

28.



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N°

03 - 88394

54. TÍTULO "Derivados de benzoilciclohexanodionas y su uso como herbicidas".

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C07C 317/24

71. SOLICITANTE Bayer CropScience GmbH

DOMICILIO Frankfurt, Alemania

74. APODERADO Gustavo Hollmann Restrepo

22. BOGOTÁ, D. C. 3 Octubre de 2003

202099

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

03 088394 00

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación: 03088394 00000000 Folios: 78
Fecha (DD): 2002-10-03 15:46:35
Trámite: 011 PCT-PATENT 379 FASE NCT 411 PRESENTAC
Dependencia: 2000 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

① SOLICITUD DE:
☒ Patente de Invención. ☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☐ Capítulo I. ☒ Capítulo II.

②
SOLICITANTE
(71)

Nombre: **BAYER CROPSOURCE GMBH**
Dirección: **Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt, Alemania**
Nacionalidad o Domicilio: **Frankfurt, Alemania**
Lugar de Constitución: **Alemania**
Teléfono: Fax:
E-mail:

IDENTIFICACIÓN
C.C. ☐ NT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número _____

③
REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: **GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO**
Dirección: **Cra. 11A No. 94-76-Of. 308**
Teléfono: **6161948** Fax: **6163976**
E-mail:

IDENTIFICACIÓN
C.C. ☒ NT ☐
C.E. ☐ Otro ☒
Cual _____
Número **2.878.023 TP5903**

④
INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: **SEITZ, Thomas**
Dirección: **Emil-Nolde-Strasse 10**
Nacionalidad o Domicilio: **68519 Viernheim, Alemania**

⑤ PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/EP02/03290** Fecha **Marzo 23 de 2002**
Publicación Internacional No. **WO 02/081434 A1** Fecha **Octubre 17 de 2002**

⑥ Título (54) **"DERIVADOS DE BENZOILCICLOHEXANODIONAS Y SU USO COMO HERBICIDAS".**

⑦ Clasificación Internacional (51) **C07C 317/24**

⑧ Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

Alemania

(32) Fecha

Abr 11 7, 2001

(31) Número de Solicitud

101 17 503.5

⑨ Comprobante de pago No. **72.901**

Fecha **octubre 21/2002**

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

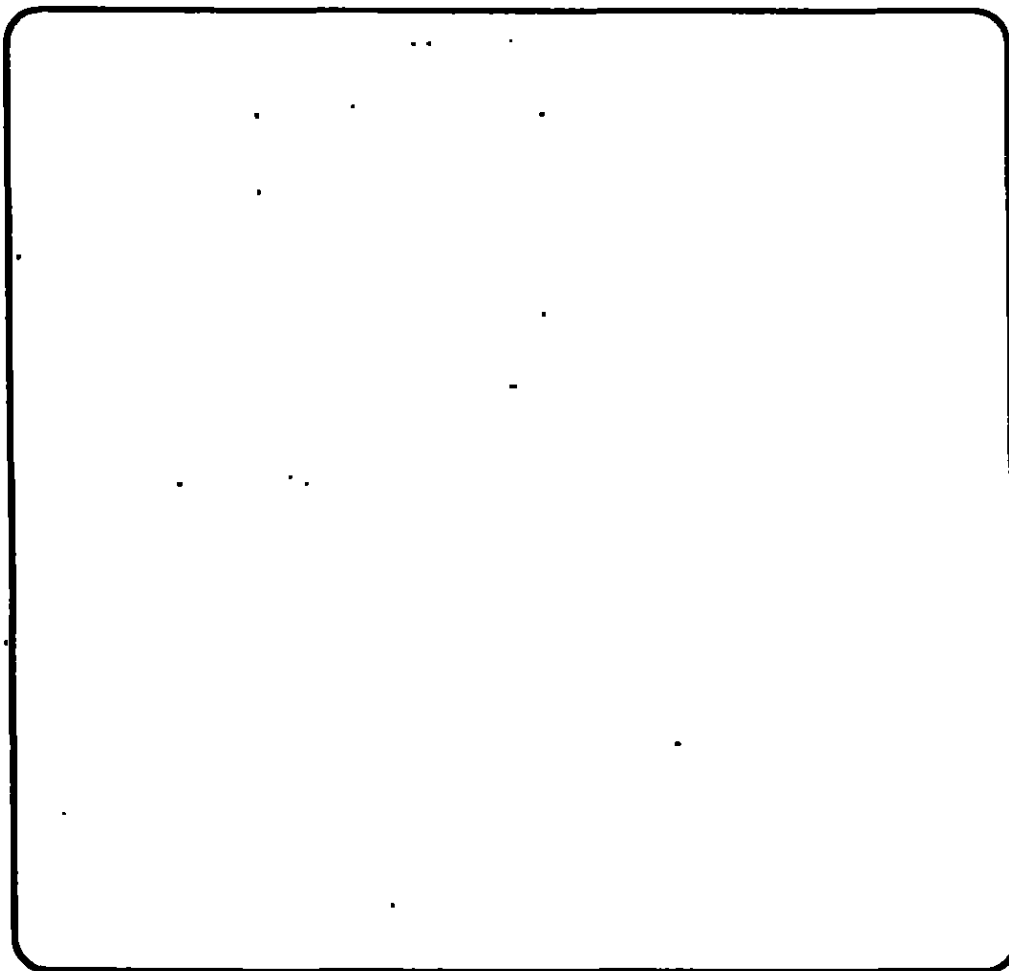
10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☒ Documento que acredite 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 internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☒ Traducción del examen preliminar internacional 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.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros **Reporte de Búsqueda Internacional.**

11

FIGURA CARACTERÍSTICA:



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO

FIRMA:


C.C. 2.878.023 B/15 T.P. 5903

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página.

**Continuación enumeración del nombre de los Inventores, con
su correspondiente dirección, código postal y domicilio:**

<u>Nombre</u>	<u>Dirección</u>	<u>Domicilio</u>
VAN ALMSICK, Andreas	Am Breul 4b,	61184 Karben, Alemania
WILLMS, Lothar	Königsteiner Strasse 50,	65719 Hofheim, Alemania
AULER, Thomas	Bonner Strasse 15,	65812 Bad Soden, Alemania
BIERINGER, Hermann	Eichenweg 26,	65817 Eppstein, Alemania
MENNE, Hubert	Am Alten Bach 8a,	65719 Hofheim Ts., Alemania

Otros anexos que se acompañan a la solicitud.

Copia de la solicitud internacional PCT (Formulario PCT/RO/101).

Copia de la Forma PCT/IB/306 en la cual consta el cambio de nombre de la sociedad AVENTIS CROPSCIENCE GMBH a BAYER CROPSCIENCE GMBH.

Otros anexos que se acompañan a la solicitud 55132

GENERAL POWER OF ATTORNEY

G. HOLLMANN RESTREPO
ABOGADOS LTDA

Dr. Hans Christoph Rippel

The undersigned Dr. Rudolf Weißert, acting on behalf of and representing of BAYER CROPSCIENCE GmbH, domiciled in Frankfurt, hereby appoint(s) GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO and/or LUIS PATIÑO LEYVA, domiciled in Bogotá D.C., Republic of Colombia, as our true and legal attorney with the necessary powers:

- 1) To apply to the administrative, judicial and police authorities of the Republic of Colombia, in any instance or appeal, for obtaining registration of patents, utility models, industrial designs and models, commercial ensigns and names, trademarks, slogans, health licenses, copyrights and domain names as well as their assignments, extensions, renewals and changes of name;
- 2) To prepare, apply for, obtain, execute and register contracts, licenses, authorizations and registrations of any kind;
- 3) To intervene as plaintiff or defendant, in any instance or appeal, before any judge, court, tribunal, corporation, public officer or authority in any judicial, administrative or police action, such as: action dealing with commercial ensigns and names; oppositions against trademark registrations; caducity and nullity actions; recovery actions, actions arising from obtainment and working of license agreements; actions dealing with unfair competition; criminal actions; actions claiming indemnity for damages, complaints or remarks on all sort of industrial property matters; the performance of precautionary measures, and in any other similar action, measure or appeal related to intellectual property matters.

To this effect, I (we) hereby authorize him to file applications, make descriptions, protests, amendments, declarations, oppositions, cancellations, appeals and claims; to pay taxes, quotas and liens as provided by Law; to waive or abandon granted rights or rights in process of being granted, to receive all kind of documents and securities; to issue the respective releases and, in general, to take, before said authorities, pertinent steps to the above mentioned purposes and take all measures they may deem advisable to protect my (our) interests, with all other necessary legal faculties, and I (we) hereby declare as good and valid whatever the attorneys should do to my (our) benefit.

This power comprises the authority to ratify or confirm on my (our) behalf any action, as well as the faculty of receiving, desisting, transacting, compromising, substituting and revoking substitutions, taking notifications, and appointing judicial or extra-judicial attorneys.

Signed in Frankfurt on this 17th day of September of 2002.

Bayer CropScience GmbH


Dr. Rippel
Patents and Licenses,
Frankfurt


Dr. Weißert
Patents and Licenses,
Frankfurt

G. HOLLMANN RESTREPO
ABOGADOS LTDA

Yo (nosotros), obrando en nombre propio y representación de, BAYER CROPSCIENCE GMBH con domicilio en nombro(amos) a GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO y/o LUIS PATIÑO LEYVA, con domicilio en Bogotá D.C., República de Colombia, apoderado verdadero y legal, con poder especial, amplio y suficiente:

- 1) Para recabar de las oficinas y autoridades colombianas administrativas, judiciales y de policía en cualquier instancia o recurso, la obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, dibujos y modelos industriales, registro de marcas, registro de lemas comerciales, depósito de nombres y enseñas comerciales, registros sanitarios, derechos de autor y nombres de dominio así como sus traspasos, prórrogas, renovaciones y cambios de nombre;
- 2) Elaborar, tramitar, solicitar, obtener, realizar, ejecutar y registrar contratos, licencias, autorizaciones y registros de cualesquiera clases;
- 3) Intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso y ante cualquier juez, entidad, corporación, funcionario público o autoridad en acciones judiciales, administrativas y de policía, tales como acciones derivadas de nombre o enseña comerciales; acciones reivindicatorias; acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias; acciones de competencia desleal, demandas penales y civiles; acciones de indemnización de perjuicios, reclamos, u observaciones a cualquier asunto sobre propiedad intelectual; al ejercicio de medidas cautelares y cualesquiera otras acciones, medidas o recursos similares relacionados con la propiedad intelectual.

A este efecto, lo facultamos para elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, oposiciones, cancelaciones, apelaciones y reclamos; pagar impuestos, cuotas y gravámenes prescritos por la Ley; renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión; recibir toda clase de documentos y valores dando al descargo respectivo, y en general, para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado y tomar todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de mis (nuestros) intereses, con todas las facultades necesarias, y por este documento desde ahora declaro(amos) válido y bueno todo cuanto los apoderados hicieren en mi (nuestro) beneficio.

Este poder comprende la facultad de ratificar, o confirmar en mi (nuestro) nombre lo actuado, así como la facultad de recibir, desistir, transigir, comprometer, sustituir y revocar sustituciones, recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

Firmado en el de de



CERTIFICATION
COMPANIES

Notar

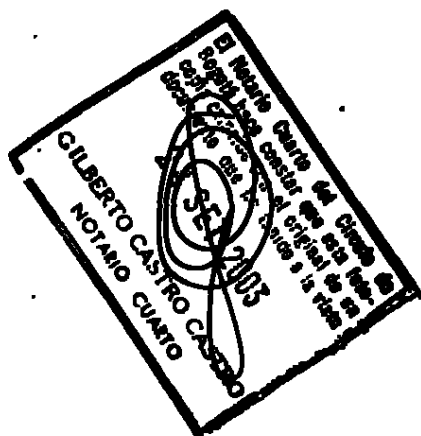
The undersigned Knipfer certifies: that the preceding signature(s) reading Rippe (are) authentic; that the signer(s) at present fill(s) the position of author. of BCS ; that he (they) is (are) empowered to grant this power; and that said company exists, accomplishes its social object and is organized in Frankfurt accordance with the Laws of Germany. All the foregoing facts are known to me due to my having examined the respective documents to which I attest.

Signed in Frankfurt on this 23th day of Sept of 2002

CERTIFICACIÓN
SOCIEDADES

El(la) infrascrito(a) _____ certifica: que la(s) firma(s) que antecede(n) y dice(n) _____ es (son) auténtica(s); que e (los) signatario(s) desempeña(n) actualmente el cargo(s) de _____ de _____; que tiene(n) facultad para otorgar este poder; y que dicha compañía existe, cumple su objeto social y está organizada en _____ conforme a las Leyes de _____. Todos los hechos anteriores le constan, por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.

Firmado en _____ el _____ de _____ de _____



Nummer 364 der Urkundenrolle für das Jahr 2002

Die vorstehenden vor mir anerkannten Unterschriften von

1. Herrn Dr. Hans-Christoph Rippel
dienstansässig: Bayer CropScience GmbH
Patent- und Lizenzabteilung, 65926 Frankfurt/M.
2. Herrn Dr. Rudolph Weißert
dienstansässig: Bayer CropScience GmbH
Patent- und Lizenzabteilung, 65926 Frankfurt/M.

-die Parteien zu 1. und 2. sämtlich von Person bekannt-
beglaubige ich hiermit amtlich.

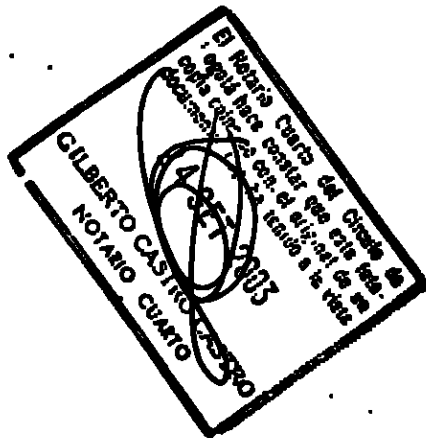
In meiner Eigenschaft als Notar bestätige ich die Unterschrifts-
berechtigungen der Herren Dr. Rippel und Dr. Weißert für die
Bereiche Patente und Lizenzen der Firma Bayer CropScience GmbH,
Frankfurt am Main, erteilt am 05. August 2002 durch die Firma
Bayer CropScience GmbH, Frankfurt am Main.

Frankfurt/M. Höchst, den 20. September 2002

Armin Knipfer, Notar

Kostenrechnung-Wert:	€	5.000,00
o. \$ 45 I KostO	€	10,50
Geb. \$ 150 KostO	€	12,50
16 % Mehrwertsteuer	€	3,68
	€	26,68

Armin Knipfer, Notar



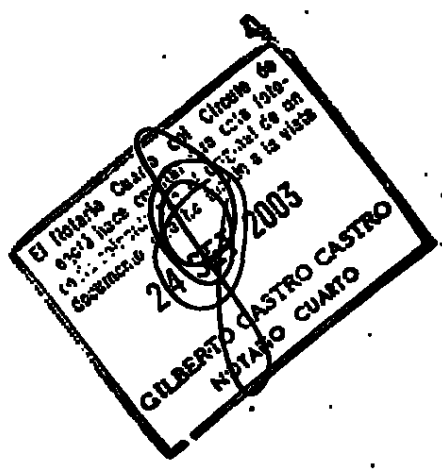
NOTIZIA
(Comunicazione di morte)

1. Nome e cognome del defunto: **Krieger**

2. Data e luogo di nascita: **1857**

3. Data e luogo di morte: **1857**

4. Firma del notaio: *[Signature]*



7

Traducción Oficial del Alemán de la certificación y la apostilla que se encuentran adjuntas al Poder General que la compañía BAYER CROPSCIENCE GMBH domiciliada en Frankfurt, Alemania, otorga a Gustavo Hollmann Restrepo y/o Luis Patiño Leyva.

Registro Notarial Número 364 para el año 2002

Por medio de este documento autentico oficialmente las firmas que aparecen anteriormente, las cuales fueron reconocidas en mi presencia como las suyas propias por

1. Señor Dr. Hans-Christoph Rippel
domicilio comercial: Bayer CropScience GmbH
Departamento de Patentes y Licencias, 65926 Frankfurt/M.
2. Señor Dr. Rudolf Weißert
domicilio comercial: Bayer CropScience GmbH
Departamento de Patentes y Licencias, 65926 Frankfurt/M.

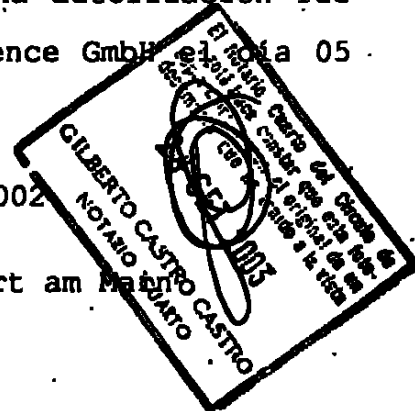
ambos Señores conocidos personalmente por el suscrito Notario.

En mi calidad de Notario confirmo que los Señores Dr. Rippel y Dr. Weißert están autorizados firmar en representación del Area de Patentes y Licencias de la compañía Bayer CropScience GmbH domiciliada en Frankfurt am Main, dicha autorización fue otorgada por la compañía Bayer CropScience GmbH el día 05 de Agosto del 2002

Frankfurt/M.-Höchst, 20 de Septiembre del 2002

Armin Knipfer, Notario en Frankfurt am Main

(Firma y Sello Oficial)



----- (continúa en la 2ª página) -----

Armin Knipfer, Notario en Frankfurt am Main
(firma)

(Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

- Confirmado**

- [illegible]

ADOLF WATZKE
Translator Official
Reg. 2433 Minjusticia

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

NOTA 4472 MC

024033

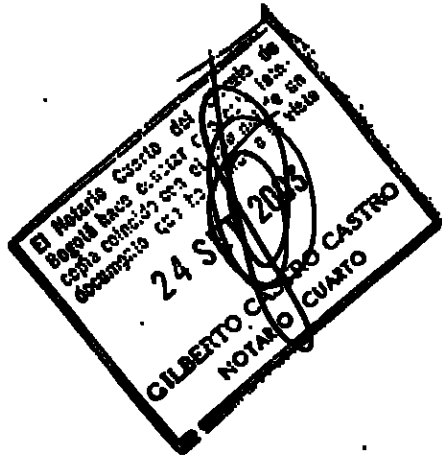
CUYA FIRMA VALE EN EL

GOBIERNO

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2038 OCT 23 A M: 03

REF: 4472 MC
C.C.



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Oktober 2002 (17.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/081434 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C07C 317/24,
49/84, A01N 35/06, 41/10

BIERINGER, Hermann [DE/DE]; Eichenweg 26, 65817
Eppstein (DE). MENNE, Hubert [DE/DE]; Am Alten
Bach 8a, 65719 Hofheim Ta. (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/03290

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. März 2002 (23.03.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ,
DM, DZ, EC, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MX, NO, NZ, OM, PH, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM,
TN, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 17 503.5 7. April 2001 (07.04.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GI,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IL, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NI, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BAYER CROPSCIENCE GMBH [DE/DE]; Brünn-
ingsstrasse 50, 65929 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SEITZ, Thomas
[DE/DE]; Emil-Nolde-Strasse 10, 68519 Viernheim (DE).
VAN ALMSICK, Andreas [DE/DE]; Am Breul 4b, 61184
Karben (DE). WILLMS, Lothar [DE/DE]; Königsteiner
Strasse 50, 65719 Hofheim (DE). AULER, Thomas
[DE/DE]; Bonner Strasse 15, 65812 Bad Soden (DE).

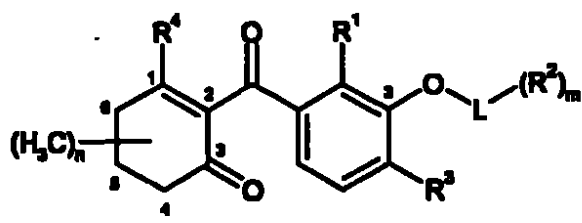
Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DERIVATIVES OF BENZOYLCYCLOHEXANEDIONE AND THEIR USE AS HERBICIDES

(54) Bezeichnung: DERIVATE VON BENZOYLCYCLOHEXANDIONEN UND IHRE VERWENDUNG ALS HERBIZIDE



(I)

(57) Abstract: The invention relates to
derivatives of benzoylcyclohexanediones of
formula (I) and to their use as herbicides.
In said general formula (I), R¹, R² and R⁴
represent different groups, L-(R²)_n represents
a haloalkyl and n represents a number between
0 and 2.

(57) Zusammenfassung: Es werden Derivate
von Benzoylcyclohexandionen der Formel
(I) und ihre Verwendung als Herbizide

beschrieben. In dieser allgemeinen Formel (I) stehen R¹, R² und R⁴ für verschiedene Reste, L-(R²)_n für Halogenalkyl und n für 0
bis 2.

WO 02/081434 A1

Beschreibung

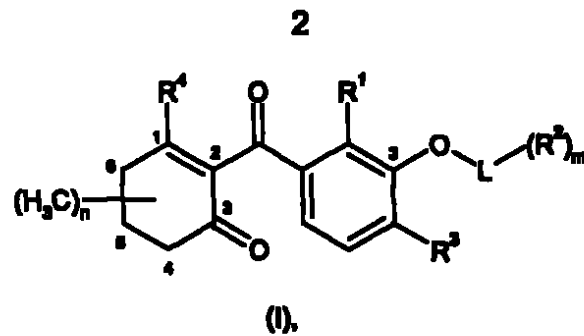
Derivate von Benzoylcyclohexandionen und ihre Verwendung als Herbizide

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Herbizide, insbesondere das der Herbizide zur selektiven Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Nutzpflanzenkulturen.

Aus verschiedenen Schriften ist bereits bekannt, daß bestimmte Benzoylcyclohexandione herbizide Eigenschaften besitzen. So sind aus EP-A 0 319 075, WO 92/07837 und WO 96/22958 Benzoylcyclohexandione mit einem Haloalkoxy-Rest in 3-Position des Phenylrings bekannt. In EP-A 0 563 817 werden Salze von Benzoylcyclohexandionen beschrieben, die ebenfalls in 3-Position des Phenylrings einen Haloalkoxy-Rest tragen. WO 91/05470, WO 92/13833 und US 4,780,127 nennen Benzoylcyclohexandione, die in 3-Position des Phenylrings unsubstituiert oder durch verschiedene Reste, darunter Trifluormethoxy, substituiert sein können. Das letztgenannte Dokument nennt darüberhinaus die Verbindungen 2-(3-(2,3-Dibrompropoxy)-2-chlor-4-ethylsulfonylbenzoyl)-1,3-cyclohexandion und 2-(2-Chlor-3-(3-chlorpropoxy)-4-ethylsulfonylbenzoyl)-1,3-cyclohexandion.

