

Q.P.



G.P.

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PCT

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

06 - 98548

SOLICITUD DE PATENTE DE
PATENTE DE INVENCION

**TITULO: 3-ANIMO-2-TIOMETIL-BENZOILPIRAZOLES EFICACES COMO
HERBICIDAS**

SOLICITANTE: BAYER CROPSCIENCE GMBH

DIRECCIÓN: Bruningstrasse 50, 65929 Frankfurt, Alemania.

APODERADO: CARLOS R. OLARTE

BOGOTÁ 29 de Septiembre de 2006

P2006/000194

51

PETITORIO - FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD

PATENTE PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

03-11-06

SOLICITUD DE:

1

☒

Patente de Invención.

☐

Patente de Modelo de Utilidad.

☐

Capítulo I.

☒

Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)Nombre: BAYER CROPSCIENCE GMBHDirección: Brüningstrasse 50, 65929
Frankfurt, Alemania.Nacionalidad o Domicilio: ALEMANALugar de Constitución: ALEMANIA

Teléfono: _____ Fax: _____

E-mail: _____

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

REPRESENTANTE
APODERADONombre: CARLOS R. OLARTEDirección: World Trade Center Torre A,
Calle 100 No. 8A-37 Piso 10Teléfono: 601-7700 Fax: 601-7799E-mail: office@olarteraisbeck.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número 79782747Bta
TP 74.295INVENTOR (ES)
(72)Nombre: VER PAGINA ADJUNTADirección: VER PAGINA ADJUNTANacionalidad o Domicilio: VER PAGINA ADJUNTA

3

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2005/002906Fecha Marzo 18, 2005Publicación Internacional No. WO 2005/097754Fecha Octubre 20, 2005

4

Título (54) 3-AMINO-2-TIOMETIL-BENZOÍLPYRAZOLES EFICACES COMO
HERBICIDASClasificación Internacional (51) C07D 231/20, A01N 43/56

Prioridad

SI

☒

N

☐

(33) País de Origen

DE

(32) Fecha

Abril 3, 2004

(31) Número de Solicitud

10 2004 016 496.7

5

Comprobante de pago No. 06 - 74.979Fecha Septiembre 28, 2006

10

ANEXOS

☒

Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.

☐

Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.

☐

Poderes, si fuere el caso.

☐

Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.

☐

Declaraciones.

☒

Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).

☒

Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).

☒

Copia del examen preliminar 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 12 x 12.

☐

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. Búsqueda Internacional

11

FIGURA CARACTERÍSTICA:

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: CARLOS R. OLARTE

FIRMA: 

C.C. 79.782.747 Btá T.P. 74.295

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

LISTA DE INVENTORES PCT/EP2005/002906

MONIKA SCHMITT
Glauburgstrasse 85,
60318 Frankfurt a M.
Alemania
Nacionalidad: Alemana

ANDREAS VAN ALMSICK
Am Breul 4b,
61184 Karben
Alemania
Nacionalidad: Alemana

LOTHAR WILLMS,
Königsteiner Strasse 50,
65719 Hofheim
Alemania
Nacionalidad: Alemana

THOMAS AULER
Bonner Strasse 15,
65812 Bad Soden a. Ts.
Alemania
Nacionalidad: Alemana

HEINZ KEHNE,
Illisweg 7a,
65719 Hofheim
Alemania
Nacionalidad: Alemana

MARTIN HILLS,
Am Itzelgrund 5b,
65510 Idstein
Alemania
Nacionalidad: Británica

DIETER FEUCHT
Am Burggraben 7A,
65760 Eschborn
Alemania
Nacionalidad: Alemana

3
4

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-098548- 00000-0000
Fec 2006-09-29 16:58:59 Dep. 2020 NUEGRACIONES
Tra. 11 PATENTEYS
Eje: 379 FASENACIONALI

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 74,979
FECHA : SEPTIEMBRE 28 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARTE RAISDEBR	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	56710006	27/09/2006	3,048,000.00

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

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
50005-01-01	SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
		TOTAL :	\$ 463,000.00

SOM: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE NO. _____

(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
20. Oktober 2005 (20.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/097754 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 231/20,
A01N 43/56

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE
GMBH; Patent- und Lizenzabteilung, Industriepark Höchst,
Gebäude K 607, 65926 Frankfurt a. M. (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002906

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. März 2005 (18.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 016 496.7 3. April 2004 (03.04.2004) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMITT, Monika
[DE/DE]; Glauburgstrasse 85, 60318 Frankfurt a. M.
(DE). VAN ALMSICK, Andreas [DE/DE]; Am Breul
4b, 61184 Karben (DE). WILLMIS, Lothar [DE/DE];
Königsteiner Strasse 50, 65719 Hofheim (DE). AULER,
Thomas [DE/DE]; Bonner Strasse 15, 65812 Bad Soden
a. Ts. (DE). KEHNE, Helmz [DE/DE]; Iltisweg 7a, 65719
Hofheim (DE). HILLS, Marlin [GB/DE]; Am Itzelgrund
5b, 65510 Idstein (DE). FEUCHT, Dieter [DE/DE]; Am
Burggraben 7A, 65760 Eschborn (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NL, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

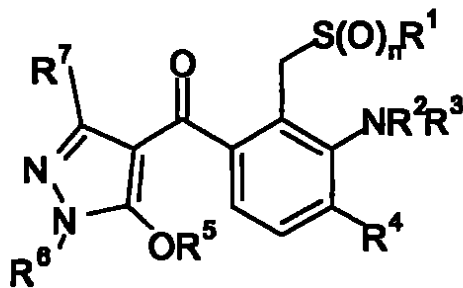
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: HERBICIDAL 3-AMINO-2-THIOMETHYL BENZOYL PYRAZOLES

(54) Bezeichnung: HERBIZID WIRKSAME 3-AMINO-2 THIOMETHYL -BENZOYLPYRAZOLE



(I)

(57) Abstract: Disclosed are 3-amino-2-thiomethyl-benzoyl
pyrazoles of formula (I) and the use thereof as herbicides. In
said general formula (I), R¹ to R⁹ represent different radicals.

(57) Zusammenfassung: Es werden 3-Amino-2-thiome-
thyl-benzoylpyrazole der Formel (I) und ihre Verwendung als
Herbizide beschrieben. In dieser allgemeinen Formel (I) stehen
R¹ bis R⁹ für verschiedene Reste.

WO 2005/097754 A1

Beschreibung

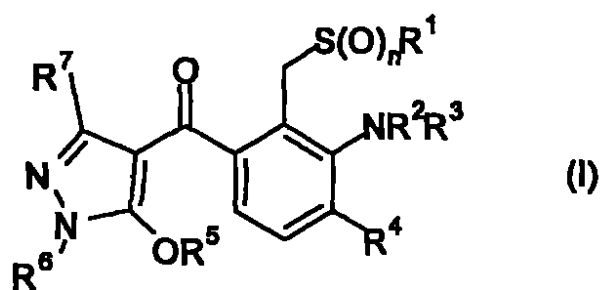
Herbizid wirksame 3-Amino-2-thiomethyl-benzoylpyrazole

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

10 Aus verschiedenen Schriften ist bereits bekannt, daß bestimmte Benzoylderivate herbizide Eigenschaften besitzen. So sind aus US 5,824,802 Benzoylpyrazolone bekannt, die in 3-Position des Phenylrings eine Aminogruppe und in 2-Position verschiedene Reste tragen. Diese Verbindungen zeigen jedoch häufig eine nicht ausreichende herbizide Wirksamkeit oder eine hinreichende Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von weiteren herbizid wirksamen Verbindungen mit – gegenüber den im Stand der Technik offenbarten Verbindungen – verbesserten herbiziden Eigenschaften.

20 Es wurde nun gefunden, daß bestimmte 4-Benzoylpyrazole, die in 3-Position des Phenylrings eine Aminogruppe und in 2-Position eine Thiomethylgruppe tragen, als Herbizide besonders gut geeignet sind. Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze



30

worin die Reste und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R¹ bedeutet C₁-C₈-Alkyl;

R^2 und R^3 bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, durch Reste aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy und C_1 - C_4 -Alkylthio s-fach substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl oder C_2 - C_8 -Alkynyl,

5 oder

NR^2R^3 bilden einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest aus der Gruppe 1-Pyrrolyl, 1-Pyrrolidiny, 1-Piperidiny, 1-Pyrazolyl, 1,2,3-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 1-Tetrazolyl, 1-Pyrazolidiny, 1-Imidazolyl, 2-Isloxazolidiny, 3-Oxazolidiny, 1,2,3-Oxadiazolidin-2-yl, 1,2,3-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-2-yl, 10 1,2,3-Oxadiazolidin-4-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-4-yl, 3-Thiazolidiny, 2,3-Thiadiazolidin-2-yl, 1,2,3-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,2,3-Thiadiazolidin-4-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-4-yl, 1-Morpholiny, 2,3-Dihydropyrol-1-yl, 2,5-Dihydropyrol-1-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-2-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-1-yl, 1,2-Dihydropyridin-1-yl, 1,4-Dihydropyridin-1-yl, 3,4,5,6- 15 Tetrahydropyridin-1-yl, 1-Piperaziny und 1-Tetrahydropyrimidiny, wobei die vorstehend genannten heterocyclischen Reste s-fach durch Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Fluor- C_1 - C_3 -alkyl, Fluor- C_1 - C_3 -alkoxy, Cyano- C_1 - C_4 -alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxymethyl substituiert sind;

20

R^4 bedeutet Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl oder C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl;

25

R^5 bedeutet Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkylcarbonylmethyl, Phenylsulfonyl, durch Halogen s-fach substituiertes C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, durch Methyl oder Halogen einfach substituiertes Phenylsulfonyl, durch Halogen, Nitro oder Methoxy s-fach substituiertes Benzyl, oder durch Halogen, Nitro, Methyl oder Methoxy s-fach substituiertes Benzoylmethyl;

30

R^6 bedeutet C_1 - C_4 -Alkyl;

R^7 Wasserstoff, (C_1 - C_4)-Alkyl oder C_3 - C_8 -Cycloalkyl;

