO DE FORMULACIÓN 3

- | | |
|--|-------------------|
| (1) Hi-Filler No. 10 (nombre comercial, fabricado por Matsumura Sangyo Co., Ltd.) | 33 partes en peso |
| (2) Sorpol 5050 (nombre comercial, fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) | 3 partes en peso |
| (3) Sorpol 5073 (nombre comercial, fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) | 4 partes en peso |
| (4) El compuesto de la presente invención | 60 partes en peso |

Los compuestos (1) a (4) anteriores se mezclan para obtener un polvo

humectable.

EJEMPLO DE FORMULACIÓN 4

- (1) El compuesto de la presente invención

4 partes en peso

- (2) Bentonita

30 partes en peso

- (3) Carbonato de calcio

61,5 partes en peso

- (4) Toxanon GR-31A (nombre comercial, fabricado por

Sanyo Chemical Industries Co., Ltd.)

3 partes en peso

- (5) Lignin sulfonato de calcio

1,5 partes en peso

Se mezclan primero el componente (1) pulverizado y los componentes (2) y (3), y luego se agregan y se mezclan los componentes (4) y (5) y agua. Se extruye y granula la mezcla, luego se seca y se pasa por un tamiz para obtener gránulos.

EJEMPLO DE FORMULACIÓN 5

- (1) El compuesto de la presente invención

30 partes en peso

- (2) Zieclite (nombre comercial, fabricado por

Zieclite Co., Ltd.)

60 partes en peso

- (3) New Kalgen WG-1 (nombre comercial, fabricado por

TAKEMOTO OIL & FAT CO., LTD.)

5 partes en peso

- (4) New Kalgen FS-7 (nombre comercial, fabricado por

TAKEMOTO OIL & FAT CO., LTD.)

5 partes en peso

Se mezclan y se pasan por un pulverizador los componentes (1), (2) y (3), y luego se agrega el componente (4). Se amasa la mezcla y luego se extruye y granula, luego se seca y se pasa por un tamiz para obtener gránulos dispersables en agua.

EJEMPLO DE FORMULACIÓN 6

- (1) El compuesto de la presente invención

28 partes en peso

- (2) Soprophor FL (nombre comercial, fabricado por

Rhone-Poulenc)

2 partes en peso

- (3) Sorpol 335 (nombre comercial, fabricado por
TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) 1 parte en peso
- (4) IP Solvent 1620 (nombre comercial, fabricado por
Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.) 32 partes en peso
- (5) Etilenglicol 6 partes en peso
- (6) Agua 31 partes en peso

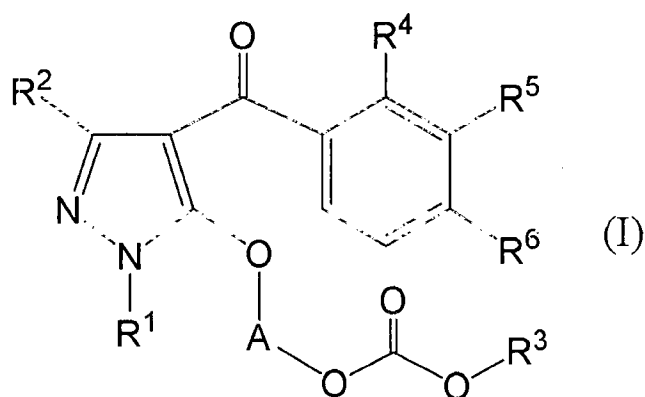
Los componentes (1) a (6) anteriores se mezclan y se pulverizan con una máquina de molienda en húmedo (Dyno-mill) para obtener un concentrado de suspensión a base de agua.

Las divulgaciones completas de la solicitud de patente japonesa No. 2008-132190 presentada el 20 de mayo de 2008 y la solicitud de patente japonesa No. 2009-003467 presentada el 9 de enero de 2009, incluyendo las memorias descriptivas, las reivindicaciones y los resúmenes, se encuentran incorporadas a la presente como referencia en su totalidad.