Die aus diesen Schriften bekannten Verbindungen zeigen jedoch häufig eine nicht ausreichende herbizide Wirksamkeit. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung von herbizid wirksamen Verbindungen mit – gegenüber den im dem Stand der Technik offenbarten Verbindungen – verbesserten herbiziden Eigenschaften.

Es wurde nun gefunden, daß Derivate von Benzoylcyclohexandionen, deren Phenylring in 3-Position durch ausgewählte Reste aus der Gruppe (C₁-C₄)-Halogenalkoxy substituiert ist, als Herbizide besonders gut geeignet sind. Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze



worin

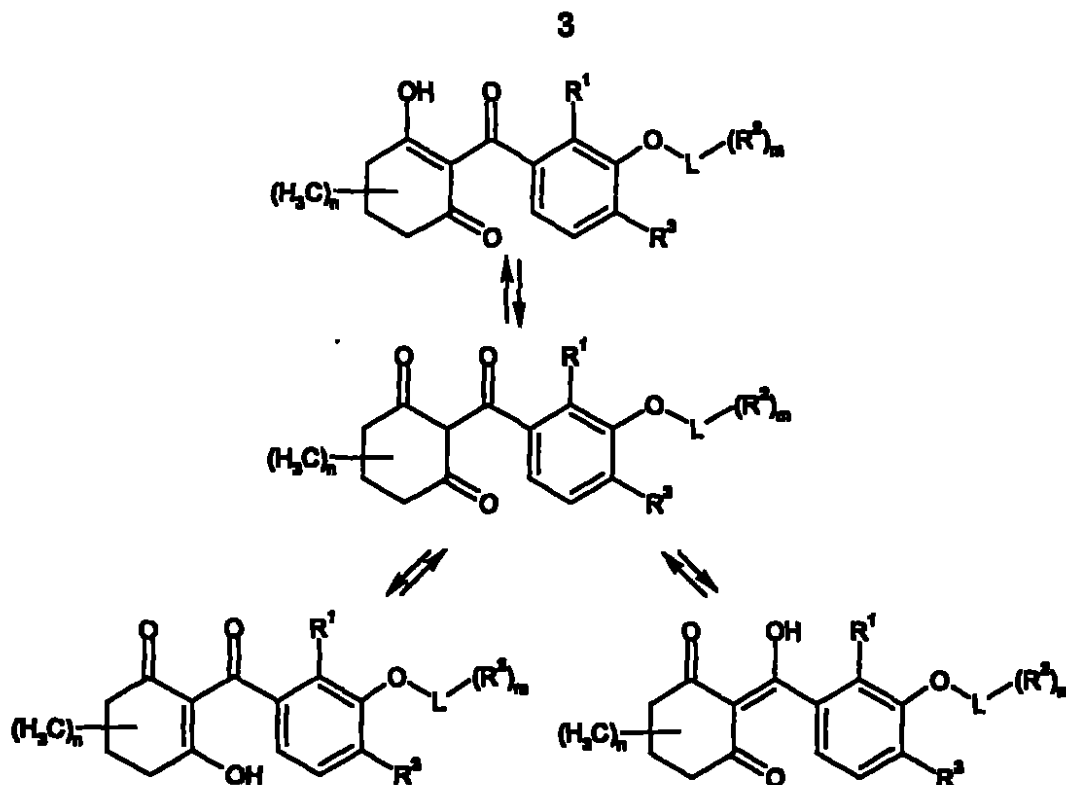
- L** eine gesättigte Kohlenstoffkette mit 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen;
- R¹** Iod, Brom, Chlor, Fluor, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkoxy oder (C₁-C₄)-Halogenalkyl;
- R²** Brom, Chlor, Iod oder Fluor;
- R³** Brom, Chlor, Fluor, Cyano, Nitro, (C₁-C₄)-Alkyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl;
- R⁴** OR⁵ oder SR⁵;
- R⁵** Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkynyl, Benzyl, Phenyl;
- m** eine ganze Zahl von 1 bis 9 und
- n** 0, 1, oder 2 bedeuten,

mit der Maßgabe, daß

- a) der Rest O - L - (R²)_m nicht für Trifluormethoxy stehen soll, und
- b) die Verbindungen 2-(3-(2,3-Di-brompropoxy)-2-chlor-4-ethylsulfonylbenzoyl)-1,3-cyclohexandion und 2-(2-Chlor-3-(3-chlorpropoxy)-4-ethylsulfonylbenzoyl)-1,3-cyclohexandion

von obiger Definition nicht umfaßt sein sollen.

Für den Fall, daß R⁴ für OR⁵ steht, und R⁵ für Wasserstoff steht, können die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) in Abhängigkeit von äußeren Bedingungen, wie Lösungsmittel und pH-Wert, in unterschiedlichen tautomeren Strukturen auftreten:



Je nach Art der Substituenten enthalten die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ein acids Proton, das durch Umsetzung mit einer Base entfernt werden kann. Als Basen eignen sich beispielsweise Hydride, Hydroxide und Carbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen, wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium, sowie Ammoniak und organische Amine wie Triethylamin und Pyridin. Solche Salze sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

In Formel (I) und allen nachfolgenden Formeln können Alkylreste mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen geradkettig oder verzweigt sein. Alkylreste bedeuten z.B. Methyl, Ethyl, n- oder l-Propyl, n-, l-, t- oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, l-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl. Die gesättigte Kohlenstoffkette L kann ebenfalls, je nach Anzahl ihrer Kohlenstoffatome geradkettig oder verzweigt sein. Die daran gebundenen m Atome der Gruppe Brom, Chlor und Fluor können sich an beliebiger Position dieser Kette befinden.

Ist eine Gruppe mehrfach durch Reste substituiert, so ist darunter zu verstehen, daß diese Gruppe durch ein oder mehrere gleiche oder verschiedene der genannten Reste substituiert ist.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können je nach Art und Verknüpfung der Substituenten als Stereoisomere vorliegen. Sind beispielsweise ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, so können Enantiomere und Diastereomere auftreten. Stereoisomere lassen sich aus den bei der Herstellung anfallenden Gemischen nach üblichen Trennmethoden, beispielsweise durch chromatographische Trennverfahren, erhalten. Ebenso können Stereoisomere durch Einsatz stereoselektiver Reaktionen unter Verwendung optisch aktiver Ausgangs- und/oder Hilfsstoffe selektiv hergestellt werden. Die Erfindung betrifft auch alle Stereoisomeren und deren Gemische, die von der allgemeinen Formel (I) umfaßt, jedoch nicht spezifisch definiert sind.

Als vorteilhaft haben sich Verbindungen der Formel (I) erwiesen, die nicht als Salz vorliegen.

Ebenfalls als vorteilhaft haben sich solche Verbindungen erwiesen, bei denen die Substituenten R^1 und R^3 dieselbe Bedeutung haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I) worin
 R^2 Brom, Chlor oder Fluor bedeutet.

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin
L eine gesättigte Kohlenstoffkette mit 1, 2 oder 3 Kohlenstoffatomen;
 R^1 Brom, Chlor, Fluor, Methyl, Methylthio, Methoxy oder Trifluormethyl;
 R^3 Brom, Chlor, Fluor, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl und
m eine ganze Zahl von 1 bis 7 bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin
 R^2 Chlor oder Fluor und
 R^3 Chlor, Fluor, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl bedeuten.

5

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

R^1 Brom oder Chlor,

R^5 Wasserstoff und

n 0 bedeuten.

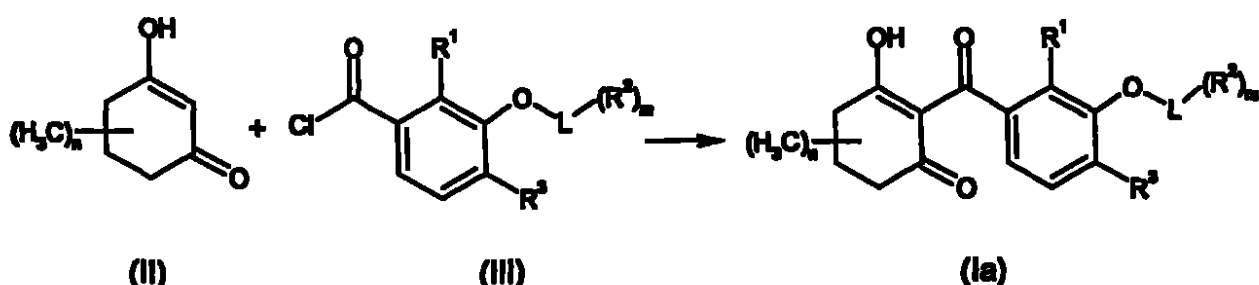
Ebenfalls ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R^1 für Chlor steht.

Eine weitere Gruppe ganz besonders bevorzugter Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind solche, worin R^4 für OR^5 steht.

In allen nachfolgend genannten Formeln haben die Substituenten und Symbole, sofern nicht anders definiert, dieselbe Bedeutung wie unter Formel (I) beschrieben.

Erfindungsgemäße Verbindungen, in denen R^5 für Wasserstoff steht, können beispielsweise nach der in Schema 1 angegebenen Methode durch basenkatalysierte Umsetzung eines Benzoesäurehalogenids (III) mit einem Cyclohexandion (II) in Anwesenheit einer Cyanid-Quelle hergestellt werden. Solche Methoden sind beispielsweise in EP-A 0 186 117 beschrieben.

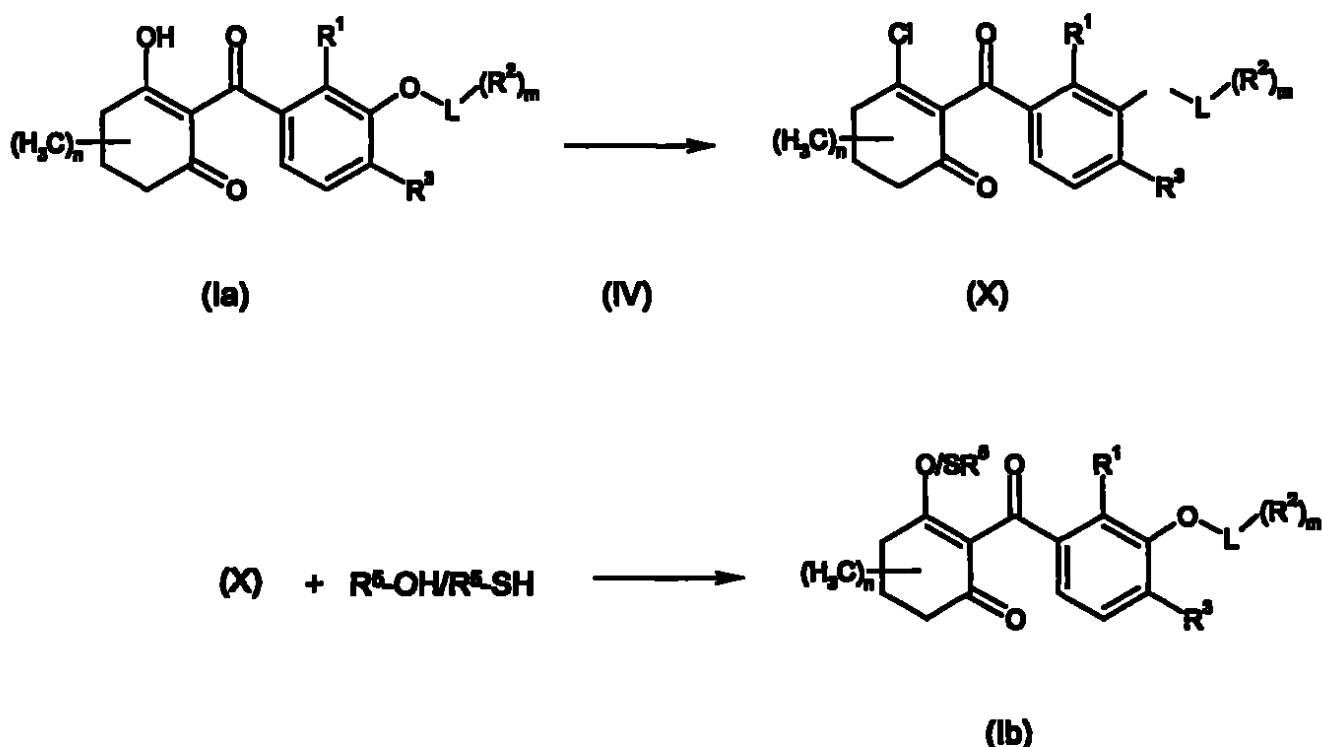
Schema 1



Erfindungsgemäße Verbindungen, in denen R^5 eine andere Bedeutung als Wasserstoff hat, werden gemäß Schema 2 zweckmäßigerweise aus den nach Schema 1 erhältlichen Verbindungen durch Halogenierung mit einem geeigneten Halogenierungsmittel und darauf folgender basenkatalysierter Umsetzung mit einem

Alkohol R^5 -OH oder Thiol R^5 -SH hergestellt. Solche Methoden sind beispielsweise aus J. Fluorine Chem. 66 (1984) 1, 39-46 und Khim. Farm. Zh. 30 (1996) 2, 27-30 bekannt.

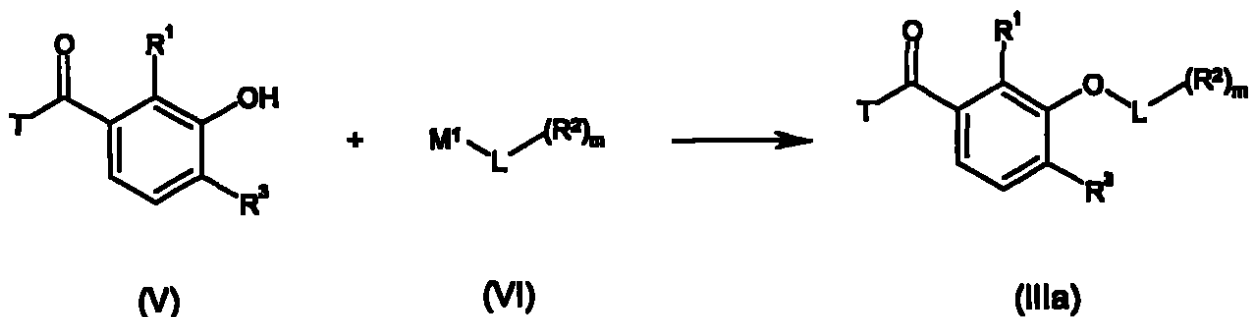
Schema 2



Die in obigen Schemata verwendeten Ausgangsverbindungen sind entweder käuflich oder nach an sich bekannten Methoden herstellbar. Die Benzoylchloride (III) können beispielsweise aus den entsprechenden Benzoesäuren oder Benzoesäureestern der Formel (IIa), worin T für Hydroxy oder Alkoxy steht, hergestellt werden. Diese Benzoesäuren und Benzoesäureester der Formel (IIa) können beispielsweise gemäß Schema 3 aus den Hydroxy-Derivaten (V) durch Umsetzung mit Verbindungen der Formel (VI), worin M^1 für eine Abgangsgruppe wie Halogen, Mesyl, Tosyl, Triflat und Nonafat steht, hergestellt werden. Solche Methoden sind z.B. aus Houben-Weyl Band 6/3, S. 54 bis 69, Band 9, S. 103 bis 115 und Band 11, S. 97 bekannt.

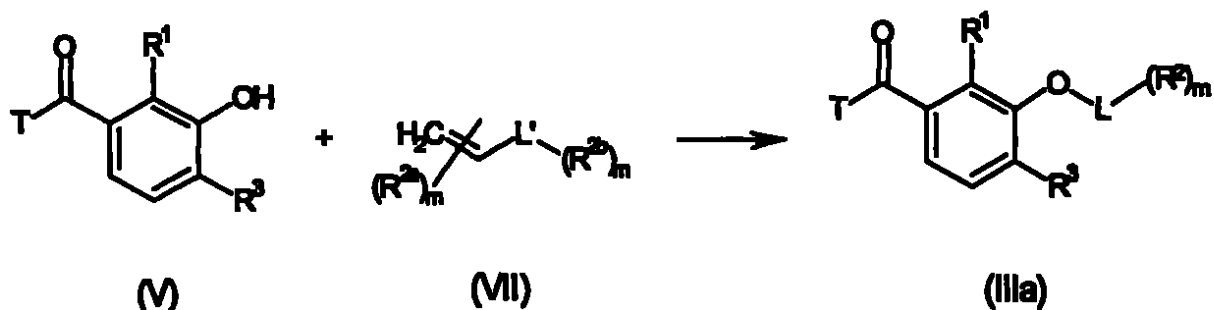
7

Schema 3



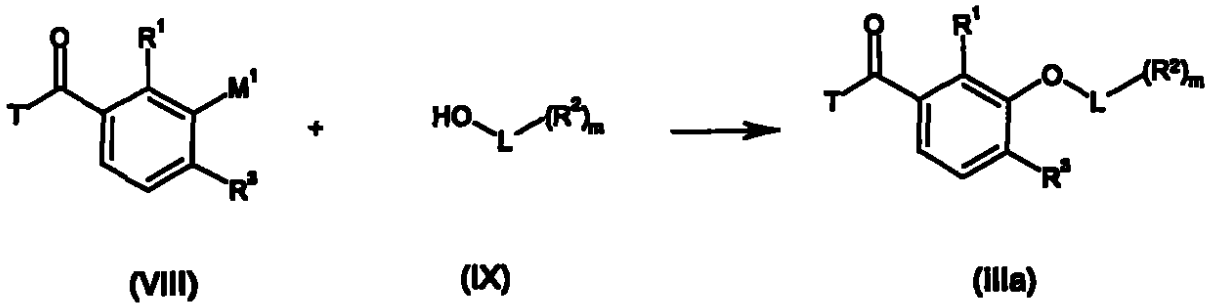
Verbindungen der Formel (IIIa) können gemäß Schema 4 auch durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (V) mit Olefinen der Formel (VII), worin L' für eine gesättigte Kohlenstoffkette mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen und R^{2a} und R^{2b} jeweils für Chlor oder Fluor stehen, hergestellt werden. Solche Methoden sind z. B. in Zh. Org. Khim. 27 (1991) 4, 781-788 beschrieben.

Schema 4



Verbindungen der Formel (IIIa), worin T für Hydroxy oder Alkoxy steht, können gemäß Schema 5 durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (VIII), worin M^1 für eine Abgangsgruppe wie Halogen, Mesyl, Tosyl, Triflat und Nonafat steht, hergestellt werden. Solche Methoden sind beispielsweise WO 98/42648, Houben Weyl Band 8/3, S. 75 bis 78, Band 9, S. 103 bis 105 bekannt.

Schema 5



Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei ist es in der Regel unerheblich, ob die Substanzen im Vorsaats-, Vorauf- oder Nachaufverfahren ausgebracht werden. Im einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll. Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z.B. Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, Digitaria, Setaria sowie Cyperusarten aus der annuellen Gruppe und auf der Seite der perennierenden Spezies Agropyron, Cynodon, Imperata sowie Sorghum und auch ausdauernde Cyperusarten gut erfaßt. Bei dikotylen Unkrautarten erstreckt sich das Wirkungsspektrum auf Arten wie z.B. Galium, Viola, Veronica, Lamium, Stellaria, Amaranthus, Sinapis, Ipomoea, Sida, Matricaria und Abutilon auf der annuellen Seite sowie Convolvulus, Cirsium, Rumex und Artemisia bei den perennierenden Unkräutern. Unter den spezifischen Kulturbedingungen im Reis vorkommende Schadpflanzen wie z.B. Echinochloa, Sagittaria, Alisma, Eleocharis, Scirpus und Cyperus werden von den erfindungsgemäßen Wirkstoffen ebenfalls hervorragend bekämpft. Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab. Bei

Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstopp ein und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird. Insbesondere zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hervorragende Wirkung gegen *Amaranthus retroflexus*, *Avena* sp., *Echinochloa* sp., *Cyperus serotinus*, *Lolium multiflorum*, *Setaria viridis*, *Sagittaria pygmaea*, *Scirpus juncoides*, *Sinapis* sp. und *Stellaria media*.

Obgleich die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen wie z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Reis, Mais, Zuckerrübe, Baumwolle und Soja nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Insbesondere weisen sie eine ausgezeichnete Verträglichkeit in Weizen, Mais und Reis auf. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzungen oder in Zierpflanzungen.

Aufgrund ihrer herbiziden Eigenschaften können die Wirkstoffe auch zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten Pestiziden, vor allem bestimmten Herbiziden, Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z. B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z. B. von Getreide wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais oder auch Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten. Vorzugsweise können die Verbindungen der Formel (I) als Herbizide in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, welche gegenüber den phytotoxischen Wirkungen der Herbizide resistent sind bzw. gentechnisch resistent gemacht worden sind.

Herkömmliche Wege zur Herstellung neuer Pflanzen, die im Vergleich zu bisher vorkommenden Pflanzen modifizierte Eigenschaften aufweisen, bestehen beispielsweise in klassischen Züchtungsverfahren und der Erzeugung von Mutanten. Alternativ können neue Pflanzen mit veränderten Eigenschaften mit Hilfe gentechnischer Verfahren erzeugt werden (siehe z. B. EP-A-0221044, EP-A-0131624). Beschrieben wurden beispielsweise in mehreren Fällen

- gentechnische Veränderungen von Kulturpflanzen zwecks Modifikation der in den Pflanzen synthetisierten Stärke (z. B. WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
- transgene Kulturpflanzen, welche gegen bestimmte Herbizide vom Typ Glufosinate (vgl. z. B. EP-A-0242236, EP-A-242246) oder Glyphosate (WO 92/00377) oder der Sulfonylhamstoffe (EP-A-0257993, US-A-5013659) resistent sind,
- transgene Kulturpflanzen, beispielsweise Baumwolle, mit der Fähigkeit Bacillus thuringiensis-Toxine (Bt-Toxine) zu produzieren, welche die Pflanzen gegen bestimmte Schädlinge resistent machen (EP-A-0142924, EP-A-0193259).
- transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (WO 91/13972).

Zahlreiche molekularbiologische Techniken, mit denen neue transgene Pflanzen mit veränderten Eigenschaften hergestellt werden können, sind im Prinzip bekannt; siehe z.B. Sambrook et al., 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 2. Aufl.

Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; oder Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996 oder Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe der obengenannten Standardverfahren können z. B. Basenaustausche vorgenommen, Teilsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen hinzugefügt werden. Für die Verbindung der DNA-Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptoren oder Linker angesetzt werden.

Die Herstellung von Pflanzenzellen mit einer verringerten Aktivität eines Genprodukts kann beispielsweise erzielt werden durch die Expression mindestens einer entsprechenden antisense-RNA, einer sense-RNA zur Erzielung eines Cosuppressionseffektes oder die Expression mindestens eines entsprechend konstruierten Ribozyms, das spezifisch Transkripte des obengenannten Genprodukts spaltet.

Hierzu können zum einen DNA-Moleküle verwendet werden, die die gesamte codierende Sequenz eines Genprodukts einschließlich eventuell vorhandener flankierender Sequenzen umfassen, als auch DNA-Moleküle, die nur Teile der codierenden Sequenz umfassen, wobei diese Teile lang genug sein müssen, um in den Zellen einen antisense-Effekt zu bewirken. Möglich ist auch die Verwendung von DNA-Sequenzen, die einen hohen Grad an Homologie zu den codierenden Sequenzen eines Genprodukts aufweisen, aber nicht vollkommen identisch sind.

Bei der Expression von Nucleinsäuremolekülen in Pflanzen kann das synthetisierte Protein in jedem beliebigen Kompartiment der pflanzlichen Zelle lokalisiert sein. Um aber die Lokalisation in einem bestimmten Kompartiment zu erreichen, kann z. B. die codierende Region mit DNA-Sequenzen verknüpft werden, die die Lokalisierung in einem bestimmten Kompartiment gewährleisten. Derartige Sequenzen sind dem

Fachmann bekannt (siehe beispielsweise Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106).

Die transgenen Pflanzenzellen können nach bekannten Techniken zu ganzen Pflanzen regeneriert werden. Bei den transgenen Pflanzen kann es sich prinzipiell um Pflanzen jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d.h. sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen.

So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch Überexpression, Suppression oder Inhibierung homologer (= natürlicher) Gene oder Gensequenzen oder Expression heterologer (= fremder) Gene oder Gensequenzen aufweisen.

Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe in transgenen Kulturen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schadpflanzen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind, beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Unkrautspektrum, das bekämpft werden kann, veränderte Aufwandmengen, die für die Applikation eingesetzt werden können, vorzugsweise gute Kombinierbarkeit mit den Herbiziden, gegenüber denen die transgene Kultur resistent ist, sowie Beeinflussung von Wuchs und Ertrag der transgenen Kulturpflanzen. Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Herbizide zur Bekämpfung von Schadpflanzen in transgenen Kulturpflanzen.

Darüberhinaus weisen die erfindungsgemäßen Substanzen hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeneligenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z.B. durch Auslösen von Desikation und Wuchsstauchung eingesetzt werden. Desweiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des

vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Form von Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, versprühbaren Lösungen, Stäubemitteln oder Granulaten in den üblichen Zubereitungen angewendet werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch herbizide Mittel, die Verbindungen der Formel (I) enthalten. Die Verbindungen der Formel (I) können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vor-gegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapsel-suspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzuge- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispersierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse. Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Soley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive

Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, **"Chemische Technologie"**, Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1988.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiemittel), z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, polyoxethylierte Fettamine, Fettalkoholpolyglykoethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, Iigninsulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsaures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die herbiziden Wirkstoffe beispielsweise in üblichen Apparaturen wie Hammernmühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen fein gemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykoether, Fettalkoholpolyglykoether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z.B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z.B. Polyoxyethylen-sorbitanfettsäureester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und

gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

Emulsionen, z.B. Öl-In-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise – gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln – granuliert werden.

Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z.B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57.

Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B. G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-98 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff der Formel (I). In Spritzpulvern beträgt

die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formullierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formullierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispersierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispersierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformullierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispersier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

Auf der Basis dieser Formullierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie z.B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Fungiziden, sowie mit Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformullierung oder als Tankmix.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in Mischungsformullierungen oder im Tank-Mix sind beispielsweise bekannte Wirkstoffe einsetzbar, wie sie z.B. in Weed Research 26, 441-445 (1986) oder "The Pesticide Manual", 11th edition, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 1997 und dort zitierter Literatur beschrieben sind. Als bekannte Herbizide, die mit den Verbindungen der Formel (I) kombiniert werden können, sind z.B. folgende Wirkstoffe zu nennen (Anmerkung: Die Verbindungen sind entweder mit dem "common name" nach der International Organization for Standardization (ISO) oder mit dem chemischen Namen, ggf. zusammen mit einer üblichen Codenummer bezeichnet):

acetochlor; acifluorfen; acionifen; AKH 7088, d.h. [[1-[5-[2-Chloro-4-(trifluoromethyl)-phenoxy]-2-nitrophenyl]-2-methoxyethylidene]-amino]-oxy]-essigsäure und -essigsäuremethylester; alachlor; alloxydim; ametryn; amidosulfuron; amitrol; AMS, d.h. Ammoniumsulfamat; anilofos; asulam; atrazin; azimsulfurone (DPX-A8947); aziprotryn; barban; BAS 516 H, d.h. 5-Fluor-2-phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on; benazolin; benfluralin; benfuresate; bensulfuron-methyl; bensulfide; bentazone; benzofenap; benzofluor; benzoylprop-ethyl; benzthiazuron; blalaphos; bifenox; bromacil; bromobutide; bromofenoxim; bromoxynil; bromuron; buminafos; busoxinone; butachlor; butamifos; butenachlor; buthidazole; butralin; butylate; cafenstrole (CH-900); carbetamide; cafentrazone (ICI-A0051); CDAA, d.h. 2-Chlor-N,N-di-2-propenylacetamid; CDEC, d.h. Diethyldithiocarbaminsäure-2-chlorallylester; chlomethoxyfen; chloramben; chlorazifop-butyl, chlormesulon (ICI-A0051); chlorbromuron; chlorbufam; chlorfenac; chlorflurecol-methyl; chlorldazon; chlorimuron ethyl; chlormitrofen; chlorotoluron; chloroxuron; chlorpropham; chlosulfuron; chlorthal-dimethyl; chlorthiamid; cinmethylin; cinosulfuron; clethodim; clodinafop und dessen Esterderivate (z.B. clodinafop-propargyl); clomazone; clomeprop; cloproxydim; clopuralid; cumyluron (JC 940); cyanazine; cycloate; cyclosulfamuron (AC 104); cycloxydim; cycluron; cyhalofop und dessen Esterderivate (z.B. Butylester, DEH-112); cyperquat; cyprazine; cyprazole; dalmuron; 2,4-DB; dalapon; desmedipham; desmetryn; di-allate; dicamba; dichlobenil; dichlorprop; diclofop und dessen Ester wie diclofop-methyl; diehatyl; difenoxuron; difenzoquat; diflufenican; dimefuron; dimethachlor; dimethametryn; dimethenamid (SAN-582H); dimethazone, clomazon; dimethipin; dimetrasulfuron, dinitramine; dinoseb; dinoterb; diphenamid; dipropetryn; diquat; dithiopyr; diuron; DNOC; eglinafine-ethyl; EL 77, d.h. 5-Cyano-1-(1,1-dimethylethyl)-N-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamid; endothal; EPTC; esprocarb; ethalfluralin; ethametsulfuron-methyl; ethidimuron; ethiozin; ethofumesate; F5231, d.h. N-[2-Chlor-4-fluor-5-[4-(3-fluorpropyl)-4,5-dihydro-5-oxo-1H-tetrazol-1-yl]-phenyl]-ethansulfonamid; ethoxyfen und dessen Ester (z.B. Ethylester, HN-252); etobenzanil (HW 52); fenoprop; fenoxan, fenoxaprop und fenoxaprop-P sowie deren Ester, z.B. fenoxaprop-P-ethyl und fenoxaprop-ethyl; fenoxycidim; fenuron; flamprop-methyl; flazasulfuron; fluazifop und fluazifop-P und deren Ester, z.B. fluazifop-butyl und fluazifop-P-butyl;

fluchloralin; flumetsulam; flumeturon; flumiclorac und dessen Ester (z.B. Pentylester, S-23031); flumioxazin (S-482); flumipropyn; flupoxam (KNW-739); fluorodifen; fluoroglycofen-ethyl; flupropacil (UBIC-4243); fluridone; flurochloridone; fluoxypyr; flurtamone; fomesafen; fosamine; furyloxyfen; glufosinate; glyphosate; halosafen; halosulfuron und dessen Ester (z.B. Methylester, NC-319); haloxyfop und dessen Ester; haloxyfop-P (= R-haloxyfop) und dessen Ester; hexazinone; imazapyr; Imazamethabenz-methyl; Imazaquin und Salze wie das Ammoniumsalz; Ioxynil; Imazethamethapyr; Imazethapyr; Imazosulfuron; isocarbamid; isopropalin; isoproturon; Isouron; Isoxaben; Isoxapyrifop; karbutilate; lactofen; Ienacil; linuron; MCPA; MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidid; metamiltron; metazachlor; metham; methabenzthiazuron; methazole; methoxyphenone; methylidymron; metabenzuron, methobenzuron; metobromuron; metolachlor; metosulam (XRD 511); metoxuron; metribuzin; metsulfuron-methyl; MH; molinate; monalide; monolinuron; monuron; monocarbamide dihydrogensulfate; MT 128, d.h. 6-Chlor-N-(3-chlor-2-propenyl)-5-methyl-N-phenyl-3-pyridazinamin; MT 5950, d.h. N-[3-Chlor-4-(1-methylethyl)-phenyl]-2-methylpentanamid; naproanilide; napropamide; naptalam; NC 310, d.h. 4-(2,4-dichlorbenzoyl)-1-methyl-5-benzylloxypyrazol; neburon; nicosulfuron; nipyracllophen; nitralin; nitrofen; nitrofluorfen; norflurazon; orbencarb; oryzalin; oxadiazyl (RP-020630); oxadiazon; oxyfluorfen; paraquat; pebulate; pendimethalin; perfluidone; phenisopham; phenmedipham; picloram; piperophos; piributicarb; pirfenop-butyl; pretilachlor; primisulfuron-methyl; procyazine; prodlamine; profluralin; proglinazine-ethyl; prometon; prometryn; propachlor; propanil; propaquizafop und dessen Ester; propazine; propham; propisochlor; propyzamide; prosulfalin; prosulfocarb; prosulfuron (CGA-152005); prynachlor; pyrazollinate; pyrazon; pyrazosulfuron-ethyl; pyrazoxyfen; pyridate; pyriithlobac (KIH-2031); pyroxofop und dessen Ester (z.B. Propargylester); quinclorac; quinmerac; quinofof und dessen Esterderivate, quizalofop und quizalofop-P und deren Esterderivate z.B. quizalofop-ethyl; quizalofop-P-terfuryl und -ethyl; renriduron; rimsulfuron (DPX-E 9636); S 275, d.h. 2-[4-Chlor-2-fluor-5-(2-propynyloxy)-phenyl]-4,5,6,7-tetrahydro-2H-Indazol; secbumeton; sethoxydim; siduron; simazine; simetryn; SN 106279, d.h. 2-[[7-[2-Chlor-4-(trifluor-methyl)-phenoxy]-2-naphthalenyl]-oxy]-propansäure und -methylester; sulfentrazone (FMC-97285, F-8285); sulfazuron; sulfometuron-methyl;

sulfosate (ICI-A0224); TCA; tebutam (GCP-5544); tebuthluron; terbacil; terbucarb; terbuchlor; terbumeton; terbuthylazine; terbutryn; TFH 450, d.h. N,N-Diethyl-3-[(2-ethyl-6-methylphenyl)-sulfonyl]-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamid; thenyichlor (NSK-850); thiazafuron; thiazopyr (Mon-13200); thidiazimin (SN-24085); thlobencarb; thifensulfuron-methyl; tiocarbazil; tralkoxydim; tri-allate; triasulfuron; triazofenamide; tribenuron-methyl; triclopyr; tridiphane; trietazine; trifluralin; triflusulfuron und Ester (z.B. Methylster, DPX-66037); trimeturon; tsitodef; vernolate; WL 110547, d.h. 5-Phenoxy-1-[3-(trifluormethyl)-phenyl]-1H-tetrazol; UBH-509; D-489; LS 82-558; KPP-300; NC-324; NC-330; KH-218; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-8910; V-53482; PP-600; MBH-001; KIH-9201; ET-751; KIH-6127 und KIH-2023.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispersierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubbörmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids, u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Verbindungen der Formel (I). Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,001 und 1,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,005 und 750 g/ha.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

A. Chemische Beispiele

Die Herstellung der Ausgangsverbindung 2,4-Dibrom-3-hydroxybenzoesäure-ethylester erfolgte gemäß US 5,026,896, die Herstellung von 2-Chlor-3-hydroxy-4-ethylsulfonyl-benzoesäure erfolgte gemäß US 709,006. Perfluorbutansulfonsäure-(2,2,3,3-tetrafluorpropyl)-ester und Perfluorbutansulfonsäure-(2,2,2-trifluormethyl)-ester wurden gemäß J. Org. Chem. USSR 14 (1978) 808-809 hergestellt.

Die Abkürzung RT steht für Raumtemperatur.

1. Herstellung von 2-(2-Chlor-3-(2,2,3,3-tetrafluorpropyloxy)-4-ethylsulfonyl-benzoyl)-cyclohexan-1,3-dion

Schritt 1: 2-Chlor-3-hydroxy-4-ethylsulfonyl-benzoesäuremethylester

33.0 g (124.7 mmol) 2-Chlor-3-hydroxy-4-ethylsulfonyl-benzoesäure wurden in 1300 ml Methanol gelöst. Es wurden 174 ml (3263 mmol) konz. H_2SO_4 zugetropft, und die Mischung wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde eingeeengt, und der Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen. Es wurde mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und vollständig eingeeengt. Man erhielt 2-Chlor-3-hydroxy-4-ethylsulfonyl-benzoesäuremethylester als gelbes, zähes Öl.

Ausbeute: 28.23 g (81% der Theorie)

$^1\text{H-NMR}$: δ [CDCl_3] 1.32 (t, 3H), 3.24 (q, 2H), 3.96 (s, 3H), 7.38 (d, 1H), 7.65 (d, 1H)

R_f (Essigester): 0.45

Schritt 2: 2-Chlor-3-(2,2,3,3-tetrafluor-propyloxy)-4-ethylsulfonyl-benzoesäuremethylester

1.200 g (4.3 mmol) Kalium-tert.-butylat und 1.917 g (4.3 mmol)

Perfluorbutansulfonsäure-(2,2,3,3-tetrafluorpropyl)-ester wurden in 30 ml DMF vorgelegt. Bei RT wurden 1.200 g (4.3 Mol) 2-Chlor-3-hydroxy-4-ethylsulfonyl-benzoesäuremethylester zugegeben und dann für 7 h auf 120°C erhitzt.

Anschliessend wurde auf Wasser gegeben und mit Diisopropylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Trocknen im Ölpumpenvakuum ergab 2-Chlor-3-(2,2,3,3-tetrafluor-propyloxy)-4-ethylsulfonyl-benzoesäuremethylester als braunes Öl.

Ausbeute: 1.60 g (95% der Theorie)

$^1\text{H-NMR}$: δ [CDCl_3] 1.27 (t, 3H), 3.43 (q, 2H), 4.00 (s, 3H), 4.66 (m, 2H), 6.07 (m, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.96 (d, 1H)

R_f (Essigester): 0.73

21

Schritt 3: 2-Chlor-3-(2,2,3,3-tetrafluor-propyloxy)-4-ethylsulfonyl-benzoesäure
1.600 g (4.07 mmol) 2-Chlor-3-(2,2,3,3-tetrafluor-propyloxy)-4-ethylsulfonyl-benzoesäuremethylester wurden in einer Mischung aus 20 ml THF und 20 ml Wasser gelöst und mit 0.218 g (5.50 mmol) Natriumhydroxid versetzt. Die Mischung wurde 12 h bei RT gerührt und eingeeengt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und mit 6 N HCl versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Es wurde 2-Chlor-3-(2,2,3,3-tetrafluor-propyloxy)-4-ethylsulfonyl-benzoesäure in Form eines weißen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 1.45 g (89% der Theorie)

¹H-NMR: δ [d6-DMSO] 1.11 (t, 3H), 3.49 (q, 2H), 1.62 (m, 4H), 4.62 (m, 2H), 6.76 (m, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.89 (d, 1H)

Festpunkt: 163-166°C

Schritt 4: ((3-Oxo-1-cyclohexenyl)-2-chlor-3-(2,2,3,3-tetrafluor-propyloxy)-4-ethylsulfonyl)-benzoat

0.710 g (1.90 mmol) 2-Chlor-3-(2,2,3,3-tetrafluor-propyloxy)-4-ethylsulfonyl-benzoesäure, 0.231 g (2.10 mmol) Cyclohexan-1,3-dion, 0.403 g (2.10 mmol) N'-(3-Dimethylaminopropyl)-N-ethylcarbodiimid Hydrochlorid und 0.002 g Dimethylaminopyridin wurden in 10 ml CH₂Cl₂ 10 h bei RT gerührt. Anschliessend wurde mit CH₂Cl₂ verdünnt und mit 0.5 N HCl, mit Wasser, mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ und vollständigem Einengen wurde ((3-Oxo-1-cyclohexenyl)-2-chlor-3-(2,2,3,3-tetrafluor-propyloxy)-4-ethylsulfonyl)-benzoat in Form eines braunen Harzes erhalten, das für die Folgeumsetzung ausreichend rein war.

Ausbeute: 0.720 g

¹H-NMR: δ [CDCl₃] 1.27 (t, 3H), 2.16 (m, 2H), 2.49 (m, 2H), 2.70 (m, 2H), 3.44 (q, 2H), 4.66 (m, 2H), 6.05 (m, 1H), 6.08 (s, 1H), 7.86 (d, 1H), 8.02 (d, 1H)

R_f (Esslgeester): 0.65

Schritt 5: 2-(2-Chlor-3-(2,2,3,3-tetrafluor-propyloxy)-4-ethylsulfonyl-benzoyl)-cyclohexan-1,3-dion

0.890 g (1.50 mmol) ((3-Oxo-1-cyclohexenyl)-2-chlor-3-(2,2,3,3-tetrafluor-propyloxy)-4-ethylsulfonyl)-benzoat wurde in 10 ml Acetonitril gelöst. Es wurden 3 Tropfen Acetoncyanhydrin sowie 0.258 g (2.60 mmol) NEt_3 zugegeben. Die Mischung wurde 2 h bei RT gerührt, worauf hin 0.044 g (0.70 mmol) KCN zugegeben wurden. Nach weiteren 10 h bei RT wurde vollständig eingeeengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit 6 N Salzsäure versetzt. Anschliessend wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 , vollständigem Einengen und Chromatographie an reversed-phase-Kieselgel (Laufmittel: Acetonitril/Wasser-Gradient) erhielt man 2-(2-Chlor-3-(2,2,3,3-tetrafluor-propyloxy)-4-ethylsulfonyl-benzoyl)-cyclohexan-1,3-dion in Form eines farblosen, zähen Öls.

Ausbeute: 0.198 g (28% der Theorie)

$^1\text{H-NMR}$: δ [CDCl_3] 1.31 (t, 3H), 2.09 (m, 2H), 2.59 (m, 2H), 2.84 (m, 2H), 3.40 (q, 2H), 4.64 (m, 2H), 6.06 (m, 1H), 7.16 (d, 1H), 7.95 (d, 1H)

R_f (Essigester): 0.23

2. Herstellung von 2,4-Dibrom-3-(2,2,2-trifluorethoxy)-cyclohexan-1,3-dion

Schritt 1: 2,4-Dibrom-3-(2,2,2-trifluorethoxy)-benzoesäureethylester, 0.416 g (3.70 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 1.200 g (3.70 mmol) 2,4-Dibrom-3-hydroxy-benzoesäureethylester wurden in 15 ml DMF vorgelegt. Bei RT wurden 1.490 g (3.70 mmol) Perfluorbutansulfonsäure-(2,2,2-trifluoropropyl)-ester zugegeben, und die Mischung wurde für 6 h auf 120°C erhitzt. Anschliessend wurde auf Wasser gegeben und mit Diisopropylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und vollständig eingeeengt. Trocknen im Ölpumpenvakuum ergab 2,4-Dibrom-3-(2,2,2-trifluorethoxy)-benzoesäureethylester als braunes Öl.

Ausbeute: 1.42 g (79% der Theorie)

$^1\text{H-NMR}$: δ [CDCl_3] 1.20 (t, 3H), 4.32-4.46 (m, 2H + 2H), 7.45 (d, 1H), 7.80 (d, 1H)

R_f (Essigester): 0.82

23

Schritt 2: 2,4-Dibrom-3-(2,2,2-trifluorethoxy)-benzoesäure

1.380 g (3.40 mmol) 2,4-Dibrom-3-(2,2,2-trifluorethoxy)-benzoesäureethylester wurden in einer Mischung aus 15 ml THF und 15 ml Wasser gelöst und mit 0.150 g (3.47 mmol) NaOH versetzt. Die Mischung wurde 12 h bei RT gerührt und vollständig eingeeengt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und mit 6 N HCl versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Es wurde 2-Chlor-2,4-Dibrom-3-(2,2,2-trifluorethoxy)-benzoesäure in Form eines weißen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 1.01 g (79% der Theorie)

¹H-NMR: δ [d₆-DMSO] 4.6 (m, 2H), 7.46 (d, 1H), 7.80 (d, 1H)

Festpunkt: 148-151°C

Schritt 3: ((3-Oxo-1-cyclohexenyl)-2,4-dibrom-3-(2,2,2-trifluorethoxy))-benzoat

0.490 g (1.30 mmol) 2,4-Dibrom-3-(2,2,2-trifluorethoxy)-benzoesäure, 0.160 g (1.40 mmol) Cyclohexan-1,3-dion, 0.279 g (1.40 mmol) N'-(3-Dimethylaminopropyl)-N-ethylcarbodiimid Hydrochlorid und 0.002 g Dimethylaminopyridin wurden in 10 ml CH₂Cl₂ 30 h bei RT gerührt. Anschliessend wurde mit CH₂Cl₂ verdünnt und mit 0.5 N HCl, mit Wasser, mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ und vollständigem Einengen wurde ((3-Oxo-1-cyclohexenyl)-2,4-dibrom-3-(2,2,2-trifluorethoxy))-benzoat in Form eines gelben Harzes erhalten, das für die Folgeumsetzung ausreichend rein war.