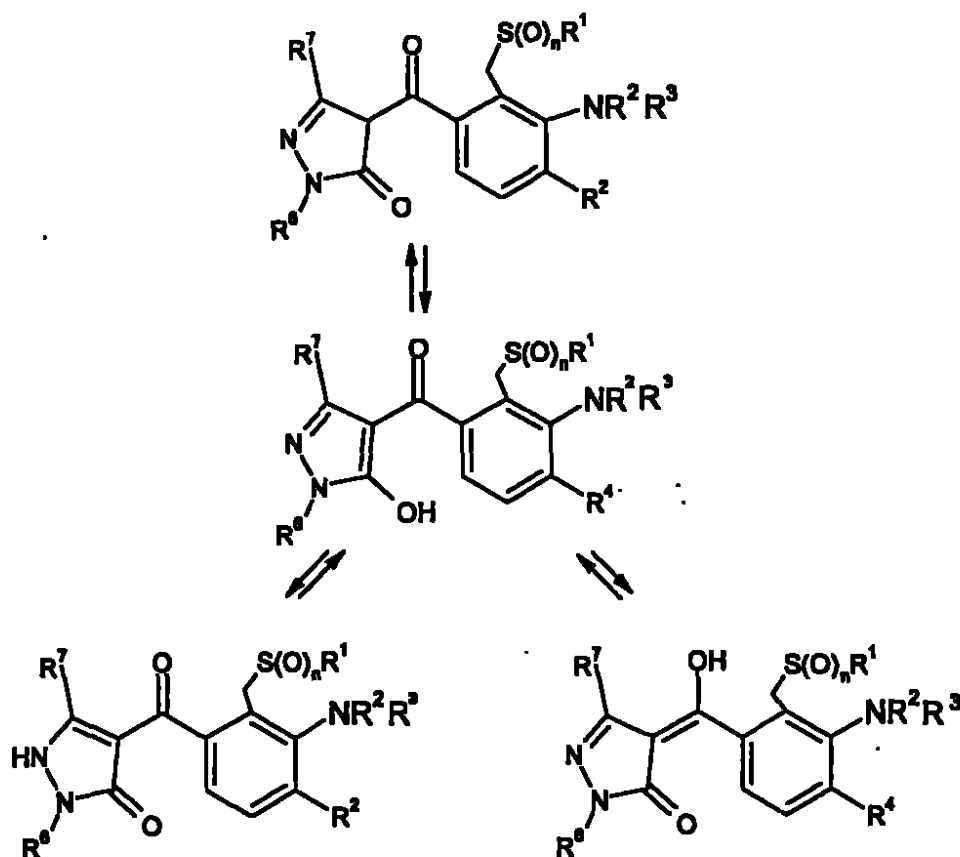
n bedeutet 0, 1 oder 2;

s bedeutet 0, 1, 2 oder 3;

5

t bedeutet 1, 2 oder 3.

Für den Fall, daß R^5 Wasserstoff bedeutet, können die erfindungsgemäßen
 10 Verbindungen der Formel (I) in Abhängigkeit von äußeren Bedingungen, wie
 Lösungsmittel und pH-Wert, in unterschiedlichen tautomeren Strukturen auftreten:



15

Je nach Art der Substituenten enthalten die Verbindungen der Formel (I) ein acides
 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.

- 5 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 i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl.
- 10 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.

Cycloalkyl bedeutet Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

- 15 Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Die Reste Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste können im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Halogenalkyl, -alkenyl und -alkinyl bedeuten durch Halogen,
- 20 vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkinyl, z.B. CF_3 , CHF_2 , CH_2F , CF_3CF_2 , CH_2FCHCl , CCl_3 , CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}=\text{CHCl}$, $\text{CH}=\text{CCl}_2$, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Cl}$; Halogenalkoxy ist z.B. OCF_3 , OCHF_2 , OCH_2F , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$, OCH_2CF_3 und $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; entsprechendes gilt für Halogenalkenyl und andere durch Halogen
- 25 substituierte Reste.

- Ist eine Gruppe mehrfach substituiert, so ist darunter zu verstehen, daß bei der Kombination der verschiedenen Substituenten die allgemeinen Grundsätze des Aufbaus chemischer Verbindungen zu beachten sind, d.h. daß nicht Verbindungen
- 30 gebildet werden, von denen der Fachmann weiß, daß sie chemisch instabil oder nicht möglich sind.

7
9

Die Verbindungen der Formel (I) können je nach Art und Verknüpfung der Substituenten als Stereoisomere vorliegen. Sind beispielsweise ein oder mehrere asymmetrische C-Atome vorhanden, so können Enantiomere und Diastereomere auftreten. Stereoisomere lassen sich aus den bei der Herstellung anfallenden

5 Gemischen nach üblichen Trennmethoden, z.B. 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,
10 jedoch nicht spezifisch definiert sind.

Von näherem Interesse sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

R¹ Methyl bedeutet;

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyclopropyl, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-
15 Alkenyl, C₂-C₈-Alkynyl oder durch einen C₁-C₄-Alkoxy-Rest substituiertes C₁-C₈-Alkyl, bedeuten

oder

NR²R³ bilden einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest aus der Gruppe
1-Pyrrolyl, 1-Pyrrolidiny, 1-Piperidiny, 1-Pyrazoly, 1,2,3-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-
20 yl, 1-Tetrazoly, 1-Pyrazolidiny, 1-Imidazoly, 2-Isioxazolidiny, 3-Oxazolidiny, 1,2,3-Oxadiazolidin-2-yl, 1,2,3-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,2,3-Oxadiazolidin-4-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-4-yl, 3-Thiazolidiny, 2,3-Thiadiazolidin-2-yl, 1,2,3-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,2,3-Thiadiazolidin-4-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-4-yl, 1-
25 Morpholiny, 2,3-Dihydropyrrol-1-yl, 2,5-Dihydropyrrol-1-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-2-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-1-yl, 1,2-Dihydropyridin-1-yl, 1,4-Dihydropyridin-1-yl, 3,4,5,6-Tetrahydropyridin-1-yl, 1-Piperaziny und 1-Tetrahydropyrimidiny, wobei die vorstehend genannten heterocyclischen Reste s-fach durch Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Halogen, Methoxy und Trifluormethyl substituiert sind;
30 n 0 oder 2 bedeutet, und die anderen Substituenten und Indices jeweils die weiter oben genannten Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

R^4 Brom, Chlor, Fluor, Trifluormethyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, und

R^5 Wasserstoff, n-Propylsulfonyl oder Benzoylmethyl bedeutet, und die anderen Substituenten und Indices jeweils die weiter oben genannten Bedeutungen haben.

5

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

R^6 Methyl oder Ethyl;

R^7 Wasserstoff, Methyl oder Cyclopropyl bedeutet, und die anderen Substituenten und Indices jeweils die weiter oben genannten Bedeutungen haben.

10

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Cyclopropyl oder Methoxyethyl bedeuten,

oder

15 NR^2R^3 bilden einen Rest aus der Gruppe 1-Pyrrolyl, 1-Pyrazolyl, 1-Morpholinyll und 1-Piperazinyll, und die anderen Substituenten und Indices jeweils die weiter oben genannten Bedeutungen haben.

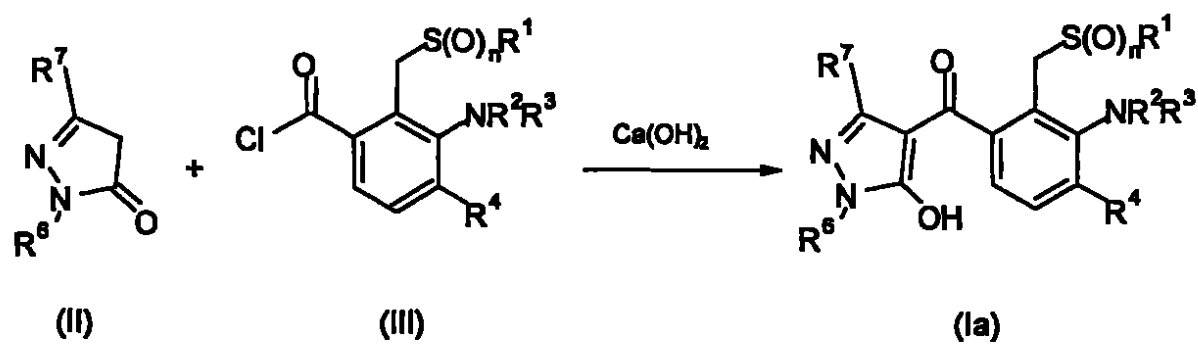
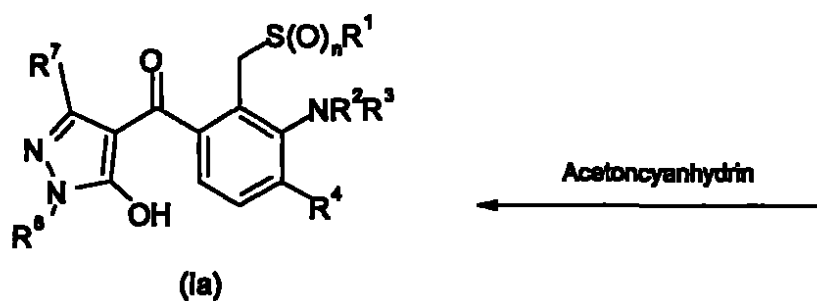
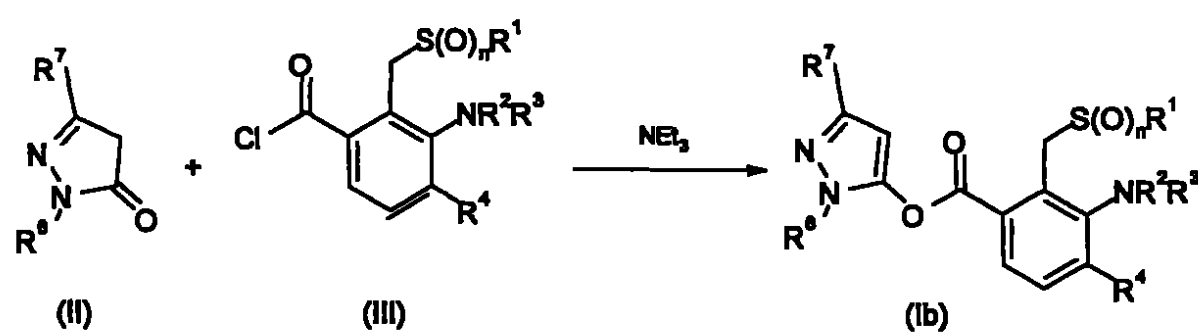
20 In allen nachfolgend genannten Formeln haben die Substituenten und Symbole, sofern nicht anders definiert, dieselbe Bedeutung wie unter Formel (I) beschrieben.