REIVINDICACIONES

Habiendo así especialmente descripto y determinado la naturaleza de la presente invención y la forma como la misma ha de ser llevada a la práctica, se declara reivindicar como de propiedad y derecho exclusivo

1. Un compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (I) o su sal:



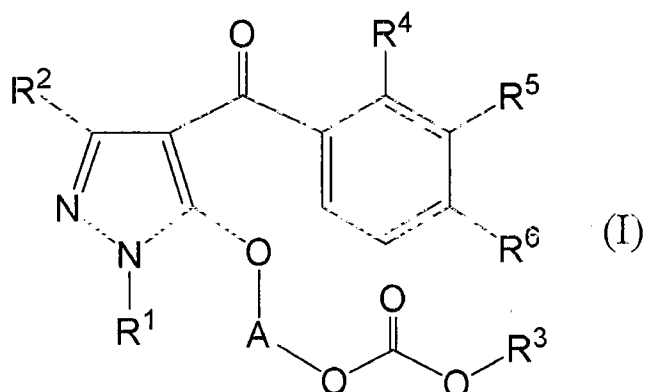
en la cual R^1 es alquilo, R^2 es un átomo de hidrógeno o alquilo, R^3 es alquilo, R^4 es alquilo, R^5 es alquilo sustituido con un alcoxi, alcoxi sustituido con un alcoxi, o alcoxicarbonilo, R^6 es alquilsulfonilo, A es alquileno sustituido con al menos un alquilo.

2. El compuesto de pirazol o su sal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (I) es 1-(4-(3-(etoximetil)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1-metil-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato, metil 3-(5-(1-(metoxicarbonilo)etoxi)-1-metil-1H-pirazol-4-carbonil)-2-metil-6-(metilsulfonil)benzoato, 1-(4-(3-(metoximetil)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1-metil-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato, 1-(4-(3-(etoximetil)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1-metil-1H-pirazol-5-iloxi)etil etil carbonato, etil 1-(4-(3-(2-isopropoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1-metil-1H-pirazol-5-iloxi)etil carbonato, 1-(4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato, 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato, metil 3-(5-(1-(etoxicarbonilo)etoxi)-1-etil-1H-pirazol-4-carbonil)-2-metil-6-(metilsulfonil)benzoato, etil 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-3-metil-1H-pirazol-5-iloxi)etil carbonato, etil 1-(1-n-propil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1H-pirazol-5-iloxi)etil

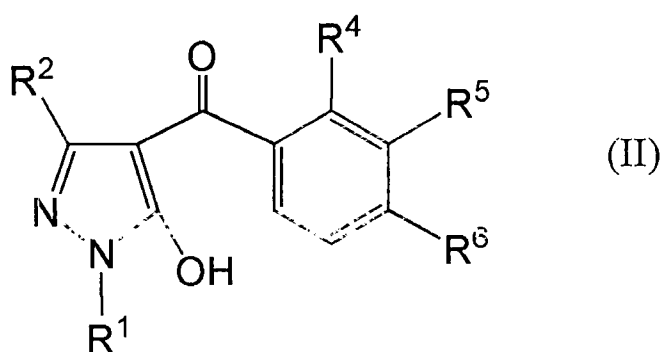
carbonato, o 1-(1-isopropil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonyl)benzoyl)-1H-pirazol-5-ilo)etil metil carbonato.

3. El compuesto de pirazol o su sal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (I) es 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonyl)benzoyl)-1H-pirazol-5-ilo)etil metil carbonato.

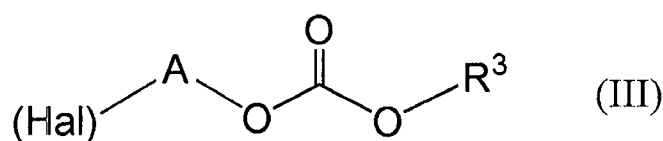
4. Un proceso para producir un compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (I) o su sal:



en la cual R^1 es alquilo, R^2 es un átomo de hidrógeno o alquilo, R^3 es alquilo, R^4 es alquilo, R^5 es alquilo sustituido con un alcoxi, alcoxi sustituido con un alcoxi, o alcóxicarbonilo, R^6 es alquilsulfonyl, A es alqueno sustituido con al menos un alquilo; que comprende hacer reaccionar un compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (II) o su sal:

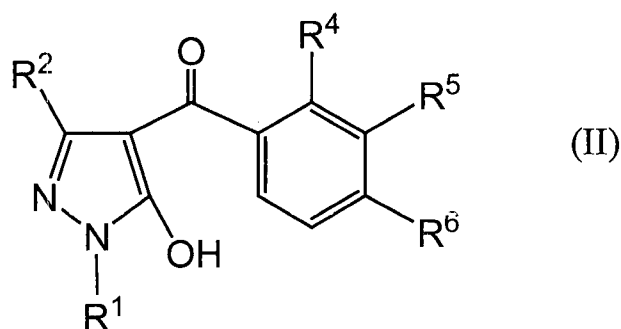


en la cual R^1 , R^2 , R^4 , R^5 y R^6 son como se han definido anteriormente, con un compuesto representado mediante la fórmula (III):



en la cual Hal es halógeno, y R^3 y A son como se han definido anteriormente.