Ausbeute: 0.37 g

¹H-NMR: δ [CDCl₃] 2.14 (m, 2H), 2.46 (m, 2H), 2.70 (m, 1H), 4.42 (m, 2H), 6.04 (s, 1H), 7.54 (d, 1H), 7.66 (d, 1H)

R_f (Essigester): 0.68

Schritt 4: 2,4-Dibrom-3-(2,2,2-trifluorethoxy)-cyclohexan-1,3-dion

0.340 g (0.70 mmol) ((3-Oxo-1-cyclohexenyl)-2,4-dibrom-3-(2,2,2-trifluorethoxy))-benzoat wurden in 10 ml Acetonitril gelöst. Es wurden 3 Tropfen Acetoncyanhydrin sowie 0.128 g (1.30 mmol) Triethylamin zugegeben. Die Mischung wurde 2 h bei RT gerührt, woraufhin 0.022 g (0.30 mmol) KCN zugegeben wurden. Nach weiteren 10

h bei RT wurde vollständig eingeeengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit 6 N Salzsäure versetzt. Anschliessend wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach

- Trocknen der organischen Phasen über Na_2SO_4 , vollständigem Einengen und Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Toluol/THF) erhielt man erhielt man 2,4-Dibrom-3-(2,2,2-trifluorethoxy)-cyclohexan-1,3-dion In Form eines farblosen Öls.

Ausbeute: 0.143 g (42% der Theorie)

$^1\text{H-NMR}$: δ [CDCl_3] 2.04 (m, 2H), 2.43 (m, 2H), 2.78 (d, 2H), 4.20 (m, 2H), 6.85 (2, 1H), 7.59 (d, 1H)

R_f (Essigester): 0.40

Die in nachfolgenden Tabellen aufgeführten Beispiele wurden analog oben genannten Methoden hergestellt beziehungsweise sind analog oben genannten Methoden erhältlich. Darin bedeuten die verwendeten Abkürzungen:

Et = Ethyl

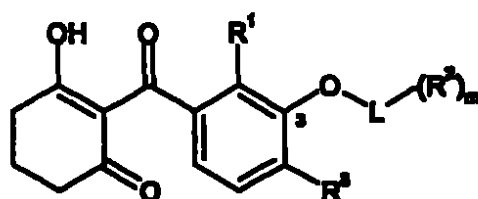
Me = Methyl

Fp. = Festpunkt

Tabelle A: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin die Substituenten und Symbole folgende Bedeutungen haben:

$R^4 = \text{OH}$

$n = 0$



(I).

Nr.	R^1	$\text{L}-(R^2)_n$	R^3	Physikal. Daten R_f (Essigester)
1.1	Cl	$\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	SO_2Et	0,23
1.2	Br	OCH_2CF_3	Br	0,40
1.3	Cl	OCF_2H	Cl	
1.4	Cl	$\text{OCF}_2(\text{CHF})\text{CF}_3$	Cl	
1.5	Cl	$\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{H}$	Cl	0,45
1.6	Cl	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	Cl	

Nr.	R ¹	L (R ²) _n	R ²	Physikal. Daten R _f (Essigester)
1.7	Cl	OCH ₂ CHCl ₂	Cl	
1.8	Cl	OCH ₂ CF ₃	Cl	0,32
1.9	Cl	OCF ₂ Cl	Cl	
1.10	Cl	OCF ₂ Br	Cl	
1.11	Cl	OCH ₂ CH ₂ CF ₃	Cl	0,41
1.12	Cl	OCF ₂ H	SO ₂ Me	
1.13	Br	OCF ₂ H	Br	
1.14	Cl	OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	Cl	0,43
1.15	Cl	OCH ₂ CCl ₃	Cl	
1.16	Cl	OCH ₂ C ₃ F ₇	Cl	0,38
1.17	Cl	OCH ₂ CCl ₃	SO ₂ Et	
1.18	Cl	OCH ₂ (CHCl)CH ₂ Cl	SO ₂ Et	
1.19	Br	OCH ₂ C ₃ F ₈	Br	0,38
1.20	Cl	OCH ₂ CF ₂ H	SO ₂ Me	
1.21	Cl	OCH ₂ CF ₃	SO ₂ Me	0,07
1.22	Cl	OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	SO ₂ Me	0,16
1.23	Cl	OCF ₂ (CHF)CF ₃	SO ₂ Et	
1.24	Cl	OCH ₂ C ₃ F ₇	SO ₂ Me	0,29
1.25	Cl	OCH ₂ CH ₂ CF ₃	SO ₂ Me	
1.26	Cl	OCF ₂ (CHF)CF ₃	SO ₂ Me	
1.27	Cl	OCH ₂ CH ₂ Cl	SO ₂ Me	
1.28	Cl	OCH ₂ CHCl ₂	SO ₂ Me	
1.29	Cl	OCH ₂ CCl ₃	SO ₂ Me	
1.30	Cl	OCH ₂ (CHCl)CH ₂ Cl	SO ₂ Me	
1.31	Cl	OCF ₂ Cl	SO ₂ Me	
1.32	Cl	OCH ₂ C ₃ F ₈	SO ₂ Me	0,25
1.33	Cl	OCH ₂ CH ₂ Cl	SO ₂ Et	
1.34	Cl	OCF ₂ H	SO ₂ Et	
1.35	Cl	OCH ₂ CF ₂ H	SO ₂ Et	0,24
1.36	Cl	OCH ₂ CHCl ₂	SO ₂ Et	
1.37	Br	OCF ₂ (CHF)CF ₃	Br	
1.38	Cl	OCH ₂ CF ₃	SO ₂ Et	0,27
1.39	Cl	OCH ₂ C ₃ F ₈	Cl	0,45
1.40	Br	OCH ₂ CH ₂ CF ₃	Br	
1.41	Cl	OCH ₂ CH ₂ CF ₃	SO ₂ Et	0,53
1.42	Br	OCH ₂ CH ₂ Cl	Br	
1.43	Br	OCH ₂ CF ₂ H	Br	0,41
1.44	Cl	OCH ₂ C ₃ F ₈	SO ₂ Et	0,22
1.45	Br	OCF ₂ Cl	Br	
1.46	Cl	OCF ₂ Cl	SO ₂ Et	

Nr.	R ¹	L-(R ²) _n	R ³	Physikal. Daten R _f (Essigester)
1.47	Cl	OCF ₂ Br	SO ₂ Et	
1.48	Cl	OCH ₂ CF ₂ Br	SO ₂ Et	
1.49	Cl	OCH ₂ C ₆ F ₇	SO ₂ Et	0,23
1.51	Br	OCH ₂ CHCl ₂	Br	
1.52	Br	OCH ₂ CCl ₃	Br	
1.53	Br	OCH ₂ C ₆ F ₇	Br	0,29
1.54	Br	OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	Br	0,42

B. Formulierungsbeispiele

1. Stäubemittel

Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlägmühle zerkleinert.

2. Dispergierbares Pulver

Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stübmühle mahlt.

3. Dispersionskonzentrat

Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), 6 Gew.-Teile Alkylphenolpolyglykoether (@Triton X 207), 3 Gew.-Teile Isotridecanolpolyglykoether (8 EO) und 71 Gew.-Teile paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

4. Emulgierbares Konzentrat

Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.

5. Wasserdispersierbares Granulat

Ein in Wasser dispersierbares Granulat wird erhalten, indem man 75 Gew.-Telle einer Verbindung der allgemeinen Formel(I),

10	▪	Ilginsulfonsaures Calcium,
5	▪	Natriumlaurylsulfat,
3	▪	Polyvinylalkohol und
7	▪	Kaolin

mischt, auf einer Stößmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

Ein in Wasser dispersierbares Granulat wird auch erhalten, indem man 25 Gew.-Telle einer Verbindung der allgemeinen Formel (I),

5	▪	2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,
2	▪	oleoylmethyltaurinsaures Natrium,
1	▪	Polyvinylalkohol,
17	▪	Calciumcarbonat und
50	▪	Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

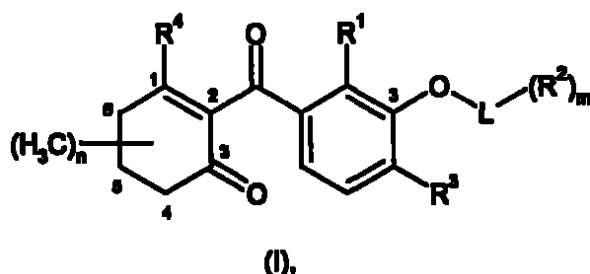
C. Biologische Beispiele**1. Herbizide Wirkung gegen Schädipflanzen im Nachauflauf**

Samen von mono- und dikotylen Schädipflanzen werden in Papptöpfen in sandigem Leimboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Zwei bis drei Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Dreiblattstadium behandelt. Die als Spritzpulver

bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen werden mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha in einer in den Tabellen 1 bis 5 angegebenen Dosierung auf die Oberfläche der grünen Pflanzentelle gesprüht. Nach 3 bis 4 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Verbindungen im Vergleich zu Verbindungen, die im Stand der Technik offenbart sind, bonitiert. Wie die Ergebnisse dieser Vergleichstabellen zeigen, weisen die ausgewählten erfindungsgemäßen Verbindungen dabei eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf.

2. Kulturpflanzenverträglichkeit

In weiteren Versuchen im Gewächshaus werden Samen von Gerste und mono- und dikotyler Schadpflanzen in sandigem Lehm Boden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus aufgestellt, bis die Pflanzen zwei bis drei echte Blätter entwickelt haben. Die Behandlung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) und im Vergleich dazu mit den im Stand der Technik offenbarten erfolgt dann wie oben unter Punkt 1 beschrieben. Vier bis fünf Wochen nach der Applikation und Standzeit im Gewächshaus wird mittels optischer Bonitur festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hervorragende Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen, insbesondere Weizen, Mais und Reis, aufweisen.

Patentansprüche:**1. Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze**

worin

- L** eine gesättigte Kohlenstoffkette mit 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen;
R¹ Iod, Brom, Chlor, Fluor, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkoxy oder (C₁-C₄)-Halogenalkyl;
R² Brom, Chlor, Iod oder Fluor;
R³ Brom, Chlor, Fluor, Cyano, Nitro, (C₁-C₄)-Alkyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl;
R⁴ OR⁵ oder SR⁵;
R⁵ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkynyl, Benzyl, Phenyl;
m eine ganze Zahl von 1 bis 9 und
n 0, 1, oder 2 bedeuten,

mit der Maßgabe, daß

- a) der Rest O - L - (R²)_m nicht für Trifluormethoxy stehen soll, und
 b) die Verbindungen 2-(3-(2,3-Di-brompropoxy)-2-chlor-4-ethylsulfonylbenzoyl)-1,3-cyclohexandion und 2-(2-Chlor-3-(3-chlorpropoxy)-4-ethylsulfonylbenzoyl)-1,3-cyclohexandion

von obiger Definition nicht umfaßt sein sollen.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin

R² Brom, Chlor oder Fluor bedeutet.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, worin

L eine gesättigte Kohlenstoffkette mit 1, 2 oder 3 Kohlenstoffatomen;

R¹ Brom, Chlor, Fluor, Methyl, Methylthio, Methoxy oder Trifluormethyl;

- R³** Brom, Chlor, Fluor, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl und
m eine ganze Zahl von 1 bis 7 bedeuten.
4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin
R² Chlor oder Fluor und
R³ Chlor, Fluor, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl bedeuten.
5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin
R¹ Brom oder Chlor,
R⁵ Wasserstoff und
n 0 bedeuten.
6. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin **R¹** und **R³** dieselbe Bedeutung haben.
7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin **R¹** für Chlor steht.
8. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen herbizid wirksamen Gehalt an mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Herbizide Mittel nach Anspruch 8 in Mischung mit Formulierungshilfsmitteln.
10. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eines herbiziden Mittels nach Anspruch 8 oder 9 auf die Pflanzen oder auf den Ort des unerwünschten Pflanzenwachstums appliziert.
11. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder von herbiziden Mitteln nach Anspruch 8 oder 9 zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die
- Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen
in Kulturen von Nutzpflanzen eingesetzt werden.

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die
Nutzpflanzen transgene Nutzpflanzen sind.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03290

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C317/24 C07C49/84 A01N35/06 A01N41/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoß (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C A01N

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoß gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
A	US 4 780 127 A (MICHAELY WILLIAM J ET AL) 25 Oktober 1988 (1988-10-25) In der Anmeldung erwähnt Spalte 45/46 Verbindungen 113A and 120A	1
A	EP 0 791 572 A (NIPPON SODA CO) 27 August 1997 (1997-08-27) Seite 22-23: Verbindungen I-41, I-41 Seite 26: Verbindungen II-41, II-42 Seite 28: Verbindungen III-41, III-42	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

X Siehe Anhang Patentfamilie

* Bezeichnet Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "B" Erster Dokument, das jedoch nur ein oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei anzuerkennen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebereich genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angegeben)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Demonstration, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem entsprechenden Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der für angegebenen Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf offenkundiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf offenkundiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nachvollziehbar ist
- "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Juni 2002

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

14/06/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

European Patent Office, P.O. Box 1, 6000 AA Eindhoven
NL - 2200 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-8040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-8018

Telefax.

Bevollmächtigter Beauftragter

Telefax.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03290

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4780127 A	25-10-1988	US 4797150 A	10-01-1989
		US 4853028 A	01-08-1989
		US 5006158 A	09-04-1991
		US 4816066 A	28-03-1989
		US 4822906 A	18-04-1989
		US 4806146 A	21-02-1989
		US 4946981 A	07-08-1990
		AT 79113 T	15-08-1992
		AU 560068 B2	26-03-1987
		AU 1276883 A	29-09-1983
		BG 38931 A3	14-03-1986
		BR 8301522 A	06-12-1983
		CA 1217204 A1	27-01-1987
		CS 236789 B2	15-05-1985
		DD 209377 A5	09-05-1984
		DE 3382601 D1	10-09-1992
		DE 3382601 T2	07-01-1993
		DK 131783 A ,B,	26-09-1983
		EP 0090262 A2	05-10-1983
		ES 520957 D0	01-11-1984
		ES 8500881 A1	01-02-1985
		GR 77167 A1	10-09-1984
		HU 191288 B	27-02-1987
		IE 59474 B	09-03-1994
		IL 68231 A	31-08-1986
		JP 1461556 C	14-10-1988
		JP 58180451 A	21-10-1983
		JP 63007534 B	17-02-1988
		KR 8902635 B1	21-07-1989
		NO 831058 A ,B,	26-09-1983
		NZ 203678 A	23-01-1987
		PH 17866 A	14-01-1985
		PL 241172 A1	02-01-1984
		PT 76418 A ,B	01-04-1983
		RO 89692 A1	30-06-1986
		TR 21881 A	03-10-1985
		US 5006162 A	09-04-1991
		US 5085688 A	04-02-1992
		YU 65983 A1	28-02-1986
		ZA 8302094 A	28-03-1984
		AT 37531 T	15-10-1988
		AU 573256 B2	02-06-1988
		AU 3305284 A	21-03-1985
		BG 43852 A3	15-08-1988
		BR 8404629 A	06-08-1985
		CA 1258869 A1	29-08-1989
		CZ 8406961 A3	14-06-1995
		DD 233150 A5	19-02-1986
		DE 3474297 D1	03-11-1988
		DK 439484 A	17-03-1985
EP 0791572 A	27-08-1997	AU 3815695 A	31-05-1996
		BR 9509624 A	16-09-1997
		EP 0791572 A1	27-08-1997
		US 5834404 A	10-11-1998
		CA 2204667 A1	17-05-1996
		HU 77009 A2	02-03-1998
		WO 9614285 A1	17-05-1996

REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No. PCT/EP 02/03290

A. CLASIFICACION DEL ASUNTO

IPK 7 C07C317/24 C07C49/84 A01N35/06 A01N41/10

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (IPK) o tanto con la clasificación nacional como con la IPK.

B. AREAS BUSCADAS

Material mínimo de examen sometido a búsqueda (sistema de clasificación seguido por símbolos de clasificación):

IPK 7 C07C A01N

Documentación buscada que no hace parte del material mínimo de examen, si ella pertenece a las áreas buscadas: -

Base de datos electrónica consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos, términos de búsqueda usados)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documento	No. de reivindicación relevante
A	US 4 780 127 A (MICHELY WILLIAM I Y COLAB.) 25 Octubre 1988 citado en la solicitud ver col. 45/46 compuestos 113A y 120A	1
A	EP 0 791 572 A (NIPPON SODA CO) 27 Agosto 1997 ver página 22-23: compuestos I-41, I-41 ver página 26: compuestos II-41, II-42 ver página 28: compuestos III-41, III-42	1

— En la continuación del Campo C se citan otros documentos

X Ver en Anexo miembros de la familia de patentes

* Categorías especiales de los documentos citados:

"A" Documento que define el estado general de la técnica y que no es considerado como particularmente relevante.

"E" Documento anterior pero publicado en la fecha de presentación internacional o posteriormente.

- "L" documento que puede hacer aparecer dudosa la reivindicación de prioridad o que se cita para establecerla fecha de publicación de otro documento o por otra razón especial (especificada)
- "O" Documento referente a una revelación oral, un uso, una exhibición u otros medios.
- "P" Documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero después de la fecha de prioridad reivindicada.
- "T" Documento posterior publicado después de la fecha de presentación internacional o de la fecha de prioridad y que no está en conflicto con la solicitud pero que se cita para comprender el principio o la teoría subyacente a la invención.
- "X" Documento de particular relevancia; la invención reivindicada no puede ser considerada novedosa o no puede ser considerada basada en una actividad inventiva cuando el documento se toma individualmente
- "Y" Documento de particular relevancia; no se puede considerar que la invención reivindicada involucre un paso inventivo cuando el documento se combina con uno o con varios de dichos documentos, siendo tal combinación obvia para las personas que tienen experiencia en este campo de la técnica.
- "&" Documento miembro de la misma familia de patentes.

Fecha de la conclusión de la búsqueda internacional:

7 de Junio del 2002

Fecha de envío del reporte de búsqueda internacional:

14/06/2002

Nombre y dirección postal de la autoridad internacional de búsqueda:

Oficina Europea de Patentes

P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Funcionario autorizado:

Goetz, G

REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información sobre miembros de la familia de patentes

Solicitud Internacional No. PCT/EP 02390

Patente citada en reporte de búsqueda		Fecha de publicación	Miembros de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 4780127	A	25-10-1988	US 4797150 A	10-01-1989
			US 4853028 A	01-08-1989
			US 5006158 A	09-04-1991
			US 4816066 A	28-03-1989
			US 4822906 A	18-04-1989
			US 4806146 A	21-02-1989
			US 4946981 A	07-08-1990
			AT 79113 T	15-08-1992
			AU 560068 B2	26-03-1987
			AU 1276883 A	29-09-1983
			BG 38931 A3	14-03-1986
			BR 8301522 A	06-12-1983
			CA 1217204 A1	27-01-1987
			CS 236789 B2	15-05-1985
			DD 209377 A5	09-05-1984
			DE 3382601 D1	10-09-1992
			DE 3382601 T2	07-01-1993
			DK 131783 A ,B,	26-09-1983
			EP 0090262 A2	05-10-1983
			ES 520957 D0	01-11-1984
			ES 8500881 A1	01-02-1985
			GR 77167 A1	10-09-1984
			HU 191288 B	27-02-1987
			IE 59474 B	09-03-1994
			IL 68231 A	31-08-1986
			JP 1461556 C	14-10-1988
			JP 58180451 A	21-10-1983
			JP 63007534 B	17-02-1988
			KR 8902635 B1	21-07-1989
			NO 831058 A ,B,	26-09-1983
			NZ 203678 A	23-01-1987
			PH 17866 A	14-01-1985
			PL 241172 A1	02-01-1984
			PT 76418 A ,B	01-04-1983
			RO 89692 A1	30-06-1986
			TR 21881 A	03-10-1985
			US 5006162 A	09-04-1991
			US 5085688 A	04-02-1992
			YU 65983 A1	28-02-1986
			ZA 8302094 A	28-03-1984
			AT 37531 T	15-10-1988
			AU 573256 B2	02-06-1988
			AU 3305284 A	21-03-1986
			BG 43852 A3	15-08-1988
			BR 8404629 A	06-08-1985
			CA 1258869 A1	29-08-1989
			CZ 8406961 A3	14-06-1995
			DD 233150 A5	19-02-1986
			DE 3474297 D1	03-11-1988
			DK 439484 A	17-03-1985
EP 0791572	A	27-08-1997	AU 3815695 A	31-05-1996
			BR 9509624 A	16-09-1997
			EP 0791572 A1	27-08-1997
			US 5834404 A	10-11-1998
			CA 2204667 A1	17-05-1996
			HU 77009 A2	02-03-1998
			WO 9614285 A1	17-05-1996
EP 0791572	A		PL 320090 A1	15-09-1997

31

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA DE CONFORMIDAD CON
EL TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES (PCT).

(19) Organización Mundial de Propiedad Intelectual
Oficina Internacional

(43) Fecha de publicación internacional: 17 Octubre 2002

(10) Número de publicación internacional: **WO 02/081434 A1**

PCT

(51) Clasificación internacional de patentes⁷: C07C 317/24,
49/84, A01N 35/06, 41/10

(21) Número de referencia internacional: PCT/EP02/03290

(22) Fecha de solicitud internacional: 23 Marzo 2002

(25) Idioma de presentación: Alemán

(26) Idioma de publicación: Alemán

(30) Fechas referentes a la prioridad:

101 17 503.5

7 Abril 2001

DE

(71) Solicitante: BAYER CROPSCIENCE GMBH [DE/DE]

Brünningstrasse 50, 65929 Frankfurt (DE)

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (*únicamente para los E.U.*)

SEITZ, Thomas [DE/DE]; Emil-Nolde-Strasse 10, 68519

Viernheim (DE). VAN ALMSICK, Andres [DE/DE]; Am Breul

4b, 61184 Karben (DE). WILLMS, Lothar [DE/DE]; König-

steiner Strasse 50, 65719 Hofheim (DE). AULER, Thomas

[DE/DE]; Bonner Strasse 15, 65812 Bad Soden (DE).

BIERINGER, Hermann [DE/DE]; Eichenweg 26, 65817 Eppstein

(DE). MENNE, Hubert [DE/DE]; Am Alten Bach 8a, 65719

Hofheim Ts (DE).