Erfindungsgemäße Verbindungen, in denen R^5 für Wasserstoff steht und $n=0$ ist, können z.B. nach dem in Schema 1 angegebenen und aus DOS 25 13 750 bekannten Verfahren durch basenkatalysierte Umsetzung eines

25 Benzoessäurehalogenids mit einem Pyrazolon oder gemäß dem in Schema 2 angegebenen und beispielsweise aus EP-A 0 186 117 bekannten Verfahren durch basenkatalysierte Umsetzung eines Benzoessäurehalogenids mit einem Pyrazolon und anschließender Umlagerung hergestellt werden.

7

Schema 1

5
Schema 2

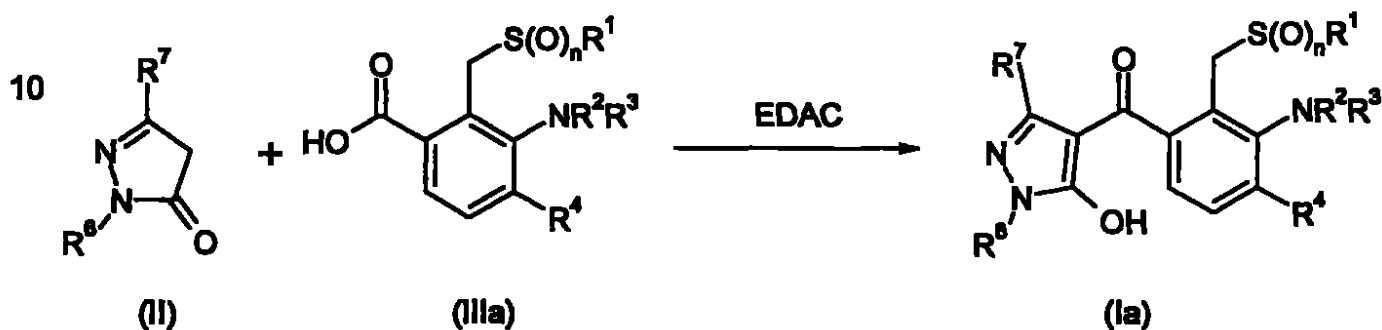
20

25

Alternativ dazu kann die Umsetzung eines Pyrazolons (II) auch direkt mit einer Benzoessäure (IIIa) in Gegenwart eines geeigneter wasserentziehender Mittel, wie DCC oder EDAC(Ib) erfolgen (Schema 2a). Diese Methoden sind z.B. in EP-A 0 369 803 beschrieben.

5

Schema 2a

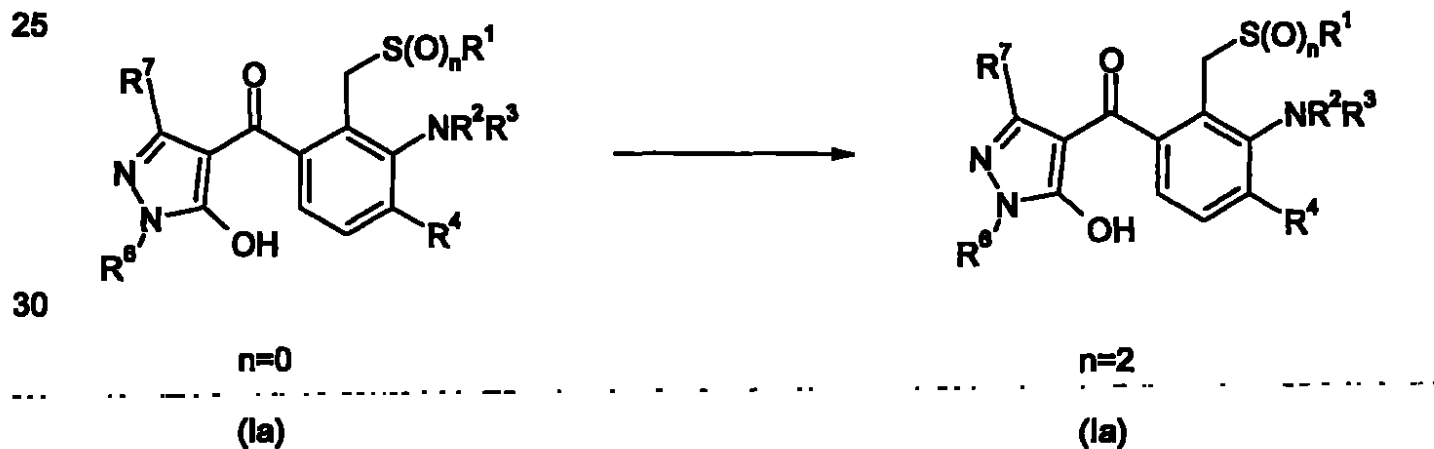


15

Die erfindungsgemäßen Verbindungen (Ib) mit $n=0$ können dann mit geeigneten Oxidationsmitteln wie *m*-Chlorperbenzoesäure nach literaturbekannten Methoden in die erfindungsgemäßen Verbindungen (Ib) mit $n=1$ oder 2 überführt werden (Schema 2b).

20

Schema 2b



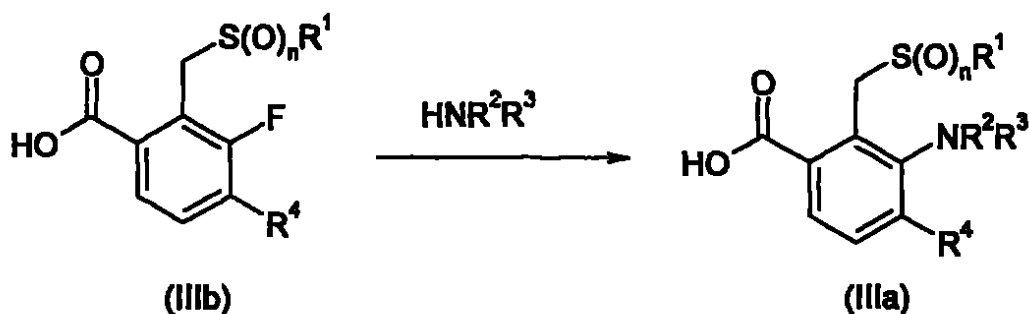
30

Benzoessäurechloride (III) sind aus den Benzoessäuren (IIa) nach literaturbekannten Methoden etwa durch Behandlung mit Oxalylchlorid erhältlich.

5

Die Benzoessäuren (IIa) können z.B. nach dem in Schema 2c angegebenen und aus US 5824802 bekannten Verfahren aus den 3-Fluorbenzoessäuren (IIb) durch Umsetzung mit den entsprechenden Aminen HNR^2R^3 hergestellt werden.

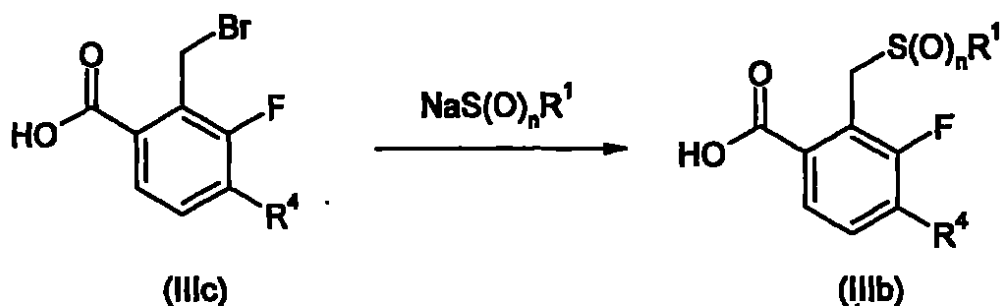
10 Schema 2c



Die 3-Fluorbenzoessäuren (IIb) können z.B. nach dem in Schema 2d angegebenen und allgemein literaturbekannten Verfahren durch Umsetzung der analogen 2-Brommethylbenzoessäuren (IIc) mit $\text{NaS(O)}_n\text{R}^1$ ($n=0$) erhalten werden.

25

30 Schema 2d

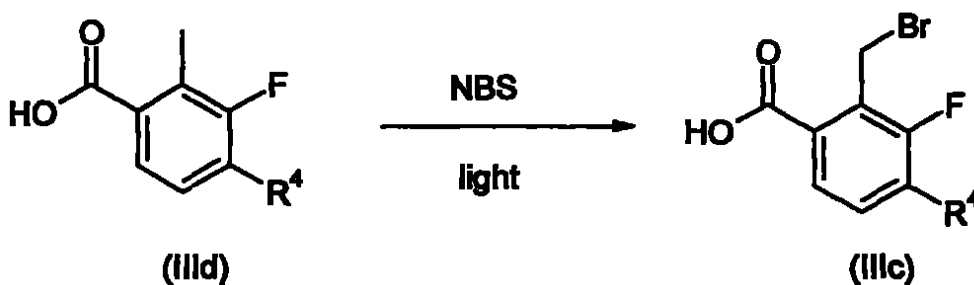


35

n=0

Die 2-Brommethylbenzoesäuren (IIIc) können z.B. nach dem in Schema 2e angegebenen nach allgemein literaturbekannten Verfahren durch Umsetzung der analogen 2-Methylbenzoesäuren (IIId) mit Bromierungsreagenzien wie Brom oder N-Bromsuccinimid in Gegenwart von Licht oder Radikalstartern wie Dibenzoylperoxid erhalten werden.

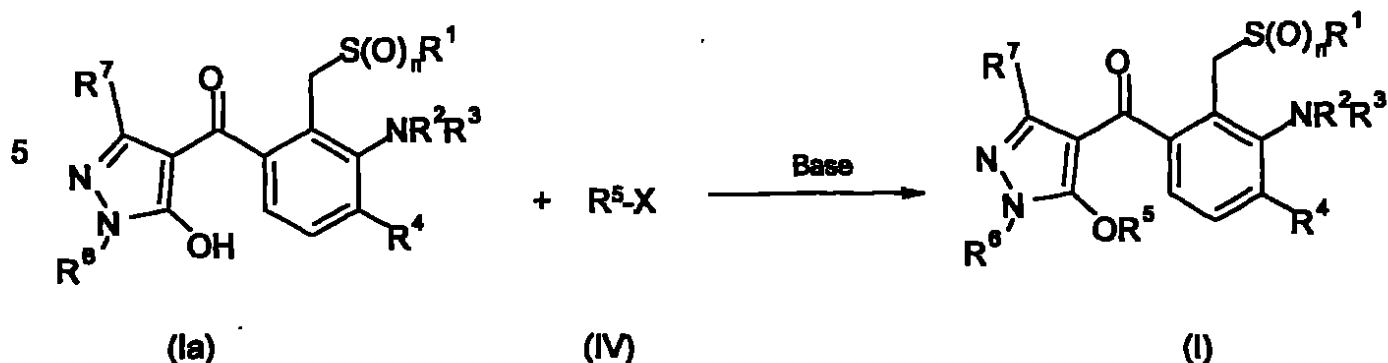
Schema 2e



2-Methylbenzoesäuren (IIId) sind literaturbekannt oder können nach literaturbekannten Methoden hergestellt werden.