5. Un compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (II) o su sal:



en la cual R^1 es alquilo, R^2 es un átomo de hidrógeno o alquilo, R^4 es alquilo, R^5 es alquilo sustituido con un alcoxi, alcoxi sustituido con un alcoxi, o alcoxycarbonilo, y R^6 es alquilsulfonilo.

6. El compuesto de pirazol o su sal de acuerdo con la reivindicación 5, en la cual el compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (II) es (5-hidroxi-1-metil-1H-pirazol-4-il)(3-(2-isopropiletoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona, (5-hidroxi-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona, (5-hidroxi-1-metil-3-etil-1H-pirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona, (1-etil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona, (5-hidroxi-1-n-propil-1H-pirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona, (5-hidroxi-1-isopropil-1H-pirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona, o (5-hidroxi-1-isopropil-3-metil-1H-pirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona.

7. El compuesto de pirazol o su sal de acuerdo con la reivindicación 5, en la cual el compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (II) o su sal es una sal de metal de (5-hidroxi-1-etil-1H-pirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetona.

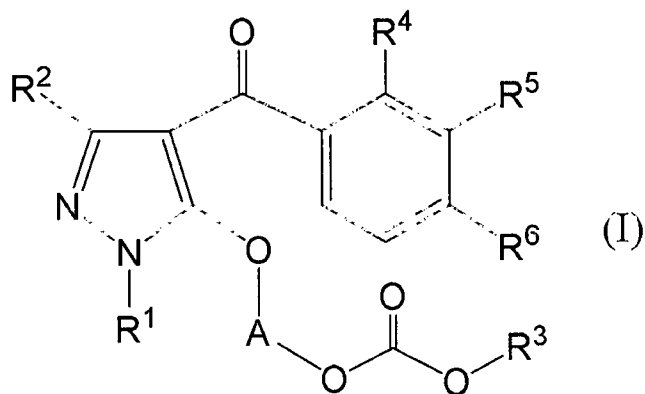
8. Un herbicida que contiene el compuesto de pirazol o su sal definidos en las reivindicaciones 1, 2, 3, 5, 6 o 7 como ingrediente activo.

9. Un método para controlar plantas no deseadas o inhibir su crecimiento, que comprende aplicar una cantidad eficaz como herbicida del compuesto de pirazol o su sal definidos en las reivindicaciones 1, 2, 3, 5, 6 o 7 a las plantas no deseadas o a un sitio donde crecen.

p. de: ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD.

RESUMEN

La presente invención proporciona un herbicida nuevo que muestra excelentes efectos herbicidas, que tiene un amplio rango de aplicación incluyendo campos agrícolas y terrenos no agrícolas y distintos métodos de aplicación incluyendo el tratamiento del suelo y el tratamiento del follaje. Un compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (I) o su sal:



en la cual R¹ es alquilo, R² es un átomo de hidrógeno o alquilo, R³ es alquilo, R⁴ es alquilo, R⁵ es alquilo sustituido con un alcoxi, alcoxi sustituido con un alcoxi, o alcóxicarbonilo, R⁶ es alquilsulfonilo, A es alquilenos sustituido con al menos un alquilo; un proceso para su producción; un herbicida que lo contiene como ingrediente activo; y un método para controlar plantas no deseadas o inhibir su crecimiento, el cual comprende aplicar una cantidad eficaz como herbicida de dicho compuesto a las plantas no deseadas o a un sitio donde crecen.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference IH-211	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, Item 5 below.	
International application No. PCT/JF2009/059489	International filing date (day/month/year) 19/05/2009	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 20/05/2008
Applicant ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 1 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed
☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. ☐ This international search report has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6bis(a)).

c. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box No. II)

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box No. III)

4. With regard to the **title**,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract**,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority

6. With regard to the **drawings**,

- a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. _____
☐ as suggested by the applicant
☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure
☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention
 b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract

128

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/JP2009/059489

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07D231/20 A01N43/56		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D A01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 942 246 A (TANAKA NORIO [JP] ET AL) 17 July 1990 (1990-07-17) table 6	5-9
X	WO 2007/069771 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA [JP]; SHIMOHARADA HIROSHI [JP]; TSUKAMOTO MASAM) 21 June 2007 (2007-06-21) example 7	5-9
X	EP 0 352 543 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]) 31 January 1990 (1990-01-31) cited in the application page 24; claim 1	5-9
	-/--	
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone ** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 July 2009		Date of mailing of the international search report 23/07/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5618 Patentlaan 2 NL - 2230 HW Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Usueli, Ambrogio

129

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2009/059489
--

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 232 944 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]) 21 September 1988 (1988-09-21) cited in the application page 4, line 16 - page 6, line 31; table 3; compounds 1,3,4 -----	1-9
P,X	WO 2008/065907 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA [JP]; KOMYOJI TERUMASA [JP]; TSUKAMOTO MASAMITSU) 5 June 2008 (2008-06-05) page 2, line 8 - page 3, line 10; table 1 page 5, line 1 - page 5, line 3 -----	1-9
P,X	WO 2009/011321 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA [JP]; KIKUGAWA HIROSHI [JP]; NAGAYAMA SOUICHIRO) 22 January 2009 (2009-01-22) page 41 - page 49 page 31 - page 36 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

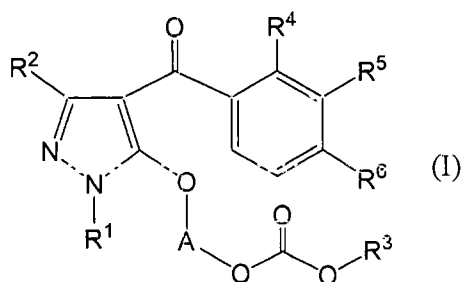
PCT/JP2009/059489

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4942246 A	17-07-1990	DE 68908018 D1	09-09-1993
		DE 68908018 T2	17-03-1994
		EP 0344775 A1	06-12-1989
		JP 2131470 A	21-05-1990
		JP 2699549 B2	19-01-1993
WO 2007069771 A	21-06-2007	AR 056889 A1	31-10-2007
		EP 1963274 A1	03-09-2008
		KR 20080083641 A	18-09-2008
		UY 30009 A1	31-07-2007
EP 0352543 A	31-01-1990	AT 112271 T	15-10-1994
		AU 613609 B2	02-01-1992
		AU 3800589 A	25-01-1990
		BR 8903486 A	13-03-1990
		CA 1338788 C	10-12-1996
		CN 1039586 A	14-02-1990
		DE 68918524 D1	03-11-1994
		DE 68918524 T2	04-05-1995
		DK 349289 A	16-01-1990
		ES 2064388 T3	01-02-1995
		HU 51256 A2	28-04-1990
		IL 90819 A	24-06-1994
		SU 1792280 A3	30-01-1993
		RU 2042667 C1	27-08-1995
		US 4986845 A	22-01-1991
EP 0282944 A	21-09-1988	AT 142624 T	15-09-1996
		AU 599468 B2	19-07-1990
		AU 1309988 A	15-09-1988
		BR 8801218 A	25-10-1988
		CA 1328260 C	05-04-1994
		CN 88101455 A	28-09-1988
		DE 3855518 D1	17-10-1996
		DE 3855518 T2	20-02-1997
		DK 146488 A	18-09-1988
		ES 2094719 T3	01-02-1997
		GR 3021596 T3	28-02-1997
		HU 45847 A2	28-09-1988
		IL 85659 A	29-03-1992
		JP 2000173 A	05-01-1990
		JP 2725274 B2	11-03-1998
		JP 3008398 B2	14-02-2000
		JP 11171828 A	29-06-1999
		SU 1836018 A3	23-08-1993
		RU 2055826 C1	10-03-1996
WO 2008065907 A	05-06-2008	US 4948887 A	14-08-1990
		YU 199189 A1	30-06-1990
WO 2009011321 A	22-01-2009	AR 063727 A1	18-02-2009
		JP 2008156338 A	10-07-2008
WO 2009011321 A	22-01-2009	JP 2009040771 A	26-02-2009