(81) Países designados (*nacional*): AE, AG, AL, AM, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, DM, DZ,
EC, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MX, MZ, NO,

NZ, OM, PH, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TN, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(84) Países designados (*regional*): Patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Patente Eurasia (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Patente Europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), Patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

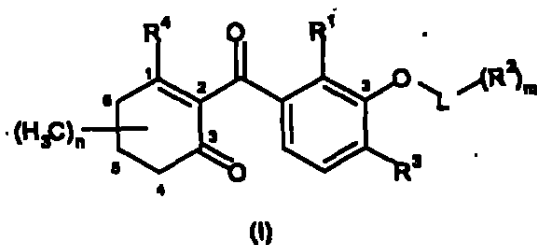
Publicada:

- con Reporte de Búsqueda Internacional

Para una explicación de los códigos de dos letras y las otras abreviaturas, se hace referencia a las explicaciones ("Notas Guía sobre Códigos y Abreviaturas") al principio de cada edición regular de la Gaceta PCT.

(54) Título: DERIVADOS DE BENZOILCICLOHEXANODIONAS Y SU USO COMO HERBICIDAS

(57) Resumen: La invención se refiere a derivados de benzoilciclohexanodionas de la fórmula (I) y a su uso como herbicidas. En dicha fórmula general (I), R^1 , R^3 y R^4 representan diferentes grupos, $L-(R^2)_n$ representa un haloalquilo y n representa un número entre 0 y 2



WO 02/081434

PCT/EP02/03290

Descripción

Derivados de benzoilciclohexanodionas y su uso como herbicidas

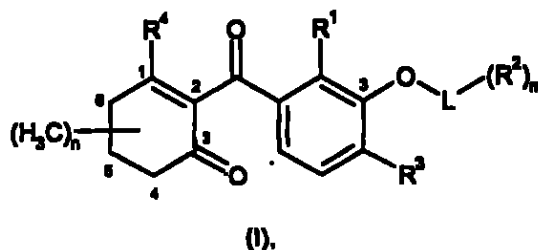
La invención se refiere al campo técnico de los herbicidas, en particular al de los herbicidas para combatir selectivamente las hierbas perjudiciales de hoja ancha y de hoja angosta en los cultivos de plantas útiles.

Ya en varias publicaciones se ha revelado que ciertas benzoilciclohexanodionas, tienen propiedades herbicidas. Por ejemplo EP-A 0 319 075, WO 92/07837 y WO 96/22958 revelan benzoilciclohexanodionas que tienen un radical haloalcoxi en la 3ª posición del anillo fenilo. EP-A 0 563 817 describe sales de benzoilciclohexanodionas que igualmente portan un radical haloalcoxi en la 3ª posición del anillo fenilo. WO 91/05470, WO 92/13833 y US 4,780,127 especifican benzoilciclohexanodionas que en la 3ª posición del anillo fenilo pueden estar insubstituidas o puede estar substituidas por una variedad de radicales, entre ellos trifluorometoxi. Además el último documento mencionado nombra los compuestos 2-(3-(2,3-dibromopropoxi)-2-cloro-4-etilsulfonilbenzoil)-1,3-ciclohexanodiona y 2-(2-cloro-3-(3-cloropropoxi)-4-etilsulfonilbenzoil)-1,3-ciclohexanodiona.

La actividad de los compuestos dados a conocer en tales publicaciones, sin embargo, es a menudo inadecuada. Un objeto de la presente invención es por consiguiente proporcionar compuestos activos herbicidamente que tengan propiedades herbicidas mejoradas en comparación con los compuestos conocidos hasta ahora en el estado de la técnica.

Se ha descubierto que los derivados de benzoilciclohexanodiona cuyo anillo de fenilo está substituido en la 3ª posición por radicales seleccionados del grupo C₁-C₄-haloalcoxi son espe-

cialmente apropiados para uso como herbicidas. La presente invención proporciona por consiguiente compuestos de la fórmula (I) o sus sales



en la cual

L es una cadena carbono saturada que tiene 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono;

R¹ es yodo, bromo, cloro, flúor, C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄-alcoxi o C₁-C₄-haloalquilo;

R² es bromo, cloro, yodo o flúor;

R³ es bromo, cloro, flúor, ciano, nitro, C₁-C₄-alquilo, metilsulfonilo o etilsulfonilo;

R⁴ es OR⁵ o SR⁵;

R⁵ es hidrógeno, C₁-C₄-alquilo, C₂-C₄-alquenilo, C₂-C₄-alquinilo, bencilo o fenilo;

m es un entero de 1 a 9;

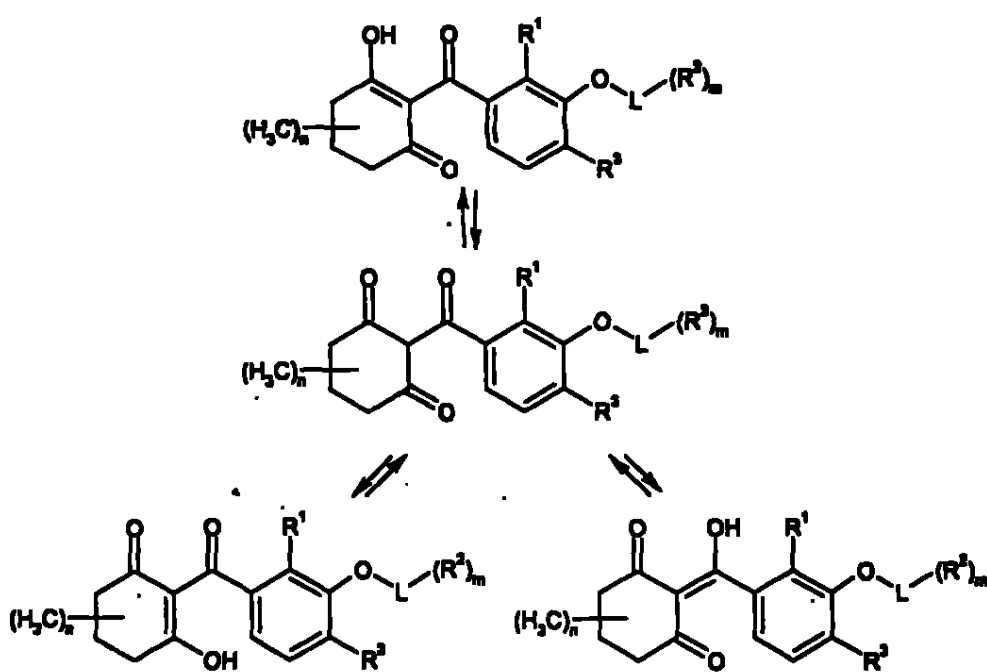
n es 0, 1 o 2 ;

con la condición de que

a) el radical O-L-(R²)_m no ha de ser trifluorometoxi, y

b) los compuestos 2-(3-(2,3-dibromopropoxi)-2-cloro-4-etilsulfonilbenzoil)-1,3-ciclohexanodiona y 2-(2-cloro-3-(3-cloropropoxi)-4-etilsulfonilbenzoil)-1,3-ciclohexanodiona se deben excluir de la definición dada arriba.

Cuando R⁴ es OR⁵ y R⁵ es hidrógeno entonces los compuestos de la fórmula (I) de la invención, dependiendo de condiciones externas tales como solvente y pH, pueden ocurrir en distintas estructuras tautoméricas:



Dependiendo de la naturaleza de los substituyentes, los componentes de la fórmula (I) contienen un protón ácido que puede ser eliminado mediante reacción con una base. Entre los ejemplos de bases apropiadas están los hidruros, hidróxidos y los carbonatos de metales alcalinos y de metales alcalino térreos tales como litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, y también amonio y aminas orgánicas tales como trietilamina y piridina. La invención proporciona igualmente dichas sales.

En la fórmula (I) y en todas las fórmulas mencionadas a continuación todos los radicales alquilo que tienen más de dos átomos de carbono pueden ser lineales o ramificados.

Radicales alquilo son por ejemplo metilo, etilo, n-propilo o i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo o 2-butilo, pentilos, hexilos tales como n-hexilo, i-hexilo y 1,3-dimetilbutilo. La cadena de carbono saturada L puede igualmente ser lineal o ramificada, dependiendo del número de sus átomos de carbono. Los átomos m de grupo bromo, cloro y flúor que están enlazados a ella pueden estar ubicados en cualquier posición deseada en esta cadena.

Cuando un grupo está substituido pluralmente por radicales esto significa que este grupo está substituido por uno o varios representantes idénticos o diferentes de los radicales mencionados.

Dependiendo de la naturaleza y del enlazamiento de los substituyentes, los compuestos de la fórmula (I) pueden estar presentes como estereoisómeros. Si por ejemplo hay uno o varios grupos alquénilo, entonces se pueden presentar distereoisómeros. Si por ejemplo hay uno o varios átomos de carbono asimétricos, entonces se pueden presentar enantiómeros o diastereómeros. Los estereoisómeros se pueden obtener mediante procedimientos de separación usuales, por ejemplo mediante procedimientos de separación cromatográficos, de las mezclas que produce la preparación. Igualmente los estereoisómeros pueden prepararse selectivamente mediante el empleo de reacciones estereo-selectivas usando materiales y/o auxiliares de partida activos ópticamente. La invención también se refiere a todos los estereoisómeros y sus mezclas que son abarcados por la fórmula (I) pero no definidos específicamente.

Los compuestos de la fórmula (I) que han demostrado ser ventajosos son aquellos que no están presentes en forma de sal.

Los compuestos que igualmente han demostrado ser ventajosos son aquellos en los cuales los substituyentes R^1 y R^3 tienen el mismo significado.

Se prefieren los compuestos de la fórmula (I), en la cual R^2 es bromo, cloro o flúor

Igualmente preferidos son los compuestos de la fórmula (I) en los cuales

L es una cadena de carbono saturada que tiene 1, 2 o 3 átomos de carbono;

R^1 es bromo, cloro, flúor, metilo, metiltio, metoxi o trifluorometilo;

R^3 es bromo, cloro, flúor, metilsulfonilo o etilsulfonilo;
 m es un entero de 1 a 7.

Particularmente preferidos son los compuestos de la fórmula (I) en los cuales R^2 es cloro o flúor y R^3 es cloro, flúor, metilsulfonilo o etilsulfonilo.

Muy particularmente preferidos son los compuestos de la fórmula (I) en los que R^1 es bromo o cloro, R^5 es hidrógeno y n es 0

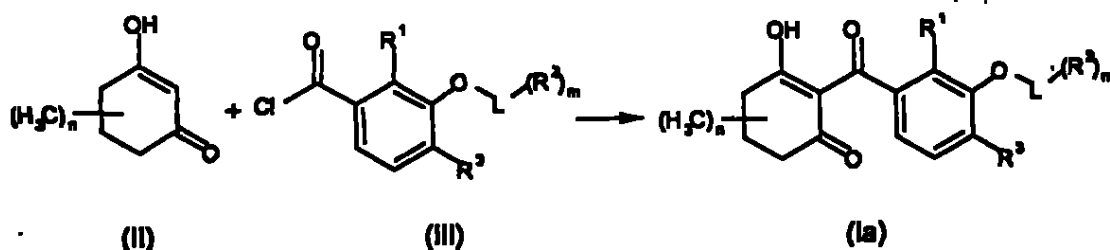
Mucho más particularmente preferidos son los compuestos de la fórmula (I) en los cuales R^1 cloro.

Otro grupo de compuestos de la fórmula (I) muy particularmente preferidos comprende aquellos en los que R^4 es OR^5 .

En todos las fórmulas que aparecen abajo los substituyentes y los símbolos tienen la misma definición dada para la fórmula (I) a menos que sean definidos expresamente de otra manera.

Los compuestos de la invención en los cuales R^5 es hidrógeno se pueden preparar, por ejemplo, de acuerdo con el método indicado en el esquema 1 mediante una reacción catalizada por base de un haluro benzoico (III) con una ciclohexanodiona (II) en presencia de una fuente de cianuro. Métodos de este tipo son descritos por ejemplo en EP-A 0 186 117.

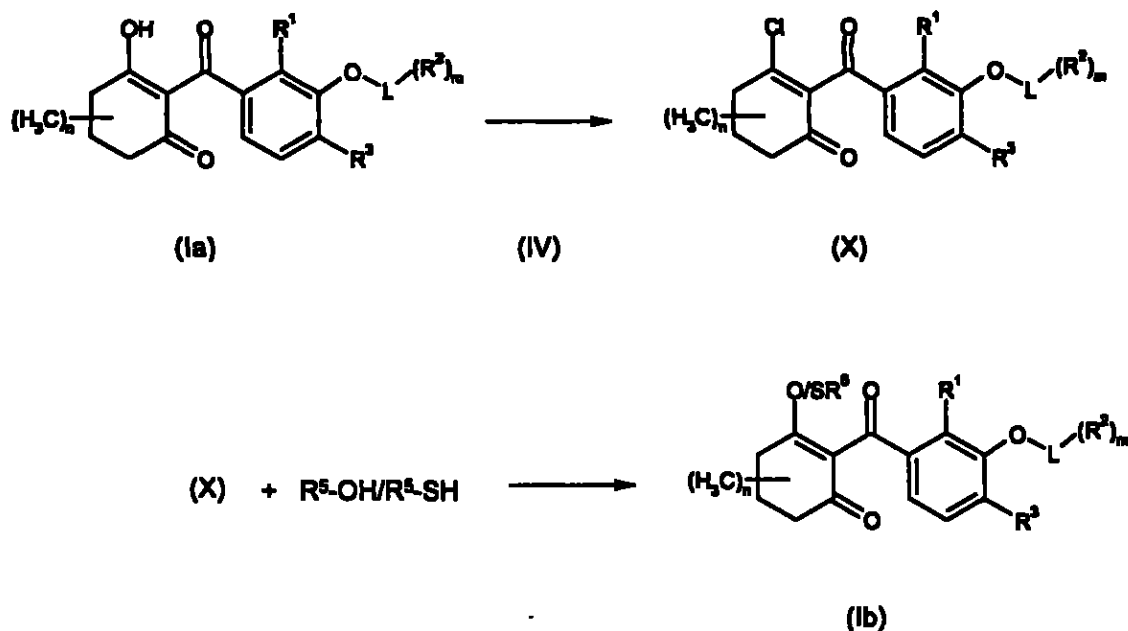
Esquema 1



Los compuestos de la invención en los cuales R^5 tiene un significado distinto de hidrógeno se preparan adecuadamente de acuerdo con el esquema 2 a partir de compuestos obtenibles mediante el esquema 1, mediante halogenación de un apropiado

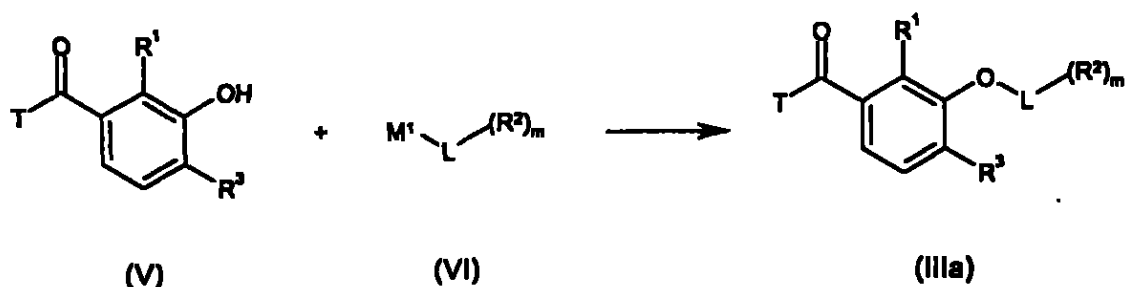
agente halogenante seguida de una reacción catalizada por base de un alcohol $R^5\text{-OH}$ o tior $R^5\text{-SH}$. Métodos de este tipo se dan a conocer por ejemplo en J. Fluorine Chem. 66(1984) 1, 39-46 y Khim. Farm. Zh. 30(1996) 2, 27-30.

Esquema 2



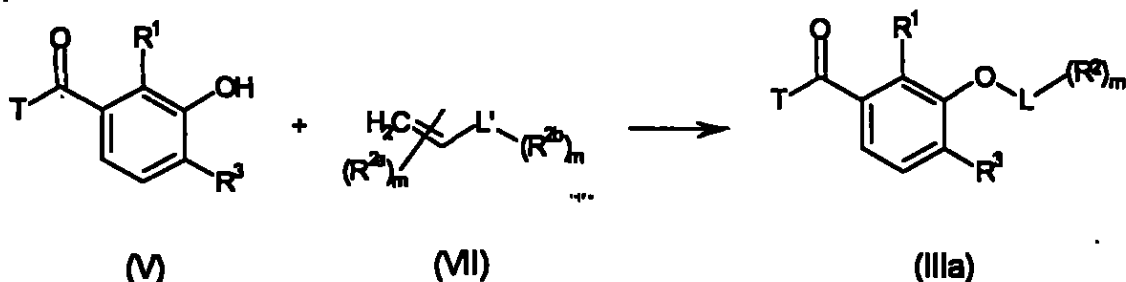
Los compuestos de partida usados en los anteriores esquemas están disponibles comercialmente o pueden prepararse por métodos de por sí conocidos. Los cloruros de benzoilo (III), por ejemplo, pueden ser preparados a partir de los correspondientes ácidos benzoicos o de los ésteres benzoicos de la fórmula (IIIa), en la cual T es hidroxilo o alcoxi. Estos ácidos benzoicos y ésteres benzoicos de la fórmula (IIIa) pueden prepararse, por ejemplo, de acuerdo con el esquema 3 a partir de derivados hidroxí (V) mediante reacción con compuestos de la fórmula (VI), en los cuales M^1 es un grupo de partida tal como halógeno, mesilo, tosilo, triflato y nonaflato. Métodos de este tipo se dan a conocer por ejemplo en Houben-Weyl Volumen 6/3, páginas 54 a 69, Volumen 9, páginas 103 a 115, y Volumen 11, página 97.

Esquema 3:



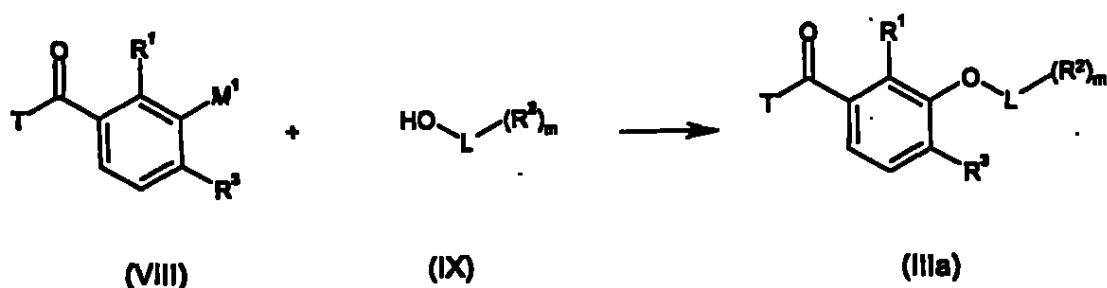
Los compuestos de la fórmula IIIa también se pueden preparar de acuerdo con el esquema 4, haciendo reaccionar los compuestos de la fórmula (V) con olefinas de la fórmula (VII), en las cuales L' es una cadena de carbono saturada que tiene 1 a 2 átomos de carbono y cada uno de R^{2a} y R^{2b} es cloro o flúor. Métodos de este tipo se describen, por ejemplo en Zh. Org. Khim. 27(1991) 4, 781-788.

Esquema 4



Los compuestos de la fórmula (IIIa), en la cual T es hidroxilo o alcoxi, se pueden preparar de acuerdo con el esquema 5, haciendo reaccionar compuestos de la fórmula (VII), en la cual M¹ es un grupo de partida tal como halógeno, mesilo, tosilo, triflato o nonaflato. Métodos de este tipo se dan a conocer, por ejemplo, en WO 98/42648, Houben-Weyl Volumen 6/3 páginas 75-78, Volumen 9 páginas 103-105

Esquema 5



Los compuestos de la fórmula (I) de la presente invención tienen una excelente actividad herbicida con un amplio espectro de plantas perjudiciales monocotiledóneas y dicotiledóneas económicamente importantes. Las sustancias activas también efectúan un buen control de las hierbas perjudiciales perennes que producen rizomas y otros órganos perennes y que son difíciles de combatir. En este contexto generalmente no tiene importancia si las sustancias se aplican antes de la siembra, antes del surgimiento o después del surgimiento de las plantas. Específicamente se pueden mencionar a manera de ejemplo algunos representantes de la flora de plantas perjudiciales monocotiledóneas y dicotiledóneas que pueden ser combatidas mediante los compuestos de la presente invención, sin que con ello se intente en modo alguno una restricción a determinadas especies. Entre las especies de plantas perjudiciales monocotiledóneas que son controladas eficazmente por los compuestos de la presente invención están, por ejemplo, Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, Digitaria, Setaria y Cyperus del grupo de las anuales y, entre el grupo de las especies perennes, Agropyron, Cynodon, Imperata y Sorghum y también las especies Cyperus perennes. En el caso de las especies de plantas perjudiciales dicotiledóneas el espectro de acción se extiende a especies tales como, por ejemplo, Galium, Viola, Veronica, Lamium, Stellaria, Amaranthus, Sinapis, Ipomoea, Sida, Matricaria y Abutilon entre las anuales y Convolvulus, Cirsium, Rumex y Artemisia entre las perennes. Las sustancias activas de la presente invención también combaten eficazmente

las plantas perjudiciales que se presentan bajo las condiciones específicas de cultivo del arroz tales como, por ejemplo, *Echinochloa*, *Sagittaria*, *Alisma*, *Eleocharis*, *Scirpus* y *Cyperus*. Si los compuestos de la presente invención se aplican a la superficie del suelo antes de la germinación, entonces se evita completamente que las semillas de las plantas perjudiciales surjan o las plantas perjudiciales crecen hasta llegar al estadio del cotiledón, pero entonces su crecimiento se detiene y ellas mueren finalmente luego de transcurridas tres a cuatro semanas. Cuando las sustancias activas se aplican después de la aparición de las partes verdes de las plantas, entonces el crecimiento también se detiene drásticamente muy poco tiempo luego del tratamiento y las plantas parásitas permanecen en el estadio de desarrollo del momento de la aplicación o mueren completamente después de un cierto tiempo, más o menos rápidamente, así que de este modo muy temprana y perdurablemente es eliminada la competencia por parte de las hierbas parásitas que es nociva para las plantas de cultivo. En particular los compuestos de la presente invención muestran una excelente acción contra *Amaranthus retroflexus*, *Avena* sp., *Echinochloa* sp., *Cyperus serotinus*, *Lolium multiflorum*, *Setaria viridis*, *Sagittaria pygmaea*, *Scirpus juncoides*, *Sinapis* sp. y *Stellaria media*.