Erfindungsgemäße Verbindungen, in denen R^5 eine andere Bedeutung als Wasserstoff hat, werden gemäß Schema 3 zweckmäßigerweise aus den nach Schema 1 oder 2 erhältlichen Verbindungen durch basenkatalysierte Reaktion mit einem geeigneten Acylierungsmittel R^5-X , worin X für eine Abgangsgruppe wie Halogen steht, hergestellt. Solche Methoden sind beispielsweise aus DOS 25 13 750 bekannt.

Schema 3



10 Die in obigen Schemata verwendeten Ausgangsverbindungen sind entweder käuflich oder nach an sich bekannten Methoden herstellbar. So können die Pyrazolone der Formel (II) beispielsweise nach den in EP-A 0 240 001 und J. Prakt. Chem. 315, 382, (1973) beschriebenen Methoden hergestellt werden.

15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyle 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

20 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

25 aus der annuellen Gruppe und auf seiten 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 Kultur-

30 bedingungen 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 Wachstumsstop 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*.

Ogleich 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

11
12

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).

10

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.

15

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.

20

25

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 codierten Sequenzen eines Genprodukts aufweisen, aber nicht vollkommen identisch sind.

30

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

5 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).

10

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.

15

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.

20

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

25

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

30 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 pflanzeigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z.B. durch Auslösen von Desikkation 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.

10

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), Belzmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- 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.; Sisley 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. 1986.

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, Ilnlnsulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalin-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 z.B. verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylary/polyglykoether, Fettalkoholpolyglykoether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z.B. Sorbitanfettsäure-ester 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.

5

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.

10

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.

15

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.

20

25

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.

30

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.

14
15

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 81-96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

5

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 Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten

10 kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen 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
15 wasserdispergierbaren 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 dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

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

25 Auf der Basis dieser Formulierungen 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 Fertigformulierung oder als Tankmix.

30 Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in Mischungsformulierungen 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

- 5 "common name" nach der International Organization for Standardization (ISO) oder mit dem chemischen Namen, ggf. zusammen mit einer üblichen Codenummer bezeichnet):

acetochlor; acifluorfen; acifluorfen; AKH 7088, d.h. $\text{[1-[5-[2-Chloro-4-(trifluoromethyl)-phenoxy]-2-nitrophenyl]-2-methoxyethylidene]-amino]-oxy]-essigsäure}$ und -
 10 essigsäuremethylester; alachlor; alloxymid; ametryn; amidosulfuron; amitrol; AMS, d.h. Ammoniumsulfamat; anilofos; asulam; atrazin; azimsulfuron (DPX-A8947); aziprotryn; barban; BAS 516 H, d.h. 5-Fluor-2-phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on; benazolin; benfluralin; benfuresate; bensulfuron-methyl; bensulide; bentazone; benzofenap; benzofluor; benzoylprop-ethyl; benzthiazuron; bialaphos; bifenox;
 15 bromacil; bromobutide; bromofenoxim; bromoxynil; bromuron; buminafos; busoxinone; butachlor; butamifos; butenachlor; buthiazole; 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; chlormethoxyfen; chloramben; chlorazifop-butyl, chlormesulon (ICI-A0051);
 20 chlorbromuron; chlorbufam; chlorfenac; chlorflurecol-methyl; chloridazon; chlorimuron ethyl; chlormitofen; chlorotoluron; chloroxuron; chlorpropham; chlorsulfuron; chlorthal-dimethyl; chlorthiamid; cinmethylin; cinosulfuron; clethodim; clodinafop und dessen Esterderivate (z.B. clodinafop-propargyl); clomazone; clomeprop; cloproxydim; clopyralid; cumyluron (JC 940); cyanazine; cycloate;
 25 cyclosulfamuron (AC 104); cycloxydim; cycluron; cyhalofop und dessen Esterderivate (z.B. Butylester, DEH-112); cyperquat; cyprazine; cyprazole; daimuron; 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
 30 (SAN-582H); dimethazone, clomazon; dimethipin; dimetrasulfuron, dinitramine; dinoseb; dinoterb; diphenamid; dipropetryn; diquat; dithiopyr; diuron; DNOC;
 eglinazine-ethyl; EL 77, d.h. 5-Cyano-1-(1,1-dimethylethyl)-N-methyl-1H-pyrazole-4-

15
16

- 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); etobenzanid (HW 52); fenoprop;
- 5 fenoxan, fenoxaprop und fenoxaprop-P sowie deren Ester, z.B. fenoxaprop-P-ethyl und fenoxaprop-ethyl; fenoxydim; 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;
- 10 fluoroglycofen-ethyl; flupropacil (UBIC-4243); fluridone; flurochloridone; fluroxypyr; 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;
- 15 imazethamethapyr; imazethapyr; imazosulfuron; isocarbamid; isopropalin; isoproturon; isouron; isoxaben; isoxapyrifop; karbutilate; lactofen; lenacil; linuron; MCPA; MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidid; mesotrione; metamitron; metazachlor; metham; methabenzthiazuron; methazole; methoxyphenone; methylidymron; metabenzuron, methobenzuron; metobromuron; metolachlor;
- 20 metosulam (XRD 511); metoxuron; metribuzin; metsulfuron-methyl; MH; mollinate; 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-
- 25 benzyloxypyrazol; neburon; nicosulfuron; nipyracllophen; nitrallin; nitrofen; nitrofluorfen; norflurazon; orbencarb; oryzalin; oxadiargyl (RP-020630); oxadiazon; oxyfluorfen; paraquat; pebulate; pendimethalin; perfluidone; phenisopham; phenmedipham; picloram; piperophos; piributicarb; pirifenop-butyl; pretilachlor; primisulfuron-methyl; procyazine; prodiamine; profluralin; proglinazine-ethyl;
- 30 prometon; prometryn; propachlor; propanil; propaquizafop und dessen Ester; propazine; propham; propisochlor; propyzamide; prosulfalin; prosulfocarb; prosulfuron (CGA-152005); prynachlor; pyrazolate; pyrazon; pyrazosulfuron-ethyl;

- pyrazoxyfen; pyridate; pyriithiobac (KIH-2031); pyroxofop und dessen Ester (z.B. Propargylester); quinclorac; quinmerac; quinoxop und dessen Esterderivate, quizalofop und quizalofop-P und deren Esterderivate z.B. quizalofop-ethyl; quizalofop-P-tefuryl und -ethyl; renriduron; rimsulfuron (DPX-E 9636); S 275, d.h.
- 5 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; suclotrione; sulfentrazon (FMC-97285, F-6285); sulfazuron; sulfometuron-methyl; sulfosate (ICI-A0224); TCA; tebutam (GCP-5544); tebutiuron;
- 0 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; thenylchlor (NSK-850); thiazafluron; thiazopyr (Mon-13200); thidiazimin (SN-24085); thiobencarb; thifensulfuron-methyl; tiocarbazil; talkoxydim; tri-allate; triasulfuron; triazofenamide; tribenuron-methyl; triclopyr; tridiphane; trietazine; trifluralin;
- 15 triflusulfuron und Ester (z.B. Methylester, DPX-66037); trimeturon; tsitodef; vernolate; WL 110547, d.h. 5-Phenoxy-1-[3-(trifluormethyl)-phenyl]-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-9201; ET-751; KIH-6127 und KIH-2023.
- 20
- Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen in üblicher Weise verdünnt z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispersierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate sowie versprühbare Lösungen werden
- 25 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
- 30 jedoch zwischen 0,005 und 750 g/ha.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

A. Chemische Beispiele

Die Herstellung von 5-Hydroxypyrazolen erfolgte gemäß EP-A 0 240 001.

5

1. Herstellung von 4-(4-Methylsulfonyl-3-(2-methoxyethylamino)-2-methylthiomethyl-benzoyl)-5-hydroxy-1,3-dimethyl-pyrazol

Schritt 1: Herstellung von 4-Methylsulfonyl-3-fluor-2-brommethyl-benzoessäuremethylester

- 10 30.75 g (0.12 mol) 2-Methyl-3-fluor-4-methylsulfonyl-benzoessäuremethylester wurden in 600ml CCl₄ vorgelegt. Es wurden 35.5g (0.2 mol) N-Bromsuccinimid und 0.86g (0.002mol) Benzoylperoxid gemischt. Ein Drittel der Menge wird bei RT zugegeben. Dann wird der Ansatz auf Rückfluß erwärmt und dabei „bestrahlt“.
- 15 Innerhalb von einer Stunde gibt man das restliche NBS/Benzoylperoxid-Gemisch portionsweise zu und rührt anschließend noch für 2h unter Rückfluß. Man läßt den Ansatz abkühlen und wäscht mit einer 10%igen Natriumhydrogen-sulfitlösung, trocknet über MgSO₄ und engt die organische Phase vollständig ein.

Ausbeute: 40.1g (98% der Theorie)

¹H-NMR: δ[CDCl₃] 3.3 (s,3H), 4.05(s,3H), 5.0(s,2H), 7.9(d,1H) 8.0(d,1H)

20

Schritt 2: Herstellung von 4-Methylsulfonyl-3-fluor-2-methyl-thiomethyl-benzoessäuremethylester

- 25 44.6 g (0.14 mol) 4-Methylsulfonyl-3-fluor-2-brommethyl-benzoessäuremethylester wurden in THF gelöst. Es wurden 10.58 g (0.15 mol) Natriumthiomethylat bei RT zugegeben und anschließend für 5h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde auf Eiswasser gegeben und mit EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und vollständig eingeeengt.