(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl:	C07D 231/020
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s)	ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD.
(30) Prioridad	(31) Prioridad 2008-132190 2009/003467	(32) Fecha 20/05/2008 09/01/2009	(33) País JP JP
		(72) Inventor(es)	MASAMITSU TSUKAMOTO Y OTROS
		(74) Apoderado:	LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
(85)	Fecha límite inicio fase nacional:		20/12/2010
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		
	Fecha de presentación de la solicitud:		19/05/2009
	No. de solicitud PCT/JP2009/059489		
(87)	Publicación internacional		
	Fecha:		26/11/2009
	N° publicación:		WO 2009/142318 A1
(54) Título: COMPUESTOS DE PIRAZOL, PROCESOS PARA SU PRODUCCIÓN Y HERBICIDAS QUE LOS CONTIENEN			

Reivindicación(es):

1. Un compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (I) o su sal:

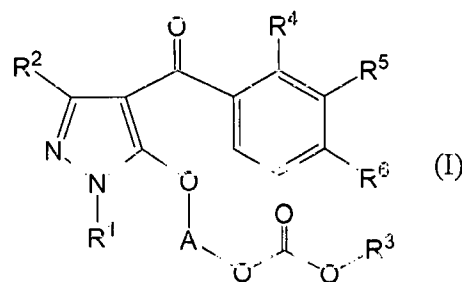


en la cual R¹ es alquilo, R² es un átomo de hidrógeno o alquilo, R³ es alquilo, R⁴ es alquilo, R⁵ es alquilo sustituido con un alcoxi, alcoxi sustituido con un alcoxi, o alcoxicarbonilo, R⁶ es alquilsulfonilo, A es alquileo sustituido con al menos un alquilo.

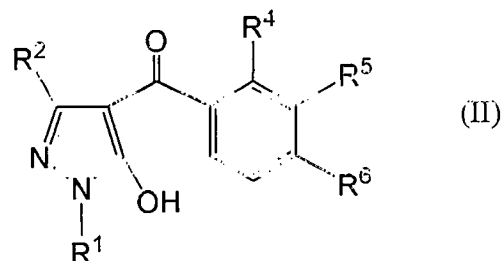
2. El compuesto de pirazol o su sal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (I) es 1-(4-(3-(etoximetil)-2-metil-4-(metilsulfonyl)benzoyl)-1-metil-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato, metil 3-(5-(1-(metoxycarboniloxi)etoxi)-1-metil-1H-pirazol-4-carbonil)-2-metil-6-(metilsulfonyl)benzoato, 1-(4-(3-(metoximetil)-2-metil-4-(metilsulfonyl)benzoyl)-1-metil-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato, 1-(4-(3-(etoximetil)-2-metil-4-(metilsulfonyl)benzoyl)-1-metil-1H-pirazol-5-iloxi)etil etil carbonato, etil 1-(4-(3-(2-isopropoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonyl)benzoyl)-1-metil-1H-pirazol-5-iloxi)etil carbonato, 1-(4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonyl)benzoyl)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato, 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonyl)benzoyl)-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato, metil 3-(5-(1-(etoxycarboniloxi)etoxi)-1-etil-1H-pirazol-4-carbonil)-2-metil-6-(metilsulfonyl)benzoato, etil 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonyl)benzoyl)-3-metil-1H-pirazol-5-iloxi)etil carbonato, etil 1-(1-n-propil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonyl)benzoyl)-1H-pirazol-5-iloxi)etil carbonato, o 1-(1-isopropil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonyl)benzoyl)-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonato.

3. El compuesto de pirazol o su sal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (I) es 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1H-pirazol-5-ilo)etil metil carbonato.