Aunque los compuestos de la presente invención tienen una excelente actividad herbicida contra las plantas perjudiciales monocotiledóneas y dicotiledóneas, las plantas de cultivo de cultivos económicamente importantes tales como trigo, cebada, centeno, arroz, maíz, remolacha, algodón y soya son afectadas únicamente en un grado insignificante o no son afectadas en absoluto. Ellas muestran una excelente tolerancia, particularmente el trigo, el maíz y el arroz. Por estas razones los compuestos de la presente invención son altamente apropiados para combatir selectivamente la vegetación indeseada en los sitios de cultivo de plantas útiles o de plantas ornamentales.

En virtud de sus propiedades herbicidas y regulatorias del crecimiento de las plantas, las sustancias activas también pueden ser empleadas para combatir plantas perjudiciales en los cultivos de plantas modificadas genéticamente o de plantas que aún están por ser modificadas genéticamente. Por regla general las plantas transgénicas se caracterizan por propiedades particularmente ventajosas, por ejemplo por la resistencia a determinados pesticidas, especialmente a ciertos herbicidas, por la resistencia a determinadas enfermedades o a determinados agentes patógenos de las plantas, por ejemplo a determinados insectos o microorganismos como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades particulares se refieren por ejemplo al material cosechado respecto a cantidad, calidad, almacenabilidad, composición y constituyentes específicos. De este modo se conocen plantas transgénicas con un contenido incrementado de almidón o plantas en las cuales la calidad del almidón ha sido alterada o plantas que tienen una diferente composición de ácido graso del material cosechado.

Los compuestos de la fórmula (I) de la presente invención o sus sales se utilizan preferiblemente en cultivos transgénicos económicamente importantes de plantas útiles y ornamentales, por ejemplo de cereales tales como trigo, cebada, centeno, avena, sorgo y mijo, arroz y maíz, o también cultivos de mandioca, remolacha, algodón, soya, colzas, papas, tomates, guisantes y otros tipos de vegetal. Los compuestos de la fórmula (I) se pueden emplear preferiblemente como herbicidas en cultivos de plantas útiles que son resistentes o que mediante procedimientos recombinantes han sido convertidas en resistentes al efecto fitotóxico de los herbicidas.

Las formas tradicionales de generar nuevas plantas que tienen propiedades modificadas en comparación con plantas conocidas comprenden, por ejemplo, los métodos tradicionales de cultivo y la generación de mutantes. Alternativamente, nuevas plantas con propiedades modificadas pueden ser generadas con la ayuda

de los métodos de la ingeniería genética (ver por ejemplo (EP-A-0221044, EP-A-0131624). Por ejemplo se han descrito varios casos de

- cambios mediante ingeniería genética en plantas para modificar el almidón sintetizado en las plantas (por ejemplo WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
- plantas transgénicas de cultivo que son resistentes a ciertos herbicidas del tipo de glufosinato (comparar por ejemplo EP-A-0242236, EP-A-0242246) o de glifosato (WO 92/00377) o de sulfonilurea (EP-A-0257993, US-A-5013659),
- plantas transgénicas de cultivo, por ejemplo algodón, que tienen la capacidad de producir toxinas de *Bacillus thuringiensis* (toxinas Bt), las cuales imparten a las plantas resistencia contra ciertas plagas (EP-A-0142924, EP-A-0193259),
- plantas transgénicas de cultivo que tienen una composición de ácido graso modificada (WO 91/13972).

Son conocidas en principio numerosas técnicas biológicas que permiten la generación de nuevas plantas transgénicas con propiedades modificadas; ver, por ejemplo, Sambrook y colaboradores, 1989, "Clonado Molecular, Un Manual de Laboratorio, 2ª Ed. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; o Winnacker "Genes y Clones", VCH Weinheim, 2ª Edición, 1996; o Christou, "Tendencias en la Ciencia de las Plantas" 1 (1996, 423-431.

Para llevar a cabo tales manipulaciones de ingeniería genética es posible introducir moléculas de ácido nucleico en plasmidas que permiten una mutagenesis o un cambio en la secuencia mediante recombinación de secuencias de DNA. Usando los arriba mencionados procedimientos estándar es posible, por ejemplo, intercambiar bases, remover secuencias parciales o añadir secuencias naturales o sintéticas. Para enlazar fragmentos de

DNA entre sí es posible unir adaptadores o enlazadores a los fragmentos.

La generación de células de planta con la actividad reducida de un producto genético se puede lograr, por ejemplo, expresando al menos un apropiado ARN antisentido, un ARN sentido para lograr un efecto de cosupresión, o expresando al menos un ribozima apropiadamente construido que específicamente separa transcriptos del arriba mencionado producto genético.

Para tal fin es posible emplear ya sea moléculas de DNA que comprenden la entera secuencia codificante de un producto genético incluyendo las secuencias flanqueantes que estén presentes, o bien moléculas de DNA que comprenden únicamente partes de la secuencia codificantes, siendo necesario que estas partes sean suficientemente largas para causar un efecto antisentido en las células. También es posible usar secuencias de DNA que tienen un alto grado de homología con las secuencias codificantes de un producto genético pero que no son totalmente idénticas.

Al expresar las moléculas de ácido nucleico en plantas, la proteína sintetizada puede localizarse en cualquier compartimento deseado de la célula de la planta. Sin embargo para lograr la localización en un determinado compartimento es, por ejemplo, posible enlazar la región codificante con secuencias de DNA que aseguran la localización en un determinado compartimento. Las personas con experiencia en este campo de la técnica conocen tales secuencias (ver, por ejemplo, Braun y colaboradores, EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter y colaboradores, Proc. Natl. Aca. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnenwald y colaboradores, Plant J. 1 (1991), 95-106).

Las células de plantas transgénicas se pueden regenerar para obtener plantas enteras usando técnicas conocidas. En principio las plantas transgénicas pueden ser de cualquier especie, es decir plantas monocotiledóneas o dicotiledóneas.

De esta forma es posible obtener plantas transgénicas con propiedades modificadas mediante sobre-expresión, supresión o inhibición de genes o secuencias de genes homólogos (naturales) o mediante expresión de genes o secuencias de genes heterólogos (ajenos).

Al usar en cultivos transgénicos los compuestos de la presente invención, además de los efectos contra plantas perjudiciales que se pueden observar en otros cultivos, hay a menudo efectos específicos para la aplicación en el respectivo cultivo transgénico, por ejemplo se puede controlar un espectro más amplio o específicamente modificado de plantas perjudiciales, se pueden usar cantidades de aplicación modificadas, hay mejor combinabilidad con los herbicidas a los cuales es resistente el cultivo transgénico, y hay un efecto sobre el crecimiento y el rendimiento de las plantas de cultivo transgénicas. Por consiguiente, también es objeto de la invención el uso de los compuestos de la invención como herbicidas para combatir las plantas perjudiciales en los cultivos de plantas transgénicas.

Los compuestos activos de la presente invención adicionalmente también tienen excelentes propiedades regulatorias del crecimiento en las plantas de cultivo. Ellos intervienen de manera regulatoria en el metabolismo de las plantas y de este modo pueden ser empleados para el control dirigido de los constituyentes de las plantas y para facilitar la cosecha, por ejemplo disparando la desecación y la detención del crecimiento. Además ellos son apropiados para controlar en general e inhibir el crecimiento vegetativo indeseado sin destruir por ello las plantas. La inhibición del crecimiento vegetativo desempeña un papel importante en varios cultivos monocotiledóneos y dicotiledóneos ya que se de ese modo se puede reducir o evitar completamente el almacenamiento.

Los compuestos de la presente invención se pueden emplear en la forma de polvos humectables, concentrados emulsificables,

soluciones atomizables, polvos o gránulos en las preparaciones usuales. Por consiguiente son objeto de la invención los agentes herbicidas y regulatorios del crecimiento de las plantas que contienen compuestos de la fórmula (I). Los compuestos de la fórmula (I) pueden ser formulados de varias formas dependiendo de los prevaecientes parámetros biológicos y/o físico-químicos. Ejemplos de posibles formulaciones apropiadas son: polvos humectables (WP), polvos hidrosolubles (SP), concentrados hidrosolubles, concentrados emulsificables (EC), emulsiones (EW) tales como emulsiones de aceite en agua y de agua en aceite, soluciones atomizables, concentrados en suspensión (SC), dispersiones basadas en agua o en aceite, soluciones miscibles en aceite, suspensiones en cápsulas (CS), polvos (DP), productos recubridores de semillas, gránulos para esparcir y para aplicar sobre el suelo, gránulos (GR) en forma de microgránulos, gránulos atomizables, gránulos de recubrimiento y gránulos de adsorción, gránulos dispersables en agua (WDG), gránulos hidrosolubles (WSG), formulaciones ULV, microcápsulas y ceras. Estos tipos individuales de formulación son conocidos en principio y se describen, por ejemplo, en Winnacker-Küchler, "Tecnología Química", Volumen 7, C. Hanser Verlag Munich, 4ª Edición, 1986; Wade van Valkenburg, "Formulaciones Pesticidas", Marcel Dekker, N. Y., 1973; K. Martens, "Manual de Secado por Atomización", 3ª Edición, 1979, G. Goodwin Ltd. Londres.

Los auxiliares de formulación tales como materiales inertes, surfactantes, solventes y otros aditivos también son conocidos en principio y se describen, por ejemplo en Watkins, "Manual de Diluyentes Insecticidas en Polvo y Vehículos", 2ª Ed., Darland Books, Caldwell N. J.; H. v. Olphen, "Introducción a la Química Coloide de Arcilla", 2ª Ed., J. Willey & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Guía de Solventes", 2ª Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon, "Anuario de Detergentes y Emulsificantes", MC Publ. Corp. Ridgewood N. J.; Sisley y Wood, "Enciclopedia

de Agentes Surfactivos", Chem. Publ. Co., Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Aductos Surfactivos de Oxido de Etileno", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Tecnología Química", Volumen 7, C. Hanser Verlag Munich, 4ª Edición, 1986

Los polvos humectables son preparaciones uniformemente dispersables en agua, las cuales además de las combinaciones de la invención y de un diluyente o de una sustancia inerte contienen surfactantes de naturaleza iónica y/o aniónica (agentes humectantes, dispersantes), por ejemplo alquilfenoles polietoxilados, alcoholes grasos polietoxilados, aminas grasas polietoxiladas, sulfatos de éter poliglicólico de alcohol graso, alquenosulfonatos, alquilbenzenosulfonatos, lignosulfonato de sodio, 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfonato de sodio, dibutilnaftalenosulfonato de sodio o oleilmetiltaurinato de sodio. Para preparar los polvos humectables se trituran finamente los compuestos herbicidas activos en aparatos usuales tales como molinos de martillo, molinos de fuelle o molinos de chorro de aire, y se mezclan simultánea o posteriormente con los auxiliares de formulación.

Los concentrados emulsificables se preparan disolviendo el compuesto activo en un solvente inorgánico, por ejemplo butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xileno o también compuestos aromáticos de alto punto de fusión o hidrocarburos o mezclas de los solventes orgánicos, con la adición de uno o más surfactantes de naturaleza iónica y/o no-iónica (emulsificantes). Ejemplos de emulsificantes que se pueden usar son los alquilarilsulfonatos de calcio tales como el dodecilbenzenosulfonato de calcio, o emulsificantes no-iónicos como los ésteres poliglicólicos de ácido graso, éteres poliglicólicos de alquilarilo, éteres poliglicólicos de ácido graso, condensados de óxido de propileno/óxido de etileno, poliéteres de alquilo, ésteres de sorbitano como por ejemplo ésteres de ácido graso de sorbitano, o ésteres de sorbitano polioxietileno como por ejemplo ésteres de ácido graso de sorbitano polioxietileno.

Los polvos se obtienen triturando el compuesto activo con sustancias sólidas finamente divididas, por ejemplo talco, arcillas naturales como la caolina, bentonita y pirofilita, o tierra diatomácea.

Los concentrados de suspensión pueden estar basados en agua o en aceite. Ellos se pueden preparar, por ejemplo, mediante triturado húmedo usando molinos de perlas usuales, eventualmente con adición de surfactantes como ya se mencionó arriba en los otros tipos de formulación.

Las emulsiones, por ejemplo emulsiones de aceite en agua (EW), se pueden preparar por ejemplo mediante agitadores, molinos coloides y/o mezcladores estáticos usando solventes orgánicos acuosos y eventualmente surfactantes, por ejemplo como ya se mencionó arriba en los otros tipos de formulación.

Los gránulos se pueden preparar ya sea atomizando el compuesto activo sobre material inerte granulado adsorcivo o bien aplicando concentrados de compuesto activo a la superficie de vehículos tales como arena, caolinitas o de material inerte granulado con la ayuda de adhesivos, por ejemplo alcohol polivinílico, poliacrilato de sodio o también aceites minerales. Los compuestos activos apropiados se pueden granular también de la manera convencional para la preparación de gránulos fertilizantes, eventualmente como mezclas con fertilizantes.

Los gránulos dispersables en agua se preparan generalmente mediante procedimientos usuales tales como secado por atomización, granulación de lecho fluidizado, granulación de disco, mezclado usando mezcladores de alta velocidad, y extrusión sin material inerte sólido.

Respecto a la preparación de gránulos de disco, gránulos de lecho fluidizado, gránulos de extrusor y gránulos atomizados, ver por ejemplo los procedimientos en "Manual de Secado por Atomización" 3ª Ed. 1979, G. Goodwin Ltd., Londres; J. E.

Browning, "Aglomeración", Química e Ingeniería 1967, páginas 147 y siguientes; "Manual de Perry para Ingenieros Químicos", 5ª Ed., McGraw-Hill, New York 1973, p. 8-57.

Para detalles adicionales sobre la formulación de productos fitosanitarios ver, por ejemplo, G. C. Klingman, "Control de Hierbas Parásitas como Ciencia", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, páginas 81-96 y J. D. Freyer, S. A. Evans, "Manual de Control de Hierbas Parásitas", 5ª Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103.

Por regla general las preparaciones agroquímicas contienen de 0,1 a 99% de peso de sustancia activa de la fórmula (I), particularmente de 0,1 a 95% de peso. En los polvos humectables la concentración de sustancia activa es por ejemplo de aproximadamente 10 a 90% de peso, estando el restante porcentaje hasta completar el 100% conformado por componentes usuales de formulación. En el caso de los concentrados emulsificables la concentración de sustancia activa puede ser de 1 a 90% de peso, preferiblemente de 5 a 80% de peso. Las formulaciones en forma de polvos contienen de 1 a 30% de peso de sustancia activa, en la mayoría de los casos preferiblemente de 5 a 20% de peso de sustancia activa, y las soluciones atomizables contienen aproximadamente de 0,05 a 80%, preferiblemente de 2 a 50% de peso de sustancia activa. En el caso de los gránulos dispersables en agua el contenido de sustancia activa depende parcialmente de si el compuesto activo está en forma líquida o sólida y de los auxiliares de granulación, de los materiales de relleno y similares que se usen. El contenido de sustancia activa en los gránulos dispersables en agua está por ejemplo entre 1 y 95%, preferiblemente entre 10 y 80% de peso.

Además las mencionadas formulaciones con las combinaciones de acuerdo con la invención pueden contener agentes adhesivos, humectantes, dispersantes, emulsificantes, penetrantes, preservativos, anticongelantes, solvente, materiales de relleno,

vehículos, colorantes, anti-espumantes, inhibidores de evaporación y reguladores de pH y de viscosidad que son usuales en cada caso.

Con base en estas formulaciones es también posible preparar combinaciones con otras sustancias pesticidamente activas tales como, por ejemplo, insecticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas, y con antidotos, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, por ejemplo en la forma de una mezcla lista para usar o como una mezcla de tanque.

Las sustancias activas que se pueden emplear en combinación con las sustancias activas de la invención en formulaciones mezcladas o en la mezcla de tanque son, por ejemplo, sustancias activas conocidas descritas, por ejemplo, en Investigación sobre Hierbas Perjudiciales [Weed Research] 26, 441-445 (1986) o "El Manual de Pesticidas", 11ª edición, The British Crop Protection Council y The Royal Soc. of Chemistry, 1997 y la literatura citada allí. Herbicidas conocidos que se pueden combinar con los compuestos de la fórmula (I) son, por ejemplo, las siguientes sustancias activas (Nota: los compuestos son nombrados por el nombre común según la Organización Internacional de Estandarización ISO o usando el nombre químico, eventualmente con un número de código usual): acetochlor; acifluorfen; aclonifen; AKH 7088, es decir ácido [[[1-[5-[2-cloro-4-(trifluorometil)-fenoxi]-2-nitrofenil]-2-metoxietilideno]amino]oxi]acético y su éster metílico; alachlor; alloxidim; ametrin; amidosulfuron; amitrol; AMS, es decir amonio sulfamato; anilofos; asulam; atrazina; azimsulfurona (DPX-A8947); aziprotryn; barban; BAS 516 H, es decir 5-flúor-2-fenil-4H-3,1-benzoxazin-4-ona; benazolin; benfluralin; benfuresato; bensulfuronmetilo; bensulide; bentazona; benzofenap; benzoflúor; benzoylprop-etilo; benzthiazuron; bialafos; bifenox; bromacil; bromobutide; bromofenoxim; bromoxynil; bromuron; buminafos; busoxinona; butachlor; butamifos; butenacloro; buthidazol; butralin; butylato; cafenstrole (CH-900); carbeta-

mida; cafentrazone (ICI-A0051); CDAA, es decir 2-cloro-N,N-di-2-propenilacetamida; CDEC, es decir 2-cloroalil dietilditio-carbamato; chlormetoxifen; chloramben; chlorazifop-butilo; chlormesulon (ICI-A0051); chlorbromuron; chlorbufam; chlorfenac; chlorflurecol-metilo; chloridazon; chlorimuron etilo; chlornitrofen; chlorotoluron; chlorpropham; chlorsulfuron; chlorthal-dimetilo; chlorthianamid; cinmethylin; cinosulfuron; clethodim; clodinafop y sus derivados ésteres (por ejemplo clodinafop-propargyl); clomazone; clomeprop; cloproxydim; clopryralid; cumyluron (JC 940); cianazine; cycloato; cyclosulfamuron (AC 104); cycloxydim; cycluron; cyhalafox y sus derivados ésteres (por ejemplo éster butílico, DEH-112); cyperquat; cyprazine; cyprazole; daimuron; 2,4-DB; dalapon; desmedipham; desmetryn; di-allate; dicamba; dichlobenil; dichlorprop; diclofop y sus ésteres tales como diclofop-metilo; diethatyl; difenoxuron; difenzoquat; diflufenican; dimefuron; dimetachlor; dimethametryn; dimethenamid (SAN-582H); dimethazone; clomazon; dimethipin; dimetrasulfuron; dinitramina; dinoseb; dinoterb; diphenamid; dipropetryn; diquat; dithiopyr; diuron; DNCO; eglinazone-etilo; EL 77, es decir 5-ciano-1-(1,1-dimetiletil)-N-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; endothal; EPTC; esprocarb; ethalfluralin; ethametsulfuronmetilo; ethidimuron; ethiozin; ethofumesate; F5231, es decir N-[2-cloro-4-fluoro-5-[4-(3-fluoropropil)-4,5-dihidro-5-oxo-1H-tetrazol-1-il]fenil]-etanosulfonamida; ethoxyfen y sus ésteres (por ejemplo éster etílico, HN-252); etobenzanid (HW52); fenoprop; fenoxan; fenoxaprop y fenoxaprop-P y sus ésteres, por ejemplo fenoxaprop-P-etilo y fenoxaprop-etilo; fenoxycidim; fenuron; flamprop-metilo; flazasulfuron; fluazifop y fluazifop-P y sus ésteres, por ejemplo fluazifop-butilo y fluazifop-P-butilo; fuchloralin; flumetsulam; flumeturon; flumiclorac y sus ésteres (por ejemplo éster pentílico, S-23031); flumioxazin (S-482); flumipropyn; flupoxam (KNW-739); fluorodifen; fluoroglycofen-etilo; flupro-pacil (UBIC-4243); fluridone; flur chloridone; fluroxypyr; flurtamone; formesafen; fosamine; furyloxyfen; glufosinato;

glyfosato; halosafen; halosulfuron y sus ésteres (por ejemplo éster metílico, NC-319); haloxyfop y sus ésteres; haloxyfop-P (= R-haloxyfop) y sus ésteres; hexazinone; imazapyr; imazamethabenz-metilo; imazaquin y sales tales como sal de amonio; ioxynil; imazethamethapyr; imazethapyr; imazosulfuron; isocarbamid; isopropalin; isoproturon; isouron; isoxaben; isoxapyrifop; karbutilate; lactofen; lenacil; linuron; MCPA; MCPB; mecoprop; mfenacet; mefluidid; metamitron; metazachlor; metham; methabenzthiazuron; methazole; metoxifenona; methylodymron; metabenzuron; methobenzuron; methobromuron; metolachlor; metosulam (XDR 511); metoxuron; metribuzin; metsulfuron-metilo; MH; molinate; monalide; monolinuron; monuron; monocarbamida dihidrogensulfato; MT 128, es decir 6-cloro-N-(3-cloro-2-propenil)-5-metil-N-fenil-3-piridazinamina; T 5950, es decir N-[3-cloro-4-(1-metiletil)fenil]-2-metilpentanamida; naproanilida; napropamida; naptalam; NC 310, es decir 4-(2,4-diclorobenzoil)-1-metil-5-benziloxipirazol; neburon; nicosulfuron; nipyraclóphen; nitralin; nitrofen; nitrofluorfen; norflurazon; orbencarb; oryzalin; oxadiargyl (RP-020630); oxadiazon; oxyfluorfen; paraquat; pebulate; pendimethalin; perfluidone; phenisopham; phenmedipham; picloram; piperophos; piributicarb; pirifenop-butilo; pretilachlor; primisulfuron-metilo; procyazine; prodiamine; profluralin; proglinazine-etilo; prometon; prometryn; propachlor; propanil; propaquizafop y sus ésteres; propazine; prophan; propisochlor; propyzamide; prosulfalin; prosulfocarb; prosulfuron (CGA-152005); prynachlor; pyrazolate; pyrazon; pyrazosulfuron-etilo; pyrazoxyfen; pyridate; pyriothiac (KIH-2031); pyroxyfop y sus ésteres (por ejemplo éster propargílico); quinclorac; quinmerac; quinoxifop y sus derivados ésteres; quizalofop y quizalofop-P y sus derivados ésteres, por ejemplo quizalofop-etilo; quizalofop-P-tefurilo y quizalofop-P-etilo; renriduron; rimsulfuron (DPX-E 9636); S275, es decir 2-[4-cloro-2-fluoro-5-(2-propiniloxi)fenil]-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol; sebumeton; sethoxydim; siduron; simazine; simetryn; SN 106279, es decir ácido 2-[[7-

[2-cloro-4-(trifluorometil)fenoxi]2}naftalenil]-oxi]propanoico y su éster metílico; sulfentrazon (FMC-97285, F-6285); sulfazuron; sulfometuron-metilo; sulfosate (ICI-A0224); TCA; tebutam (GCP-5544); tebuthiuron; terbacil; terbucarb; terbuchlor; terbumeton; terbuthylazine; terbutryn; TFH 450, es decir N,N-dietil-3-[(2-etil-6-metilfenil)sulfonil]1H-1,2,4-triazol-1-carboxamida; thenylchlor (NSK-850); thiazafluron; thiazopyr (Mon-13200); thidiazimin (SN-24085); thoibencarb; thifensulfuron-metilo; tiocarbazil; tralkoxydim; tri-allate; triasulfuron; triazofenamide; tribenuron-metilo; triclopyr; tridiphane; trietazine; trifluralin; triflusulfuron y sus ésteres (por ejemplo éster metílico, DPX-66037); trimeturon; tsitodef; vernolate; WL 110547, es decir 5-fenoxi-1-[3-(trifluorometil)fenil]1H-tetrazol; UBH-509; D-489; LS 82-556; KPP-300; NC-324; NC-330; KH-218; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-8910; V-53482; PP-600; MBH-001; KIH-9101; ET-751; KIH-6127 y KIH 2023.