Ausbeute: 36.12g (90% der Theorie)

¹H-NMR: δ[CDCl₃] 2.05 (s,3H), 3.25 (s,3H), 3.95 (s,3H), 4.2 (s,2H) 8.85 (d,1H), 8.95 (d,1H)

30

Schritt 3: 4-Methylsulfonyl-3-fluor-2-methylthiomethylbenzoesäure

20 g (0.07 mol) 4-Methylsulfonyl-3-fluor-2-methylthiomethylbenzoesäuremethylester wurden in 400 ml Methanol gelöst und mit 10.95 g (0.27 mol) einer 2 N-NaOH-Lösung versetzt. Man rührte 4h bei RT. Das Methanol wurde entfernt. Der

5 Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und mit 2N HCl angesäuert.

Anschließend wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und vollständig eingeeengt.

Ausbeute: 18.3 g (96% der Theorie)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta[\text{CDCl}_3]$ 2.1 (s,3H), 3.25 (s,3H), 4.2 s,2H), 7.95 (d,1H) 8.0 (d,1H)

10

Schritt 4: 4-Methylsulfonyl-3-(2-methoxyethylamino)-2-methylthiomethylbenzoesäure

2 g (7.2 mmol) 4-Methylsulfonyl-3-fluor-2-methylthiomethylbenzoesäure wurden in 20 g (0.266 mol) einer 60%igen 2-Methoxyethylaminilösung in Wasser für vier Tage

15 refluxiert. Die kalte Lösung wurde mit konz. HCl auf pH 1 angesäuert und mit EE extrahiert. Die organische Lösung wurde mit MgSO_4 getrocknet und vollständig eingeeengt. Man erhält ein braunes Öl.

Ausbeute 2.31 g (96% der Theorie)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta[\text{CDCl}_3]$ 2.1 (s,3H), 3.25 (s,3H), 3.4 (s,3H), 3.3 (t,2H), 3.6 (t,2H),

20 4.2 (s,2H), 7.8 (d,1H), 7.9 (d,1H)

Schritt 5: 1,3-Dimethyl-5-pyrazolyl-(4-methylsulfonyl-3-(2-methoxyethylamino)-2-methylthiomethyl)benzoat (Variante 1)

1.55 g (4.7 mmol) 4-Methylsulfonyl-3-(2-methoxyethylamino)-2-methylthiomethylbenzoesäure wurden mit 0.55 g (4.9mmol) 1,3-Dimethyl-5-pyrazolon in 50 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. Nach der Zugabe von einer Spatelspitze DMAP und 0.94 g (4.9 mmol) N-(3-Dimethylaminopropyl)-N-ethylcarbodiimid Hydrochlorid wurde der Ansatz 4h bei

25 RT gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde mit CH_2Cl_2 verdünnt, mit 1N HCl, Wasser und NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit MgSO_4 wurde

30 die organische Phase vollständig eingeeengt. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt.

Ausbeute: 0.6 g (28% der Theorie)

19

¹H-NMR: δ[CDCl₃] 2.0 (s,3H), 2.3 (s,3H), 3.15 (s,3H), 3.45 (s,3H), 3.5 (t,2H), 3.6 (t,2H), 3.75 (s,3H), 4.2 (s,2H), 6.1(s, 1H), 7.6 (d,1H), 7.95 (d,1H)

Schritt 5: 1,3-Dimethyl-5-pyrazolyl-(4-methylsulfonyl-3-(2-methoxyethylamino)-2-methylthiomethyl)benzoat (Variante 2)

1.55 g (4.7 mmol) 4-Methylsulfonyl-3-(2-methoxyethylamino)-2-methylthiomethylbenzoesäure wurden in 90 ml CH₂Cl₂ gelöst. Ein Tropfen DMF und 0,63 g (5 mmol) Oxalylchlorid wurden hinzugefügt und 4h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde vollständig eingeeengt, erneut in 90 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 0.55 g (4.9mmol) 1,3-Dimethyl-5-pyrazolon und 0,5 g (5 mmol) NEt₃ versetzt. Der Ansatz wurde 4h bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde mit CH₂Cl₂ verdünnt, mit 1N HCl, Wasser und NaHCO₃-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit MgSO₄ wurde die organische Phase vollständig eingeeengt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 0.5 g (23% der Theorie)

¹H-NMR: [CDCl₃] 2.0 (s,3H), 2.3 (s,3H), 3.15 (s,3H), 3.45 (s,3H), 3.5 (t,2H), 3.6 (t,2H), 3.75 (s,3H), 4.2 (s,2H), 6.1(s, 1H), 7.6 (d,1H), 7.95 (d,1H)

Schritt 6: 4-(4-Methylsulfonyl-3-(2-methoxyethylamino)-2-methylthiomethylbenzoyl)-5-hydroxy-1,3-dimethyl-pyrazol

0.2 g (0.5mmol) 1,3-Dimethyl-5-pyrazolyl-(4-methylsulfonyl-3-(2-methoxyethylamino)-2-methylthiomethyl)benzoat wurden in 20 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von 2 Tropfen Acetoncyanhydrin sowie 0.11 ml (0.8 mmol) NEt₃ wurde 2h bei RT gerührt. Anschließend wurden 0.01 g (0.2 mmol) KCN zugegeben und noch einmal 2h gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit 1N HCl auf pH1 angesäuert und anschließend mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach dem Trocknen mit MgSO₄ wurde die organische Phase vollständig eingeeengt. Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels präparativer HPLC.

Ausbeute: 0.07 g (35% der Theorie)

¹H-NMR: δ[CDCl₃] 1.8 (s,3H), 2.05 (s,3H), 3.25 (s,3H), 3.4 (s,3H), 3.55 (t,2H), 3.6 (t,2H), 3.65 (s,3H), 3.85 (s,2H), 7.0(d, 1H), 7.95 (d,1H)

2. Herstellung von 4-(4-Methylsulfonyl-3-(2-methoxyethylamino)-1-(methylsulfonylmethyl)-benzoyl-5-hydroxy-1-ethyl-pyrazol

5

Schritt 1: 1-Ethyl-5-pyrazolyl-(4-methylsulfonyl-3(2-methoxy-ethylamino)-2-methylthiomethyl)benzoat

3.11 g (9.3 mmol) 4-Methylsulfonyl-3-(2-methoxy-ethylamino)-2-methylthiomethylbenzoesäure wurden mit 1.1 g (9.8 mmol) 1-Ethyl-5-pyrazolon in
10 100 ml CH₂Cl₂ vorgelegt. Nach der Zugabe von einer Spatelspitze DMAP und 1.88 g (9.8 mmol) N-(3-Dimethylaminopropyl)-N-ethylcarbodiimid Hydrochlorid wurde der Ansatz 4h bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde mit CH₂Cl₂ verdünnt, mit 1N HCl, Wasser und NaHCO₃-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit MgSO₄ wurde die organische Phase vollständig eingeeengt. Das Produkt wurde mittels
15 Säulenchromatographie gereinigt.

Ausbeute: 2.31 g (58% der Theorie)

¹H-NMR: δ[CDCl₃] 1.4 (t,3H), 2.05 (s,3H), 3.25 (s,3H), 3.4 (s,3H), 3.45 (t,2H), 3.6 (t,2H), 4.1 (q,2H), 4.2 (s,2H), 6.25(s, 1H), 7.5 (s,1H), 7.6 (d,1H), 7.95 (d,1H)

20 Schritt 2: 1-Ethyl-5-pyrazolyl-(4-methylsulfonyl-3(2-methoxyethylamino)2-(methylsulfonylmethyl)benzoat

1.5 g (3.5 mmol) 1-Ethyl-5-pyrazol-(4-methylsulfonyl-3(2-methoxyethylamino)2-(methylthiomethyl)benzoat wurden in 100 ml CH₂Cl₂ auf 0° C gekühlt und portionsweise 2.16 g (8.8 mmol) m-Chlorperbenzoesäure zugegeben. Man ließ auf
25 RT kommen und rührte 4h bei dieser Temperatur. Dann wurde mit 100 ml CH₂Cl₂ verdünnt, mit NaHCO₃-lösung, Na₂S₂O₃-Lösung und dann noch einmal mit NaHCO₃-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet und vollständig eingeeengt.

Ausbeute: 1.33g (82% der Theorie)

30 ¹H-NMR: δ[CDCl₃] 1.4 (t,3H), 2.9 (s,3H), 3.35 (s,3H), 3.45 (t,2H), 3.5 (s,3H), 3.6 (t,2H), 4.1 (q,2H), 6.2 (s, 1H), 7.5 (s,1H), 7.95 (d,1H), 8.2 (d,1H).

Schritt 3: 4-(4-Methylsulfonyl-3-(2-methoxyethylamino)-1-(methylsulfonylmethyl)-benzoyl-5-hydroxy-1-ethyl-pyrazol

0.3 g (0.7 mmol) 1-Ethyl-5-pyrazolyl-(4-methylsulfonyl-3(2-methoxyethylamino)2-(methylsulfonylmethyl)benzoat wurden in 20 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von 2 Tropfen Acetoncyanhydrin sowie 0.12 ml (1.1 mmol) NEt_3 wurde der Ansatz für 2h bei RT gerührt. Anschließend wurden 0,02 g (0.3 mmol) KCN zugegeben und noch einmal für 2h gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit 1N HCl auf pH1 angesäuert und anschließend mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach dem Trocknen mit MgSO_4 wurde die organische Phase vollständig eingeeengt. Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels präparativer HPLC.

Ausbeute: 0.1 g (33% der Theorie)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta[\text{CDCl}_3]$ 1.4 (t,3H), 2.9 (s,3H), 3.35 (s,3H), 3.4 (s,3H), 3.4 (t,2H), 3.6 (t,2H), 4.1 (q,2H), 5.0 (s,2H), 7.45 (s,1H), 7.5 (d,1H), 8.15 (d,1H)

Die in nachfolgender Tabelle aufgeführten Beispiele wurden analog oben genannten Methoden hergestellt beziehungsweise sind analog oben genannten Methoden erhältlich.