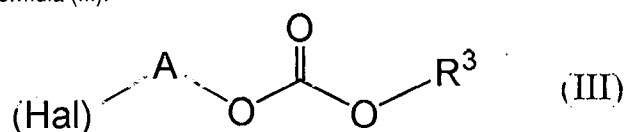
4. Un proceso para producir un compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (I) o su sal:



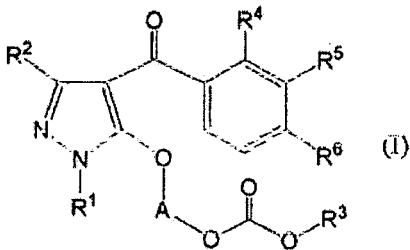
en la cual R¹ es alquilo, R² es un átomo de hidrógeno o alquilo, R³ es alquilo, R⁴ es alquilo, R⁵ es alquilo sustituido con un alcoxi, alcoxi sustituido con un alcoxi, o alcocarbonilo, R⁶ es alquilsulfonilo, A es alquileo sustituido con al menos un alquilo; que comprende hacer reaccionar un compuesto de pirazol representado mediante la fórmula (II) o su sal:

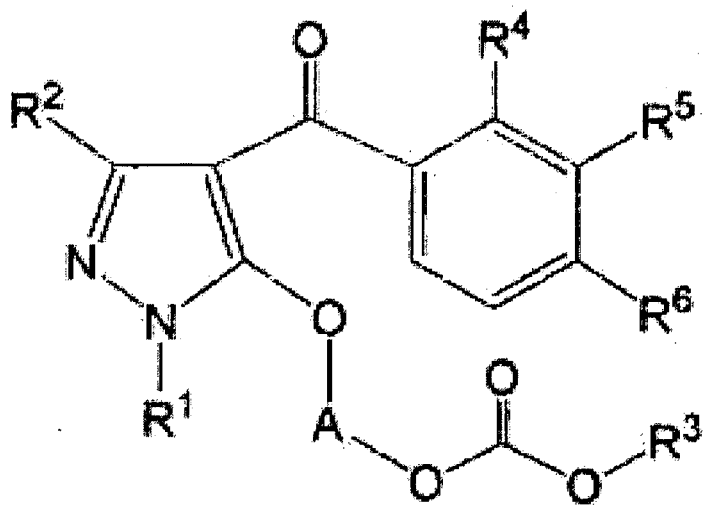


en la cual R^1 , R^2 , R^3 , R^5 y R^6 son como se han definido anteriormente, con un compuesto representado mediante la fórmula (III):

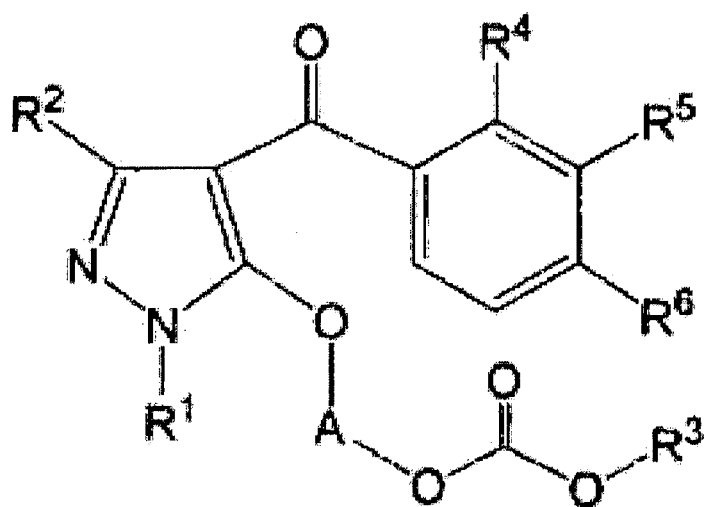


en la cual Hal es halógeno, y R^3 y A son como se han definido anteriormente.





(I)



(I)

133

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-137673- -00000-0000

Fecha: 2010-11-05 11:47.42 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTE/II Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 133

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 89,902
FECHA : OCTUBRE 25 DE 2010

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	146320683	25/10/2010	58,271,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	554,000.00
		TOTAL :	\$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE :

COLO: 08028-841-316-2

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____



No. 10-137673- -00000-0000

Fecha: 2010-11-05 11:47:42 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTE/II Eje. 378 FASEJACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 133

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

- ☐ Indicación que se solicita 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 (De ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☐ Indicación que se solicita una PCT
 - ☐ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
 - ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita 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 ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐



Bogotá D.C.,
2020



Doctor(a)
SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA
Apoderado(a) y/o Representante de
ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD

REFERENCIA	Radicación No.	10 137673
	Solicitud internacional	PCT/JP2009/059489
	Fecha inicio fase nacional	20/12/2010
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	00351

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 39 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título II de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos 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 numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.

JOSE LUIS SALAZAR LÓPEZ
Director de Nuevas Creaciones (E)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha
adpa11

07 ENE. 2011