Para el uso las formulaciones, que están disponibles en forma comercial, eventualmente se diluyen de la forma usual, por ejemplo usando agua en el caso de los polvos humectables, los concentrados emulsificables, las dispersiones y los gránulos dispersables en agua. Las preparaciones en forma de polvos, gránulos para el suelo, gránulos para dispersar y soluciones atomizables usualmente no se diluyen adicionalmente con otras sustancias inertes antes del uso.

La cantidad de aplicación requerida de los compuestos de la fórmula (I) varía con las condiciones externas tales como, entre otras, la temperatura, la humedad y la naturaleza del herbicida usado. Dicha cantidad puede variar entre límites amplios, por ejemplo entre 0,001 y 1,0 kg/hectárea o más de sustancia activa, pero preferiblemente entre 0,005 y 750 gr/hectárea.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención

A. Ejemplos químicos

El compuesto de partida etil 2,4-dibromo-3-hidroxibenzoato se preparó de acuerdo con US 5,026,896, el ácido 2-cloro-3-hidroxí-4-etilsulfonilbenzoico de acuerdo con US 709,006. El 2,2,3,3-tetrafluoropropil perfluorobutanosulfonato y el 2,2,2-trifluorometil perfluorobutanosulfonato se prepararon de acuerdo con J. Org. Chem. URSS 14 (1978) 808-809.

1. Preparación de 2-(2-cloro-3-(2,2,3,3-tetrafluoropropiloxi)-4-etilsulfonilbenzoil)ciclohexano-1,3-diona

Paso 1: Metil-2-cloro-3-hidroxí-4-etilsulfonilbenzoato

33.0 gr (124.7 mmol) de ácido 2-cloro-3-hidroxí-4-etilsulfonilbenzoico se disolvieron en 1300 ml de metanol. 174 ml (3263 mmol) de H_2SO_4 concentrado se añadieron gota a gota y la mezcla fue sometida a reflujo durante 5 horas. La mezcla de reacción se evaporó en un evaporador rotatorio y el residuo fue diluido en cloruro de metileno. La mezcla se lavó con agua, se secó sobre Na_2SO_4 y se evaporó totalmente en un evaporador rotatorio. Esto produjo metil 2-cloro-3-hidroxí-4-etilsulfonilbenzoato como un aceite viscoso amarillo.

Rendimiento: 28.23 gr (81% de la teoría)

^1H NMR: δ [$CDCl_3$] 1.32(t,3H), 3.24(q,2H), 3.96(s,3H),
7.38(d,1H), 7.65(d, 1H)

R_f (acetato de etilo): 0.45

Paso 2: Metil 2-cloro-3-(2,2,3,3-tetrafluoropropiloxi)-4-etilsulfonilbenzoato

1.200 gr (4.3 mmol) de butóxido terc. de potasio y 1.917 gr (4.3 mmol) de 2,2,3,3-tetrafluoropropilperfluorobutanosulfonato se introdujeron en 30 ml de DMF. A temperatura ambiente se añadieron 1200 gr (4.3 mol) de metil 2-cloro-3-hidroxí-4-etilsulfonilbenzoato y la mezcla se calentó a 120°C durante 7 horas. Después se introdujo en agua y se sometió a extracción con éter diisopropílico. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua, se secaron sobre Na_2SO_4 y se concentraron. El

secado en un vacío de bomba de aceite produjo metil 2-cloro-3-(2,2,3,3-tetrafluoropropiloxi)-4-etilsulfonilbenzoato como un aceite pardo.

Rendimiento: 1.60 gr (95% de la teoría)

^1H NMR: δ [CDCl_3] 1.27(t, 3H), 3.43(q, 2H), 4.00(s, 3H),
4.66(m, 2H), 6.07(m, 1H), 7.76(d, 1H), 7.96(d, 1H)

R_f (acetato de etilo): 0.73

Paso 3: Ácido 2-cloro-3-(2,2,3,3-tetrafluoropropiloxi)-4-etilsulfonilbenzoico

1.600 gr (4.08 mmol) de metil 2-cloro-3-(2,2,3,3-tetrafluoropropiloxi)-4-etilsulfonilbenzoato fueron disueltos en una mezcla de 20 ml de THF y 20 ml de agua y se añadieron 0.218 gr (5.50 mmol) de hidróxido de sodio. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas y se concentró. El residuo se diluyó en agua y se mezcló con 6 N HCl. El precipitado se filtró con succión y se secó. Esto produjo ácido 2-cloro-3-(2,2,3,3-tetrafluoropropiloxi)-4-etilsulfonilbenzoico en forma de un sólido blanco.

Rendimiento: 1.45 gr (89% de la teoría)

^1H NMR: δ [d_6 -DMSO] 1.11(t, 3H), 3.49(q, 2H), 1.62(m, 4H),
4.62(m, 2H), 6.67(m, 1H), 7.80(d, 1H), 7.89(d, 1H)

Punto de fusión: 163-166°C

Paso 4: ((3-oxo-1-ciclohexenil)-2-cloro-3-(2,2,3,3-tetrafluoropropiloxi)-4-etilsulfonil)benzoato

0.710 gr (1.90 mmol) de ácido 2-cloro-3-(2,2,3,3-tetrafluoropropiloxi)-4-etilsulfonilbenzoico, 0.231 gr (2.10 mmol) de ciclohexano-1,3-diona, 0.403 gr (2.10 mmol) de hidrocloreuro de N' -(3-dimetilaminopropil)- N -etilcarbodiimida y 0.002 gr de dimetilaminopiridina se agitaron en 10 ml de CH_2Cl_2 a temperatura ambiente durante 10 horas. Luego la mezcla se diluyó con CH_2Cl_2 y se lavó con 0.5 N HCl, con agua, con solución de NaHCO_3 saturada, y luego con agua nuevamente. El secado de las fases orgánicas combinadas dio ((3-oxo-1-ciclohexenil)-2-cloro-3-

(2,2,3,3-tetrafluoro-propiloxi)-4-etilsulfonil)benzoato en forma de una resina color pardo que era suficientemente pura para la siguiente reacción.

Rendimiento: 0.720

^1H NMR: δ [CDCl_3] 1.27(t, 3H), 2.16(m, 2H), 2.49(m, 2H), 2.70(m, 2H), 3.44(q, 2H), 4.66(m, 2H), 6.05(m, 1H), 6.08(s, 1H), 7.86(d, 1H), 8.02(d, 1H)

R_f (acetato de etilo): 0.65

Paso 5: 2-(2-cloro-3-(2,2,3,3-tetrafluoropropiloxi)-4-etilsulfonilbenzoil)ciclohexano-1,3-diona

0.690 gr (1.50 mmol) de ((3-oxo-1-ciclohexenil)-2-cloro-3-(2,2,3,3-tetrafluoro-propiloxi)-4-etilsulfonil)benzoato fueron disueltos en 10 ml de acetonitrilo. Se añadieron 3 gotas de acetona cianohidrina y 0.258 gr (2.60 mmol) de NEt_3 . La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas y luego se añadieron 0.044 gr (0.70 mmol) de KCN. Después de otras 10 horas a temperatura ambiente la mezcla se concentró completamente, el residuo se diluyó en agua y se añadieron 6 N ácido clorhídrico. Luego se extrajo el producto con CH_2Cl_2 . El secado de las fases orgánicas combinadas sobre Na_2SO_4 , la concentración completa y la cromatografía en gel de sílice de fase invertida (eluente: gradiente de acetonitrilo/agua) dio 2-(2-cloro-3-(2,2,3,3-tetrafluoropropiloxi)-4-etilsulfonilbenzoil)-ciclohexano-1,3-diona en forma de un aceite viscoso incoloro.

Rendimiento: 0.198 gr (28% de la teoría)

^1H NMR: δ [CDCl_3] 1.31(t, 3H), 2.09(m, 2H), 2.59(m, 2H), 2.84(m, 2H), 3.40(q, 2H), 4.64(m, 2H), 6.06(m, 1H), 7.16(d, 1H), 7.95(d, 1H)

R_f (acetato de etilo): 0.23

2. Preparación de 2-(2,4-dibromo-3-(2,2,2-trifluoroetoxi)-ciclohexano-1,3-diona

Paso 1: Etil 2,4-dibromo-3-(2,2,2-trifluoroetoxi)benzoato

0.416 gr (3.70 mmol) de butóxido terc. De potasio y 1.200 gr (3.70 mmol) de etil 2,4-dibromo-3-hidroxibenzoato se introdujeron en 15 ml de DMF. A temperatura ambiente se añadieron 1.490 gr (3.70 mmol) de 2,2,2-trifluoropropil perfluorobutano-sulfonato y la mezcla se calentó a 120°C durante 6 horas. Luego ella se introdujo en agua y fue sometida a extracción con éter diisopropílico. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua, se secaron sobre Na₂SO₄ y se concentraron completamente. El secado bajo vacío de bomba de aceite dio etil 2,4-dibromo-3-(2,2,2-trifluoroetoxi)benzoato como un aceite pardo. Rendimiento: 1.42 gr (79% de la teoría)

¹H NMR: δ[CDCl₃] 1.20(t,3H), 4.32-4.46(m,2H+2H), 7.45(d,1H), 7.60(d,1H)

R_f (acetato de etilo): 0.82

Paso 2: Acido 2,4-dibromo-3-(2,2,2-trifluoroetoxi)benzoico
1.380 gr (3.40 mmol) de etil 2,4-dibromo-3-(2,2,2-trifluoroetoxi)benzoato se disolvieron en una mezcla de 15 ml de THF y 15 ml de agua, y se añadieron 0.150 gr (3.47 mmol) de NaOH. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas y se concentró completamente. El residuo se diluyó en agua y se añadieron 6 N HCl. El precipitado se filtró con succión y se secó. Esto dio ácido 2,4-dibromo-3-(2,2,2-trifluoroetoxi)benzoico en forma de un ácido blanco.

Rendimiento: 1.01 gr (79% de la teoría)

¹H NMR: δ[d₆-DMSO] 4.6(m,2H), 7.46(d,1H), 7.80(d,1H)

Punto de fusión: 148-151°C

Paso 3: ((3-oxo-1-ciclohexenil)-2,4-dibromo-3-(2,2,2-trifluoroetoxi))benzoato

0.490 gr (1.30 mmol) de ácido 2,4-dibromo-3-(2,2,2-trifluoroetoxi)benzoico, 0.160 gr (1.40 mmol) de ciclohexano-1,3-diona, 0.279 gr (1.40 mmol) de hidrocloruro de N'-(3-dimetilamino-propil)-N-etilcarbodiimida y 0.002 gr de dimetilaminopiridina se agitaron en 10 ml de CH₂Cl a temperatura ambiente durante

30 horas. Luego la mezcla se diluyó con CH_2Cl_2 y se lavó con 0.5 N HCl con agua, con solución de NaHCO_3 saturada, y nuevamente con agua. El secado de las fases orgánicas combinadas sobre Na_2SO_4 y la concentración completa dio ((3-oxo-1-ciclohexenil)-2,4-dibromo-3-(2,2,2-trifluoroetoxi))benzoato en forma de una resina amarilla que era suficientemente pura la para siguiente reacción.

Rendimiento: 0.37 gr

^1H NMR: $\delta[\text{CDCl}_3]$ 2.14(m,2H), 2.46(m,2H), 2.70(m,1H),
4.42(m,2H), 6.04(s,1H), 7.54(d,1H), 7.66(d,1H)

R_f (acetato de etilo): 0.68

Paso 4: 2,4-dibromo-3-(2,2,2-trifluoroetoxi)ciclohexano-1,3-diona

0.340 gr (0.70 mmol) de ((3-oxo-1-ciclohexenil)-2,4-dibromo-3-(2,2,2-trifluoroetoxi))benzoato fueron disueltos en 10 ml de acetronitrilo. Se añadieron 3 gotas de acetona cianohidrina y 0.128 gr (1.30 mmol) de trietilamina. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas y luego se añadieron 0.022 gr (0.30 mmol) de KCN. Después de otras 10 horas a temperatura ambiente se concentró completamente la mezcla y el residuo se diluyó en agua con 6 N ácido clorhídrico. Luego se extrajo el producto con CH_2Cl_2 . El secado de las fases orgánicas sobre Na_2SO_4 , la concentración completa y la cromatografía en gel de sílice (eluente: tolueno/THF) dio 2,4-dibromo-3-(2,2,2-trifluoroetoxi)ciclohexano-1,3-diona en forma de un aceite incoloro.

Rendimiento: 0.143 gr (42% de la teoría)

^1H NMR: $\delta[\text{CDCl}_3]$ 2.04(m,2H), 2.43(m,2H), 2.78(d,2H),
4.20(m,2H), 6.85(2,1H), 7.59(d,1H)

R_f (acetato de etilo)

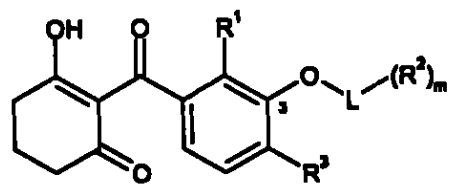
Los ejemplos que aparecen en las siguientes tablas fueron preparados de manera análoga a los procedimientos arriba mencio-

nados. En esas tablas las abreviaturas tienen los siguientes significados:

- Et = Etilo
- Me = Metilo
- m.p. = Punto de fusión

Tabla A: Compuestos de la fórmula (I) de la invención en los cuales los substituyentes y los símbolos tienen los siguientes significados:

R⁴ = OH n = 0



(I).

No.	R ¹	-L-(R ²) _m	R ³	Datos Físicos R _f (acetato de etilo)
1.1	Cl	OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	SO ₂ Et	0.23
1.2	Br	OCH ₂ CF ₃	Br	0.40
1.3	Cl	OCF ₂ H	Cl	
1.4	Cl	OCF ₂ (CHF)CF ₃	Cl	
1.5	Cl	OCH ₂ CF ₃ H	Cl	0.45
1.6	Cl	OCH ₂ CH ₂ Cl	Cl	
1.7	Cl	OCH ₂ CHCl ₂	Cl	
1.8	Cl	OCH ₂ CF ₃	Cl	0.32
1.9	Cl	OCF ₂ Cl	Cl	
1.10	Cl	OCF ₂ Br	Cl	
1.11	Cl	OCH ₂ CH ₂ CF ₃	Cl	0.41
1.12	Cl	OCF ₂ H	SO ₂ Me	
1.13	Br	OCF ₂ H	Br	

No.	R ¹	-L-(R ²) _n	R ³	Datos Físicos R _f (acetato de etilo)
1.14	Cl	OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	Cl	0.43
1.15	Cl	OCH ₂ CCl ₃	Cl	
1.16	Cl	OCH ₂ C ₂ F ₇	Cl	0.38
1.17	Cl	OCH ₂ CCl ₃	SO ₂ Et	
1.18	Cl	OCH ₂ (CHCl)CH ₂ Cl	SO ₂ Et	
1.19	Br	OCH ₂ C ₂ F ₆	Br	0.38
1.20	Cl	OCH ₂ CF ₂ H	SO ₂ Me	
1.21	Cl	OCH ₂ CF ₃	SO ₂ Me	0.07
1.22	Cl	OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	SO ₂ Me	0.16
1.23	Cl	OCF ₂ (CHF)CF ₃	SO ₂ Et	
1.24	Cl	OCH ₂ C ₃ F ₇	SO ₂ Me	0.29
1.25	Cl	OCH ₂ CH ₂ CF ₃	SO ₂ Me	
1.26	Cl	OCF ₂ (CHF)CF ₃	SO ₂ Me	
1.27	Cl	OCH ₂ CH ₂ Cl	SO ₂ Me	
1.28	Cl	OCH ₂ CHCl ₂	SO ₂ Me	
1.29	Cl	OCH ₂ CCl ₃	SO ₂ Me	
1.30	Cl	OCH ₂ (CHCl)CH ₂ Cl	SO ₂ Me	
1.31	Cl	OCF ₂ Cl	SO ₂ Me	
1.32	Cl	OCH ₂ C ₃ F ₈	SO ₂ Me	0.25
1.33	Cl	OCH ₂ CH ₂ Cl	SO ₂ Et	
1.34	Cl	OCF ₂ H	SO ₂ Et	
1.35	Cl	OCH ₂ CF ₂ H	SO ₂ Et	0.24
1.36	Cl	OCH ₂ CHCl ₂	SO ₂ Et	
1.37	Br	OCF ₂ (CHF)CF ₃	Br	
1.38	Cl	OCH ₂ CF ₃	SO ₂ Et	0.27
1.39	Cl	OCH ₂ C ₂ F ₆	Cl	0.45
1.40	Br	OCH ₂ CH ₂ CF ₃	Br	
1.41	Cl	OCH ₂ CH ₂ CF ₃	SO ₂ Et	0.53
1.42	Br	OCH ₂ CH ₂ Cl	Br	
1.43	Br	OCH ₂ CF ₂ H	Br	0.41
1.44	Cl	OCH ₂ C ₂ F ₆	SO ₂ Et	0.22
1.45	Br	OCF ₂ Cl	Br	
1.46	Cl	OCF ₂ Cl	SO ₂ Et	
1.47	Cl	OCF ₂ Br	SO ₂ Et	
1.48	Cl	OCH ₂ CF ₂ Br	SO ₂ Et	
1.49	Cl	OCH ₂ C ₃ F ₇	SO ₂ Et	0.23
1.51	Br	OCH ₂ CHCl ₂	Br	
1.52	Br	OCH ₂ CCl ₃	Br	
1.53	Br	OCH ₂ C ₃ F ₇	Br	0.29
1.54	Br	OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	Br	0.42

B. Ejemplos de formulación

1. Polvos

Los polvos se obtienen mezclando 10 partes de peso de un compuesto de la fórmula (I) y 90 partes de peso de talco como sustancia inerte y triturando la mezcla en un molino de martillo.

2. Polvo dispersable

Un polvo humectable que es fácilmente dispersable en agua se obtiene mezclando 25 partes de peso de un compuesto de la fórmula (I), 64 partes de peso de cuarzo contenedor de caolinita como sustancia inerte, 10 partes de peso de lignosulfonato de potasio y 1 parte de peso de oleoilmetiltaurato de sodio como humectante y dispersante y moliendo la mezcla en un molino de cruceta.

3. Concentrado de dispersión

Un concentrado de dispersión que es fácilmente dispersable en agua se obtiene mezclando 20 partes de peso de un compuesto de la fórmula (I), 6 partes de peso de éter alquilfenol poliglicólico (®Triton X207), 3 partes de peso de éter isotridecanol poliglicólico (8 EO) y 71 partes de peso de aceite mineral parafínico (ámbito de ebullición por ejemplo entre aproximadamente 255 y más de 277°C) y moliendo la mezcla en un molino de bolas de fricción hasta una finura de menos de 5 micrones.

4. Concentrado emulsificable

Un concentrado emulsificable se obtiene a partir de 15 partes de peso de un compuesto de la fórmula (I), 75 partes de peso de ciclohexanona como solvente y 10 partes de peso de nonilfenol oxetilado como emulsificante.

5. Gránulos dispersables en agua

Los gránulos dispersables en agua se obtienen mezclando 75 partes de peso de un compuesto de la fórmula (I), 10 partes de peso de lignosulfonato de calcio,

5 partes de peso de sulfato de sodio laurilo,
3 partes de peso de alcohol polivinílico,
7 partes de peso de caolina,
moliendo la mezcla en un molino de cruceta y granulando el
polvo en un lecho fluidizado atomizando agua como líquido de
granulación.

Los gránulos dispersables en agua también se obtienen homoge-
nizando y pretriturando en un molino coloide

25 partes de peso de un compuesto de la fórmula (I),
5 partes de peso de 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfonato de
sodio,

2 partes de peso de oleoilmetiltaurato de sodio,

1 parte de peso de alcohol polivinílico,

17 partes de peso de carbonato de calcio, y

50 partes de peso de agua,

moliendo luego la mezcla en un molino de perla y atomizando y
secando en una torre de aspersión mediante una tobera para una
sola sustancia la suspensión así obtenida.