20

Die hier verwendeten Abkürzungen bedeuten:

Bn = Benzyl

Bu = n-Butyl

Bz = Benzoyl

c-Pr = cyclo-Propyl

Et = Ethyl

Me = Methyl

Ph = Phenyl

Pr = n-Propyl

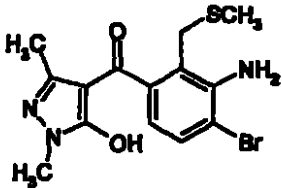
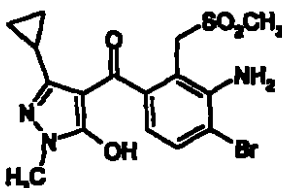
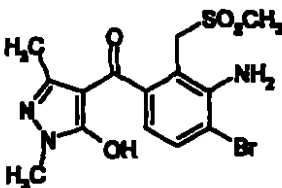
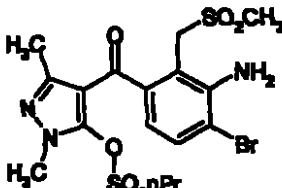
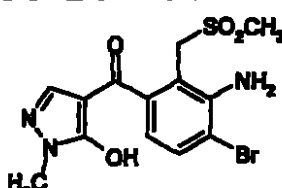
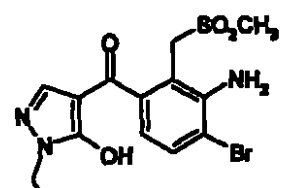
EE = Ethylacetat

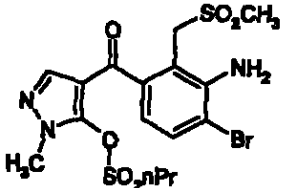
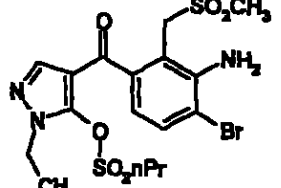
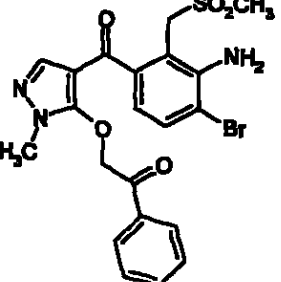
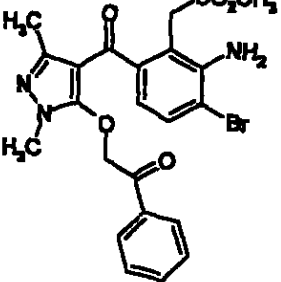
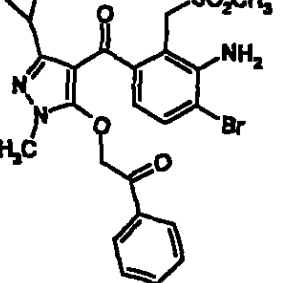
Fp. = Festpunkt

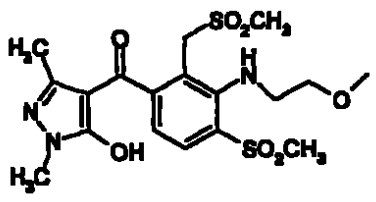
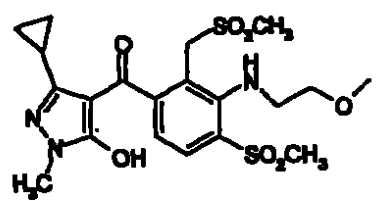
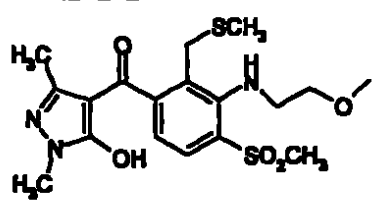
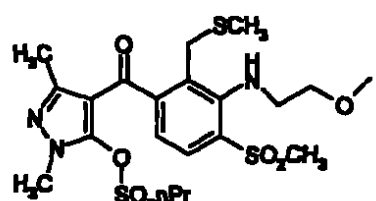
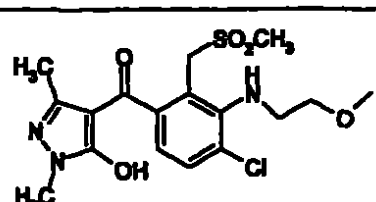
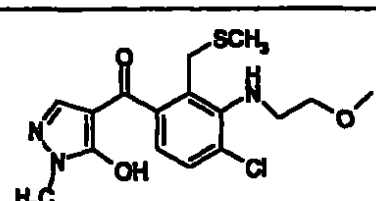
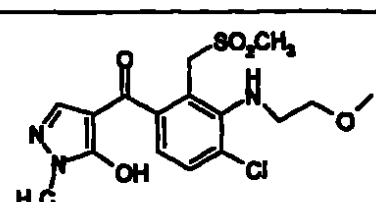
RT = Raumtemperatur

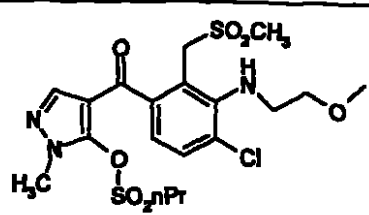
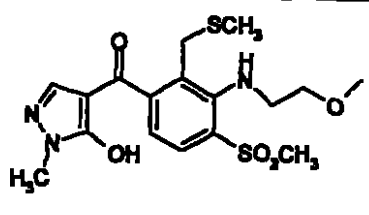
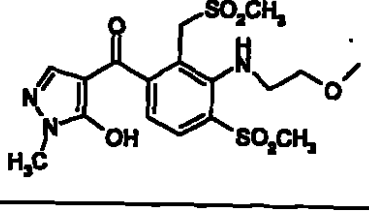
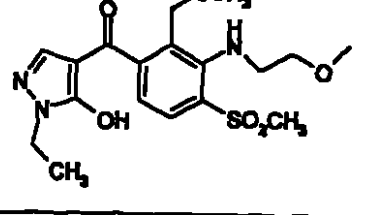
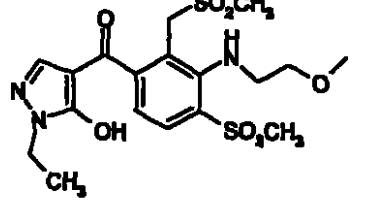
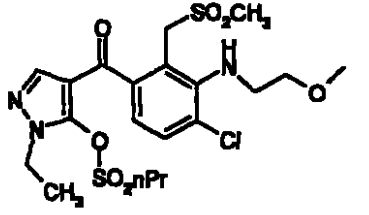
25

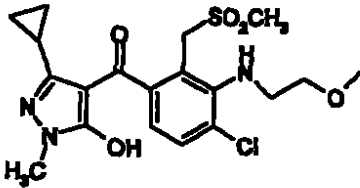
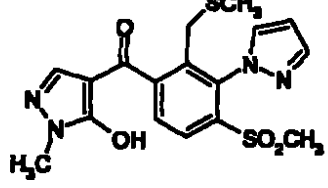
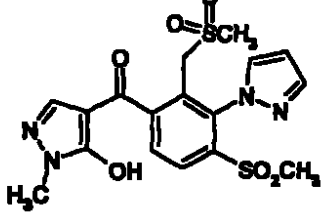
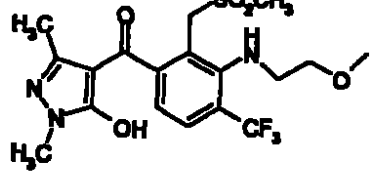
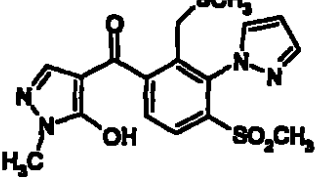
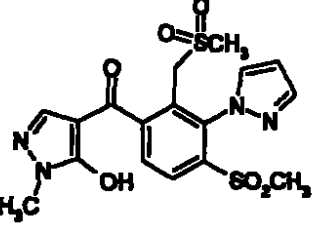
Tabelle 1:

Nr.	Struktur	Physikal. Daten*
1		¹ H-NMR: δ[CDCl ₃] 1.78 (s,3H), 2.02 (s,3H), 3.6 (s,3H), 3.75 (s,2H), 4.85 (s,2H), 6.58(d, 1H), 7.45 (d,1H)
2		¹ H-NMR: δ[CDCl ₃] 0.65 (m,2H), 0.85 (m,2H), 1.05 (mt,1H), 2.99 (s,3H), 4.59 (s,2H), 5.15 (s,2H), 6.85(d, 1H), 7.55 (d,1H)
3		¹ H-NMR: δ[CDCl ₃] 1.8 (s,3H), 2.99 (s,3H), 3.61 (s,3H), 4.55 (s,2H), 5.15 (s,2H), 6.7(d, 1H), 7.58 (d,1H)
4		¹ H-NMR: δ[CDCl ₃] 1.05 (t,3H), 1.8 (m,2H), 2.2 (s,3H), 3.02 (t,2H), 3.05 (s,3H), 3.79 (s,3H), 4.6 (s,2H), 5.2 (s,2H), 6.75(d, 1H), 7.55 (d,1H)
5		
6		¹ H-NMR: δ[CDCl ₃] 1.45 (t,3H), 3.0 (s,3H), 4.05 (q,2H), 4.7 (s,2H), 6.98 (d,2H), 7.62 (d, 1H)

Nr.	Struktur	Physikal. Daten*
7		
8		
9		
10		
11		

Nr.	Struktur	Physikal. Daten*
12		¹ H-NMR: δ[CDCl ₃] 1.85 (s,3H), 2.92 (s,3H), 3.39 (s,3H), 3.42 (s,3H), 3.42 (7,2H), 3.59 (t,2H), 3.62 (s,3H), 4.85 (s,2H), 7.3 (d, 1H), 8.15 (d,1H)
13		¹ H-NMR: δ[CDCl ₃] 0.6 (m,2H), 0.85 (m,2H), 1.15 (mt,1H), 2.9 (s,3H), 3.4 (s,3H), 3.42 (t,2H), 3.42 (s,3H), 3.58 (t,2H), 3.6 (s,3H), 4.9 (s,2H), 5.2 (s,1H), 7.45 (d,1H), 8.15 (d,1H)
14		¹ H-NMR: δ[CDCl ₃] 1.8 (s,3H), 2.05 (s,3H), 3.25 (s,3H), 3.4 (s,3H), 3.55 (t,2H), 3.6 (t,2H), 3.65 (s,3H), 3.85 (s,2H), 7.0(d, 1H), 7.95 (d,1H)
15		
16		
17		
18		

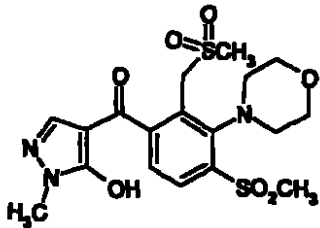
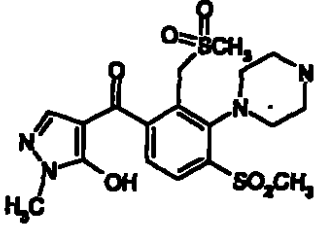
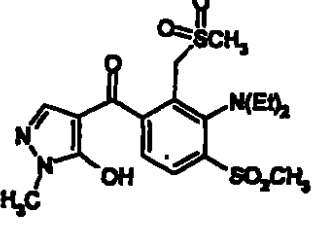
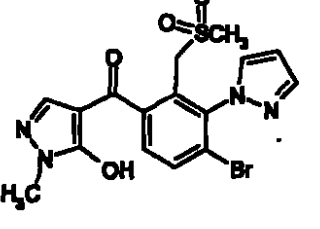
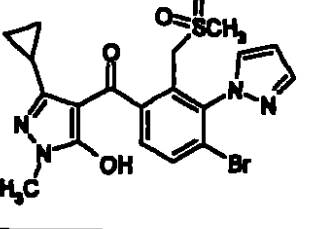
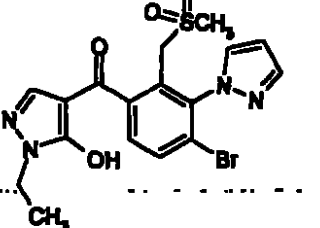
Nr.	Struktur	Physikal. Daten*
19		
20		¹ H-NMR: δ[CDCl ₃] 2.18 (s, 3H), 3.26 (s, 3H), 3.4 (s, 3H), 3.5 (t, 2H), 3.6 (t, 2H), 3.72 (s, 3H), 4.0 (s, 2H), 7.2 (d, 1H), 7.4 (s, 1H), 7.96 (d, 1H)
21		
22		
23		¹ H-NMR: δ[CDCl ₃] 1.4 (t, 3H), 2.9 (s, 3H), 3.35 (s, 3H), 3.4 (s, 3H), 3.4 (t, 2H), 3.6 (t, 2H), 4.1 (q, 2H), 5.0 (s, 2H), 7.45 (s, 1H), 7.5 (d, 1H), 8.15 (d, 1H)
24		

Nr.	Struktur	Physikal. Daten*
25		
26		
27		
28		
29		
30		

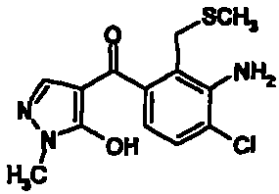
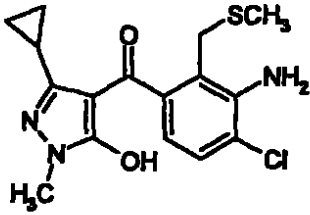
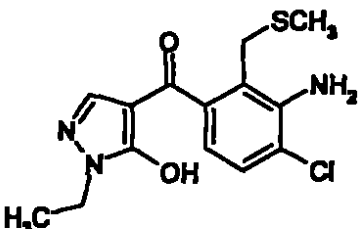
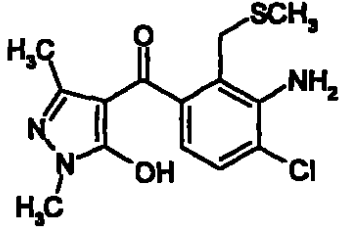
2d
22

33

Nr.	Struktur	Physikal. Daten*
31		
32		
33		
34		
35		
36		

Nr.	Struktur	Physikal. Daten*
37		
38		
39		
40		
41		
42		

22
73

Nr.	Struktur	Physikal. Daten*
43		¹ H-NMR: δ[CDCl ₃] 2.0 (s,3H), 3.7 (s,3H), 3.9 (s,2H), 4.4 (s,2H), 6.9 (d, 1H), 7.3 (d,1H), 7.4 (s,1H)
44		¹ H-NMR: δ[CDCl ₃] 0.6 (m,2H), 0.8 (m,2H), 1.1 (m,1H), 2.0 (s,3H), 3.6 (s,3H), 3.8 (s,2H), 4.9 (s,2H), 6.8 (d, 1H), 7.3 (d,1H)
45		¹ H-NMR: δ[CDCl ₃] 1.5 (t,3H), 2.0 (s,3H), 3.9 (s,2H), 4.1 (q,2H), 4.8 (s,2H), 6.9 (d, 1H), 7.3 (d,1H), 7.4 (s,1H)
46		¹ H-NMR: δ[CDCl ₃] 1.8 (s,3H), 2.0 (s,3H), 3.6 (s,3H), 3.7 (s,2H), 4.8 (s,2H), 6.6 (d, 1H), 7.3 (d,1H)

B. Formulierungsbeispiele

5

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 Schlagmühle zerkleinert.

10

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 Dispergiemittel mischt und in einer Stößmühle 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. Wasserdispergierbares Granulat

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

10	"	ligninsulfonsaures 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 dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man

25 Gew.-Teile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I),

25
24

37

5	"	2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,
2	"	oleoylmethyltaurinsaures Natrium,
1	"	Polyvinylalkohol,
17	"	Calciumcarbonat und
5	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.

10

C. Biologische Beispiele

1. Unkrautwirkung im Voraufbau

Samen von mono- und dikotylen Unkrautpflanzen werden in Papptöpfen in sandiger
15 Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von benetzbaren Pulvern
oder Emulsionskonzentraten formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen werden
dann als wäßrige Suspension bzw. Emulsion mit einer Wasseraufwandmenge von
umgerechnet 600 bis 800 l/ha in in verschiedenen Dosierungen auf die Oberfläche
20 der Abdeckerde appliziert. Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus
aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Unkräuter gehalten. Die
optische Bonitur der Pflanzen- bzw. Auflaufschäden erfolgt nach dem Auflaufen der
Versuchspflanzen nach einer Versuchszeit von 3 bis 4 Wochen im Vergleich zu
unbehandelten Kontrollen. Dabei weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine
25 hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger
mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. So zeigen beispielsweise die
erfindungsgemäße Verbindungen der Nr. 2 und 3 bei einer Dosierung von 320 g/ha
eine mindestens 90%-ige Wirkung gegen die Schadpflanzen *Stellaria media*,
Amaranthus retroflexus, *Chenopodium album*, *Veronica persica* und *Abutilon*
theophrasti auf.

30

2. Herbizide Wirkung gegen Schadpflanzen im Nachauflauf

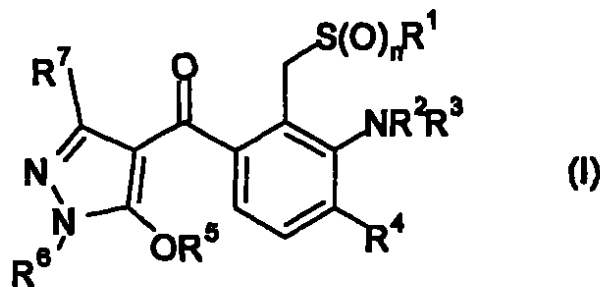
Samen von mono- und dikotylen Schadpflanzen werden in Papptöpfen in sandigem Lehm Boden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Zwei bis drei Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Dreiblattstudium behandelt. Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen werden mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha in verschiedenen Dosierungen auf die Oberfläche der grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach 3 bis 4 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Verbindungen bonitiert. Dabei weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. So zeigt beispielsweise die erfindungsgemäße Verbindung der Nr. 4 bei einer Dosierung von 320 g/ha eine mindestens 90%-ige Wirkung gegen die Schadpflanzen *Setaria viridis*, *Echinochloa crus galli*, *Sinapis arvensis*, *Stellaria media*, *Amaranthus retroflexus*, *Chenopodium album* und *Fallopia convolvulus* auf.

3. 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) erfolgt dann wie oben unter Punkt 2 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. So zeigt beispielsweise die erfindungsgemäße Verbindung der Nr. 6 bei einer Dosierung von 100 g/ha eine mindestens 95%-ige Wirkung gegen die Schadpflanzen *Echinochloa crus galli*, *Sagittaria pygmaea*, *Cyperus serotinus* und *Scirpus juncoides* auf, wobei gleichzeitig keine Schädigung der Kulturpflanze Reis verursacht wird.

Patentansprüche:

1. Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze,



worin

- 15 R^1 bedeutet C_1 - C_6 -Alkyl;

R^2 und R^3 bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, durch Reste aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy und C_1 - C_4 -Alkylthio s-fach substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl oder C_2 - C_6 -Alkynyl,

- 20 oder

NR^2R^3 bilden einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest aus der Gruppe 1-Pyrrolyl, 1-Pyrrolidiny, 1-Piperidiny, 1-Pyrazoly, 1,2,3-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 1-Tetrazoly, 1-Pyrazolidiny, 1-Imidazoly, 2-Isoxazolidiny, 3-Oxazolidiny, 1,2,3-Oxadiazolidin-2-yl, 1,2,3-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,2,3-Oxadiazolidin-4-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-4-yl, 3-Thiazolidiny, 2,3-Thiadiazolidin-2-yl, 1,2,3-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,2,3-Thiadiazolidin-4-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-4-yl, 1-Morpholiny, 2,3-Dihydropyrol-1-yl, 2,5-Dihydropyrol-1-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-2-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-1-yl, 1,2-Dihydropyridin-1-yl, 1,4-Dihydropyridin-1-yl, 3,4,5,6-Tetrahydropyridin-1-yl, 1-Piperaziny und 1-Tetrahydropyrimidiny, wobei die vorstehend genannten heterocyclischen Reste s-fach durch Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl,

25

30

Fluor-C₁-C₃-alkyl, Fluor-C₁-C₃-alkoxy, Cyano-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₅-Alkoxyethyl substituiert sind;

5 R⁴ bedeutet Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl;

R⁵ bedeutet Wasserstoff, C₁-C₆-Alkylcarbonylmethyl, Phenylsulfonyl,
durch Halogen s-fach substituiertes C₁-C₄-Alkylsulfonyl,
durch Methyl oder Halogen einfach substituiertes Phenylsulfonyl,
10 durch Halogen, Nitro oder Methoxy s-fach substituiertes Benzyl,
oder durch Halogen, Nitro, Methyl oder Methoxy s-fach substituiertes Benzoylmethyl;

R⁶ bedeutet C₁-C₄-Alkyl;

15 R⁷ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl;

n bedeutet 0, 1 oder 2;

s bedeutet 0, 1, 2 oder 3;

20

t bedeutet 1, 2 oder 3.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin

25 R¹ Methyl bedeutet;

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyclopropyl, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl oder durch einen C₁-C₄-Alkoxy-Rest substituiertes C₁-C₆-Alkyl,
bedeuten

oder

30 NR²R³ bilden einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest aus der Gruppe
1-Pyrrolyl, 1-Pyrrolidinyll, 1-Piperidinyll, 1-Pyrazolyll, 1,2,3-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 1-Tetrazolyll, 1-Pyrazolidinyll, 1-Imidazolyll, 2-Isoxazolidinyll, 3-Oxazolidinyll,

25
16

1,2,3-Oxadiazolidin-2-yl, 1,2,3-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-2-yl,
 1,2,3-Oxadiazolidin-4-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-4-yl, 3-
 Thiazolidinyl, 2,3-Thiadiazolidin-2-yl, 1,2,3-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-2-
 yl, 1,2,3-Thiadiazolidin-4-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-4-yl, 1-
 5 Morpholinyl, 2,3-Dihydropyrrol-1-yl, 2,5-Dihydropyrrol-1-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-2-yl,
 2,5-Dihydroisothiazol-1-yl, 1,2-Dihydropyridin-1-yl, 1,4-Dihydropyridin-1-yl, 3,4,5,6-
 Tetrahydropyridin-1-yl, 1-Piperazinyl und 1-Tetrahydropyrimidinyl, wobei die
 vorstehend genannten heterocyclischen Reste s-fach durch Substituenten aus der
 Gruppe bestehend aus Halogen, Methoxy und Trifluormethyl substituiert sind,
 10 und
 n 0 oder 2 bedeutet.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, worin
 R⁴ Brom, Chlor, Fluor, Trifluormethyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, und
 15 R⁵ Wasserstoff, n-Propylsulfonyl oder Benzoylmethyl bedeutet.