C. Ejemplos biológicos

1. Efecto herbicida post-surgimiento

Semillas de plantas perjudiciales monocotiledóneas y dicotile-
dóneas se colocan en greda arenosa en materas de cartón, se
cubren con tierra y se dejan desarrollar en un invernadero ba-
jo buenas condiciones de crecimiento. Dos o tres semanas luego
de ser sembradas, las plantas de prueba se tratan en el esta-
dio de tres hojas. Los compuestos de la presente invención,
formulados en forma de polvos humectables o de concentrados de
emulsión, se atomizan sobre la superficie de las partes verdes
de las plantas con una cantidad de aplicación de agua calcula-
da de 600 a 800 lt/ha en una dosis indicada en las tablas 1 a
5. Después de haber dejado reposar las plantas tratadas 3 a 4
semanas en el invernadero bajo óptimas condiciones de creci-
miento, se mide el efecto de los compuestos en comparación con

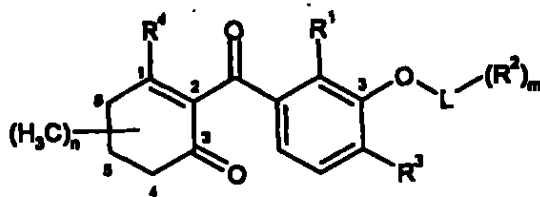
el efecto de los compuestos revelados en el estado anterior de la técnica. Tal como lo muestran los resultados de las tablas comparativas, los compuestos seleccionados de la invención muestran una sobresaliente eficacia contra un amplio espectro de plantas perjudiciales monocotiledóneas y dicotiledóneas económicamente importantes.

2. Tolerancia por parte de las plantas de cultivo

En otros experimentos en el invernadero se siembran en greda arenosa semillas de cebada y de plantas perjudiciales monocotiledóneas y dicotiledóneas, se cubren con tierra y se dejan en el invernadero hasta que las plantas han desarrollado dos a tres hojas. El tratamiento con los compuestos de la fórmula (I) de la invención y el tratamiento comparativo con los compuestos revelados en el estado anterior de la técnica tiene lugar tal como se describió arriba en el Punto 1. Cuatro a cinco semanas después de la aplicación y de reposo en el invernadero se establece mediante apreciación óptica que los compuestos de la invención muestran una sobresaliente tolerancia entre plantas de cultivo económicamente importantes, en especial trigo, maíz y arroz.

Reivindicaciones de patente

1. Compuestos de la fórmula (I) o sus sales



(I).

en la cual

L es una cadena carbono saturada que tiene 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono;

R¹ es yodo, bromo, cloro, flúor, C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alquiltio; C₁-C₄-alcoxi o C₁-C₄-haloalquilo;

R² es bromo, cloro, yodo o flúor;

R³ es bromo, cloro, flúor, ciano, nitro, C₁-C₄-alquilo, metilsulfonilo o etilsulfonilo;

R⁴ es OR⁵ o SR⁵;

R⁵ es hidrógeno, C₁-C₄-alquilo, C₂-C₄-alquenilo, C₂-C₄-alquinilo, bencilo o fenilo;

m es un entero de 1 a 9;

n es 0, 1 o 2 ;

con la condición de que

a) el radical O-L-(R²)_m no ha de ser trifluorometoxi, y

b) los compuestos 2-(3-(2,3-dibromopropoxi)-2-cloro-4-etilsulfonilbenzoil)-1,3-ciclohexanodiona y 2-(2-cloro-3-(3-cloropropoxi)-4-etilsulfonilbenzoil)-1,3-ciclohexanodiona se deben excluir de la definición dada arriba.

2. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R² significa bromo, cloro o flúor.

3. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde

L es una cadena de carbono saturada que tiene 1, 2 o 3 átomos de carbono;

R¹ es bromo, cloro, flúor, metilo, metiltio, metoxi o trifluorometilo;

R³ es bromo, cloro, flúor, metilsulfonilo o etilsulfonilo;

m es un entero de 1 a 7.

4. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde R^2 es cloro o flúor y R^3 es cloro, flúor, metilsulfonilo o etilsulfonilo.
5. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde R^1 es bromo o cloro, R^5 es hidrógeno y n es 0.
6. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde R^1 y R^2 tienen el mismo significado.
7. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde R^1 es cloro.
8. Composición herbicida caracterizada por contener una cantidad herbicida eficaz de un compuesto de la fórmula general (I) conforme con una de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 8 en mezcla con auxiliares de formulación.
10. Procedimiento para combatir plantas indeseadas, caracterizado porque sobre las plantas o sobre el lugar de crecimiento de las plantas indeseadas se aplica una cantidad eficaz de por lo menos un compuesto de la fórmula general (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 o de una composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 8 o 9.
11. Uso de compuestos de la fórmula general (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 o de composiciones herbicidas de acuerdo con la reivindicación 8 o 9 para combatir las plantas indeseadas.
12. Uso de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque los compuestos de la fórmula general (I) se usan para combatir plantas indeseadas en cultivos de plantas útiles.
13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque las plantas útiles son plantas útiles transgénicas.

Applicant's or agent's file reference 2001/M 210	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP02/03290	International filing date (day/month/year) 23 March 2002 (23.03.02)	Priority date (day/month/year) 07 April 2001 (07.04.01)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 317/24		
Applicant BAYER CROPSCIENCE GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 2 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
 These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 21 September 2002 (21.09.02)	Date of completion of this report 01 October 2002 (01.10.2002)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/EP02/03290

I. Basis of the report

The basis of International preliminary examination report is the application as originally filed.

V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(II) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability

In light of the documents cited in the International search report, it is considered that the invention as defined in the claims meets the criteria mentioned in Article 33(1) PCT, i.e. it appears to be novel and to involve an inventive step.

TRATADO DE COOPERACION EN PATENTES**PCT****REPORTE DEL EXAMEN INTERNACIONAL PROVISIONAL**

(Artículo 36 y Norma 70 PCT)

Referencia del solicitante o abogado: 2001/m210

PROCEDIMIENTO ADICIONAL: Ver Comunicación sobre el envío del reporte de examen internacional provisional (Formato PCT/IPEA/416)

No. de referencia internacional: PCT/EP 02/03290

Fecha de solicitud internacional: 22 Marzo 2002

Fecha de prioridad: 07 Abril 2001

Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o Clasificación Nacional e IPC: C07C 317/24

Solicitante: BAYER CROPSCIENCE GMBH

1. La autoridad encargada del examen internacional provisional elaboró el reporte del examen internacional provisional y lo envió al solicitante de conformidad con el Artículo 36.
2. Este REPORTE comprende en total 2 hojas incluyendo esta hoja de cubierta

— Además se adjuntan a este reporte ANEXOS; se trata de hojas con descripciones, reivindicaciones y/o dibujos que fueron modificados y son fundamento de este reporte, y/u hojas con correcciones efectuadas por esta autoridad (ver Norma 70.16 y Sección 607 de las Pautas Administrativas del PCT).

Estos Anexos comprenden en total _____ hojas.
3. Este reporte contiene informaciones y las correspondientes páginas respecto a los siguientes puntos:
 - I ☒ Base del reporte
 - II ☐ Prioridad
 - III ☐ Ninguna elaboración de un reporte sobre la novedad, la actividad inventiva y la aplicabilidad industrial
 - IV ☐ Falta de unidad de la invención
 - V ☒ Verificación fundamentada conforme el artículo 35(2) respecto a la novedad, la actividad inventiva y la aplicabilidad industrial; documentos y explicaciones para apoyar dicha verificación

- VI _ Determinados documentos citados
- VII _ Determinadas deficiencias de la solicitud internacional
- VIII _ Determinadas observaciones a la solicitud internacional

Fecha de entrega de la solicitud:

21 Septiembre 2002

Fecha de elaboración de este reporte:

01 Octubre 2002

Nombre y dirección postal de la autoridad encargada del examen internacional de provisional: -

Funcionario autorizado: -

REPORTE DEL EXAMEN INTERNACIONAL PROVISIONAL

No. de referencia internacional PCT/EP02/03290

I. Base del reporte

La base del reporte del examen preliminar internacional es la solicitud tal cual ella fue presentada.

V. Constatación fundamentada según Norma 66.2(a)(ii) respecto a la novedad, la actividad inventiva y la aplicabilidad industrial

A la luz de los documentos citados en el reporte de búsqueda internacional, se considera que, de acuerdo con su definición en las reivindicaciones, la invención cumple con los criterios mencionados en el Artículo 33(1) PCT, es decir es novedosa e involucra actividad inventiva.

PCT

ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird

Internationales Aktenzeichen

Internationales Anmeldedatum

Name des Anmeldemits und "PCT International Application"

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht)
(max. 12 Zeichen) 2001/M 210

Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG

Derivate von Benzoylcyclohexandionen und ihre Verwendung als Herbizide

Feld Nr. II ANMELDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Aventis CropScience GmbH
Brüningstrasse 50
D-65929 Frankfurt
Deutschland

☐ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Aventis CropScience GmbH
- Datenerfassung -

Telefon: (069) 305-16790

Telefax: (069) 305 2200

Eingabe: 22.03.02

von:

ms

Stammangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☒ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

SEITZ, Thomas
Emil-Noide-Straße 10
D-68519 Viernheim
Deutschland

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Stammangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ Alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☒ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als:

☐ Anwalt

☐ gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

Aventis CropScience GmbH
Patent- und Lizenzabteilung
Industriepark Höchst
Gebäude K 801
D-65926 Frankfurt
Deutschland

Telefon:

(069) 305-16790

Telefax: (069) 305 2200

Forschungszentrum:

☒ Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.

Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

VAN ALMSICK, Andreas
Am Breul 4b
D-61184 Karben
Deutschland

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☒ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ Alle Bestimmungen
☐ alle Bestimmungen mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

WILLMS, Lothar
Königsteiner Straße 50
D-85719 Hofheim
Deutschland

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☒ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ Alle Bestimmungen
☐ alle Bestimmungen mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

AULER, Thomas
Bonner Straße 15
D-85812 Bad Soden
Deutschland

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☒ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ Alle Bestimmungen
☐ alle Bestimmungen mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

BIERINGER, Hermann
Eichenweg 28
D-85817 Eppstein
Deutschland

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☒ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ Alle Bestimmungen
☐ alle Bestimmungen mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☒ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.

Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats angegeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

MENNE, Hubert
Am Alten Bach 8a
D-85719 Hofheim Ts.
Deutschland

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☒ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ Alle Bestimmungen

☐ alle Bestimmungen mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats angegeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☐ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ Alle Bestimmungen

☐ alle Bestimmungen mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats angegeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☐ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ Alle Bestimmungen

☐ alle Bestimmungen mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats angegeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☐ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ Alle Bestimmungen

☐ alle Bestimmungen mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☐ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN Bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden.

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen:

Regionales Patent

- ☒ **AP** ARIPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mosambik, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swasiland, TZ Vereinigte Republik Tansania, UG Uganda, ZM Sambia, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben)
- ☒ **EA** Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidschan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ **EP** Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH & LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden, TR Türkei und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ **OA** OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabon, GN Guinea, GQ Äquatorialguinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben)

Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):

- | | | |
|---|--|--|
| ☒ AE Vereinigte Arabische Emirate | ☐ GM Gambia | ☒ NZ Neuseeland |
| ☒ AG Antigua und Barbuda | ☒ HR Kroatien | ☒ OM Oman |
| ☒ AL Albanien | ☒ HU Ungarn | ☒ PH Philippinen |
| ☒ AM Armenien | ☒ ID Indonesien | ☒ PL Polen |
| ☐ AT Österreich | ☒ IL Israel | ☐ PT Portugal |
| ☒ AU Australien | ☒ IN Indien und "Black Box" | ☒ RO Rumänien |
| ☒ AZ Aserbaidschan | ☒ IS Island | ☒ RU Russische Föderation |
| ☒ BA Bosnien-Herzegowina | ☒ JP Japan | |
| ☒ BB Barbados | ☐ KE Kenia | ☐ SD Sudan |
| ☒ BG Bulgarien | ☒ KG Kirgisistan | ☐ SE Schweden |
| ☒ BR Brasilien | ☒ KP Demokratische Volksrepublik Korea | ☒ SG Singapur |
| ☒ BY Belarus | ☒ KR Republik Korea | ☒ SI Slowenien |
| ☒ BZ Belize | ☒ KZ Kasachstan | ☒ SK Slowakei |
| ☒ CA Kanada | ☒ LC Saint Lucia | ☐ SL Sierra Leone |
| ☐ CH & LI Schweiz und Liechtenstein | ☒ LK Sri Lanka | ☒ TJ Tadschikistan |
| ☒ CN China | ☒ LR Liberia | ☒ TM Turkmenistan |
| ☒ CO Kolumbien | ☐ LS Lesotho | ☒ TN Tunesien |
| ☒ CR Costa Rica | ☒ LT Litauen | ☐ TR Türkei |
| ☒ CU Kuba | ☐ LU Luxemburg | ☒ TT Trinidad und Tobago |
| ☒ CZ Tschechische Republik | ☐ LV Lettland | ☐ TZ Vereinigte Republik Tansania |
| ☐ DE Deutschland | ☒ MA Marokko | ☒ UA Ukraine |
| ☐ DK Dänemark | ☒ MD Republik Moldau | ☐ UG Uganda |
| ☒ DM Dominica | | ☒ US Vereinigte Staaten von Amerika .. |
| ☒ DZ Algerien | ☒ MG Madagaskar | |
| ☒ EC Ecuador | ☒ MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | ☒ UZ Usbekistan |
| ☒ EE Estland | ☒ MN Mongolei | ☒ VN Vietnam |
| ☐ ES Spanien | ☐ MW Malawi | ☒ YU Jugoslawien |
| ☐ FI Finnland | ☒ MX Mexiko | ☒ ZA Südafrika |
| ☐ GB Vereinigtes Königreich | ☐ MZ Mosambik | ☐ ZM Sambia |
| ☒ GD Grenada | ☒ NO Norwegen | ☐ ZW Simbabwe |
| ☒ GE Georgien | | |
| ☐ GH Ghana | | |

Kästchen für die Bestimmung von Staaten, die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind.

- | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| ☐ | ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ | ☐ |

Erklärung bzgl. vorzerglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung (einschließlich der Gebühren) muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)

Feld Nr. VI PRIORITÄTSANSPRUCH

☐ Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben:

Anmeldedatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist der frühere Anmeldung eine:		
		nationale Anmeldung: Staat	regionale Anmeldung: regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldesamt
Zelle(1) 7. April 2001 07.04.2001	10117503.5	DE		
Zelle(2)				
Zelle(3)				

☐ Das Anmeldesamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in der (den) Zelle(n) bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist(sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldesamt ist)

* Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, so muß in dem Zusatzfeld mindestens ein Staat angegeben werden, der Mitgliedstaat der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung eingereicht wurde.

Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA)
(falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchen-
behörden für die Ausführung der internationalen Recherche
zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an;
"er Zweifelschlichter-Code kann benutzt werden):

ISA /

Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese frühere
Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde beantragt oder
von ihr durchgeführt worden ist):

Datum (Tag/Monat/Jahr): Aktenzeichen: Staat(oder regionales Amt):

Feld Nr. VIII KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE

Diese internationale Anmeldung enthält
die folgende Anzahl von Blättern:

Antrag 6
Beschreibung(ohne
Sequenzprotokollteil): 28
Ansprüche: 3
Zusammenfassung: 1
Zeichnungen:
Sequenzprotokollteil
der Beschreibung
Blattanzahl insgesamt: 38

Dieser internationalen Anmeldung liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:

1. ☒ Blatt für die Gebührenberechnung
2. ☐ Geordnete unterzeichnete Vollmacht
3. ☒ Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden): 36963
4. ☐ Begründung für das Fehlen einer Unterschrift
5. ☒ Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch
folgende Zeilennummer gekennzeichnet:
6. ☐ Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache:
7. ☐ Geordnete Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen
Material
8. ☐ Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen in computerisierbarer Form
9. ☐ Sonstige (einzeln auflisten):

Abbildung der Zeichnungen, die
mit der Zusammenfassung
veröffentlicht werden soll (Nr.):

Sprache, in der die
internationale Anmeldung
eingereicht wird; Deutsch

Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS

Der Name jeder unterschreibenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem
Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterschreibt.

Dr. Rudolf Weißert
Angestelltenvollmacht-Nr. 36963

Vom Anmeldesamt auszufüllen

1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:	2. Zeichnungen ☐ einge- gangen: ☐ nicht ein- gegangen:
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:	
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:	
5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA/	6. ☐ Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchengebühr aufgeschoben

Vom internationalen Büro auszufüllen

Datum des Eingangs des Aktenexemplars
beim internationalen Büro:

Zusatzfeld Wird dieses Zusatzfeld nicht benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

1. Wenn der Platz in einem Feld nicht für alle Angaben ausreicht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. ..." [Nummer des Feldes angeben] und machen die Angaben entsprechend der in dem Feld, in dem der Platz nicht ausreicht, vorgeschriebenen Art und Weise, insbesondere:

- (i) Wenn mehr als zwei Anmelder und/oder Erfinder vorhanden sind und kein "Fortsetzungsblatt" zur Verfügung steht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. III" und machen für jede weitere Person die in Feld Nr. III vorgeschriebenen Angaben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.
- (ii) Wenn in Feld Nr. II oder III die Angabe "als im Zusatzfeld angegebenen Staaten" angekreuzt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" bzw. "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" und geben den Namen des Anmelders oder die Namen der Anmelder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-, eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Anmelder ist.
- (iii) Wenn der in Feld Nr. II oder III genannte Erfinder oder Erfinder/Anmelder nicht für alle Bestimmungsstaaten oder für die Vereinigten Staaten von Amerika als Erfinder benannt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" bzw. "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" und geben den Namen des Erfinders oder die Namen der Erfinder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-, eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Erfinder ist.
- (iv) Wenn zusätzlich zu dem Anwalt oder den Anwälten, die in Feld Nr. IV angegeben sind, weitere Anwälte bestellt sind: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. IV" und machen für jeden weiteren Anwalt die entsprechenden, in Feld Nr. IV vorgeschriebenen Angaben.
- (v) Wenn in Feld Nr. V bei einem Staat (oder bei OAPI) die Angabe "Zusatzpatent" oder "Zusatzzertifikat," oder wenn in Feld Nr. V bei den Vereinigten Staaten von Amerika die Angabe "Fortsetzung" oder "Teilfortsetzung" hinzugefügt wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. V" und geben den Namen des betreffenden Staats (oder OAPI) an und nach dem Namen jedes solchen Staats (oder OAPI) das Abkürzungszeichen des Hauptschutzrechts oder der Hauptschutzrechtsanmeldung und das Datum der Erteilung des Hauptschutzrechts oder der Einreichung der Hauptschutzrechtsanmeldung.
- (vi) Wenn in Feld Nr. VI die Priorität von mehr als drei früheren Anmeldungen beansprucht wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. VI" und machen für jede weitere frühere Anmeldung die entsprechenden, in Feld Nr. VI vorgeschriebenen Angaben.
- (vii) Wenn in Feld Nr. VI die frühere Anmeldung eine ARIPO Anmeldung ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. VI" und geben, unter Angabe der Nummer der Zeile, in der die die frühere Anmeldung betreffenden Angaben gemacht sind, mindestens einen Staat an, der Mitglied der Pariser Verbandsvereinbarung zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung erfolgte.

2. Wenn, im Hinblick auf die Erklärung bzgl. vorzorglicher Bestimmungen in Feld Nr. V, der Anmelder Staaten von dieser Erklärung ausnehmen möchte: In diesem Fall schreiben Sie "Bestimmung(en), die von der Erklärung bzgl. vorzorglicher Bestimmungen ausgenommen ist(sind)" und geben den Namen oder den Zweibuchstaben-Code jedes so ausgeschlossenen Staates an.

3. Wenn der Anmelder für irgendein Bestimmungsamt die Vorteile nationaler Vorschriften betreffend unschädliche Offenbarung oder Ausnahmen von der Neuheitschädlichkeit in Anspruch nimmt: In diesem Fall schreiben Sie "Erklärung betreffend unschädliche Offenbarung oder Ausnahmen von der Neuheitschädlichkeit" und geben im folgenden die entsprechende Erklärung ab.

Thomas Seitz 05.03.2002
Thomas SEITZ

Andreas van Almsick 5.3.02
Andreas VAN ALMSICK

Lothar Willms 5.3.2002
Lothar WILLMS

Thomas Auler 11.03.02
Thomas AULER

Hermann Bieringer 17.3.02
Hermann BIERINGER

Hubert Minne 11.03.02
Hubert MINNE

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BAYER CROPSCIENCE GMBH
Patent- und Lizenzabteilung
Industriepark Höchst
Gebäude K 801
65926 Frankfurt
Germany

Bayer CropScience GmbH
Patent- u. Lizenzabteilung K 801
Vorg.
13. SEP. 2002
☐ Wv.
☐ ablegen
☐ Vert. wie Vorg. / andegeb.

Date of mailing (day/month/year)

03 September 2002 (03.09.02)

Applicant's or agent's file reference

2001/M 210

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/EP02/03290

International filing date (day/month/year)

23 March 2002 (23.03.02)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

AVENTIS CROPSCIENCE GMBH
Brüningstrasse 50
65929 Frankfurt
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

069 305 7427

Facsimile No.

069 305 2200

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

BAYER CROPSCIENCE GMBH
Brüningstrasse 50
65929 Frankfurt
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

069 305 7427

Facsimile No.

069 305 2200

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

This change of name is to be recorded also in respect of the address for correspondence,
as indicated in the addressee box at the top of this form.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.36

Authorized officer

Fabienne SOCIÉ

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 03088394 00000000

Folios: 78

Fecha (AMD): 2003-10-03 15:48:55

Trámite : 011 PCI-PATENT 379 FASE NDCI 411 PRESENTAL

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 72,201
FECHA : OCTUBRE 3 DE 2003

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
GUSTAVO HOLLMAN	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	10365703	02/10/2003	424,000.00
GUSTAVO HOLLMAN	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	10365704	02/10/2003	3,404,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	400,000.00
	TOTAL :	\$ 400,000.00

SON: CUATROCIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
- Descripción de la invención.	()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()		INCOMPLETA ()
DISEÑO INDUSTRIAL ()		
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()		INCOMPLETA ()
ESQUEMA DE TRAZADO ()		
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud.	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()		INCOMPLETA ()

Firma Responsable:



Fecha:

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 03008394 00000000

Folios: /8

Fecha (HH): 2003-10-03 15:40:55

Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FINE NUCI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Extracto Publicación
80 y 81



82
80

2020
Bogotá, D.C.,

Doctor:
GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO
Apoderado
Bayer CropScience GmbH

Oficio N° 10134

ASUNTO:	Radicación N°	03-088394
	Solicitud internacional	PCT/EP02/03290
	Fecha Inicio fase nacional	07/11/2003
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Folios	001

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

- ☐ 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. (Art. 26-k) Decisión 486).

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 N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

21 NOV. 2003

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____.