4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin
 R⁶ Methyl oder Ethyl, und
 R⁷ Wasserstoff, Methyl oder Cyclopropyl bedeutet.

20 5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin
 R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Cyclopropyl oder
 Methoxyethyl bedeuten,
 oder
 25 NR²R³ bilden einen Rest aus der Gruppe 1-Pyrrolyl, 1-Pyrazolyl, 1-Morpholinyl und
 1-Piperazinyl.

6. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen herbizid wirksamen Gehalt an
 mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) gemäß einem der
 30 Ansprüche 1 bis 5

7. Herbizide Mittel nach Anspruch 6 in Mischung mit Formulierungshilfsmitteln.

8. 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 5 oder eines herbiziden
- 5 Mittels nach Anspruch 6 oder 7 auf die Pflanzen oder auf den Ort des unerwünschten Pflanzenwachstums appliziert.
9. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder von herbiziden Mitteln nach Anspruch 6 oder 7 zur
- 10 Bekämpfung unerwünschter Pflanzen.
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen in Kulturen von Nutzpflanzen eingesetzt werden.
- 15
11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Nutzpflanzen transgene Nutzpflanzen sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2005/002906

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D231/20 A01N43/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 824 802 A (BENKO ET AL) 20 October 1998 (1998-10-20) cited in the application claims	1-11
A	WO 96/26202 A (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT; KNAUP, GUENTER; RETZOW, STEFAN; WECKBECKER) 29 August 1996 (1996-08-29) Verbindung 1.274; claims	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13. June 2005

Date of mailing of the international search report

22/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentkanal 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-2010

Authorized officer

De Jong, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/002906

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5824802	A	20-10-1998	US 5962690 A	05-10-1999
			AU 733431 B2	17-05-2001
			AU 6579198 A	20-10-1998
			BR 9804792 A	17-08-1999
			CA 2255778 A1	01-10-1998
			EP 0918755 A1	02-06-1999
			JP 2000515557 T	21-11-2000
			WO 9842678 A1	01-10-1998
WO 9626202	A	29-08-1996	DE 19505995 A1	22-08-1996
			AU 4716296 A	11-09-1996
			WO 9626202 A1	29-08-1996
			HR 960082 A1	31-08-1997
			ZA 9601344 A	26-08-1996

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D231/20 A01N43/56

Nach der internationalen Patenklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff 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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGEZEICHNE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 824 802 A (BENKO ET AL) 20. Oktober 1998 (1998-10-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-11
A	WO 96/26202 A (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT; KNAUP, GUENTER; RETZOW, STEFAN; WECKBECKER) 29. August 1996 (1996-08-29) Verbindung 1.274; Ansprüche	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld G zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten 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 ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/06/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 6818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

De Jong, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abdruckzeichen

PCT/EP2005/002906

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5824802	A	20-10-1998	US	5962690 A	05-10-1999
			AU	733431 B2	17-05-2001
			AU	6579198 A	20-10-1998
			BR	9804792 A	17-08-1999
			CA	2255778 A1	01-10-1998
			EP	0918755 A1	02-06-1999
			JP	2000515557 T	21-11-2000
			WO	9842678 A1	01-10-1998
WO 9626202	A	29-08-1996	DE	19505995 A1	22-08-1996
			AU	4716296 A	11-09-1996
			WO	9626202 A1	29-08-1996
			HR	960082 A1	31-08-1997
			ZA	9601344 A	26-08-1996

28
29

(12) Solicitud Internacional publicada según el Tratado de Cooperación Internacional en Materia de Patentes (PCT)

(19) Organización Mundial para la Propiedad Intelectual
Oficina Internacional

(43) Fecha de Publicación Internacional:
20 Octubre 2005 (20.10.2005)

(10) Número de publicación Internacional:
WO 2005/097754 A1

PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷:
C07D 231/20

A01N 43/56

(21) Expediente Internacional: PCT/EP2005/002906

(22) Fecha de solicitud Internacional:
18 Marzo 2005 (18.03.2005)

(25) Idioma de solicitud: Alemán

(26) Idioma de publicación: Alemán

(30) Datos de prioridad:
10 2004 016 496.7 3 Abril 2004 (03.04.2004) DE

(71) Solicitante (para todos los estados designados excepto US): BAYER CROPSCIENCE GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt (DE)

(72) Inventores; e

(75) Inventores/ Solicitantes (solamente para US): SCHMITT, Monika [DE/DE]; Glauburgstrasse 85, 60318 Frankfurt a M. (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 a. Ts. (DE). KEHNE, Heinz [DE/DE]; Itteweg 7a, 65719 Hofheim (DE). HILLS, Martin [GB/DE]; Am Itzelgrund 5b, 65510 Idstein (DE). FEUCHT, Dieter [DE/DE]; Am Burggraben 7A, 65760 Eschborn (DE).

(74) Representantes de ambos: BAYER CROPSCIENCE GMBH; Patent-und Lizenzabteilung, Industriepark Höchst, Gebäude K 607, 65926 Frankfurt a. M. (DE)

(81) Estados designados (nacional): (salvo indicación al contrario, disponible para cada tipo de protección nacional): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

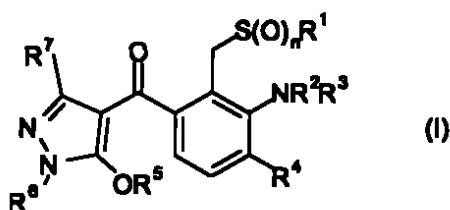
(84) Estados designados (regional): (salvo indicación al contrario, disponible para cada tipo de protección regional): patentes ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patentes euroasiáticas (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patentes europeas (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), patentes OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

- con Informe Internacional de Búsqueda.

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas consulte las "Notas de Guía sobre Códigos y Abreviaturas" que aparece al principio de cada edición regular del boletín PCT.

(54) Enunciado: 3-Amino-2-tometil-benzolpirazoles eficaces como herbicidas



(57) Resumen: Se describen 3-amino-2-tometil-benzolpirazoles de la fórmula (I) y su utilización como herbicidas. En esta fórmula general (I), R¹ hasta R⁸ representan diferentes radicales.

29
30.

Memoria descriptiva

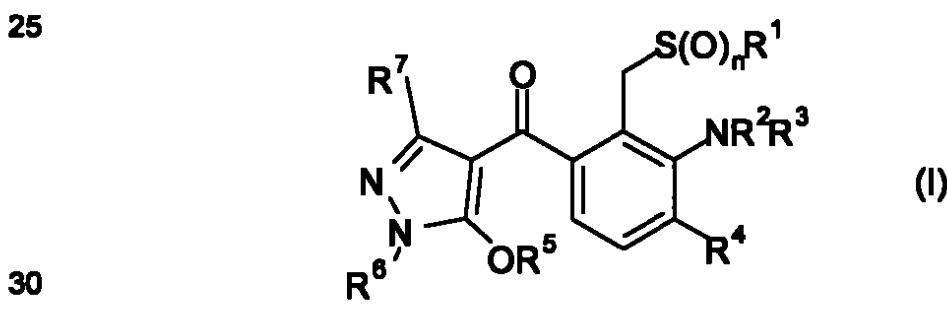
3-Amino-2-tiometil-benzolpirazoles eficaces como herbicidas

5 El invento se refiere al sector técnico de los herbicidas, en particular al de los herbicidas del conjunto de los benzolpirazoles para la represión selectiva de malezas y malas hierbas en cultivos de plantas útiles.

10 A partir de diferentes documentos ya es conocido, que determinados derivados de benzollo poseen propiedades herbicidas. Así, a partir del documento de patente de los EE.UU. US 5.824.802 se conocen benzolpirazolonas, que en la posición 3 del anillo de fenilo llevan un grupo amino y en la posición 2 llevan diferentes radicales. Estos compuestos, sin embargo, frecuentemente muestran una insuficiente actividad herbicida o una insatisfactoria compatibilidad frente a plantas cultivadas.

15 Es misión del presente invento la puesta a disposición de otros adicionales compuestos eficaces como herbicidas con unas propiedades herbicidas mejoradas – en comparación con los compuestos divulgados en el estado de la técnica –.

20 Se encontró, por fin, que determinados 4-benzolpirazoles, que en la posición 3 del anillo de fenilo llevan un grupo amino y en la posición 2 llevan un grupo tiometilo, son especialmente bien apropiados como herbicidas. Un objeto del presente invento son, por lo tanto, compuestos de la fórmula (I) o sus sales



en la que los radicales e índices tienen los siguientes significados:

35 R¹ significa alquilo C₁-C₆;

R^2 y R^3 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, cicloalquilo C_3-C_6 , alquilo C_1-C_6 , alquenoilo C_2-C_6 o alquinilo C_2-C_6 sustituido s veces con radicales tomados del conjunto formado por halógeno, alcoxi C_1-C_4 y alquil C_1-C_4 -tio,

o

- 5 NR^2R^3 forman un radical heterocíclico de 5 o 6 miembros, tomado del conjunto formado por 1-pirrolilo, 1-pirrolidinilo, 1-piperidinilo, 1-pirazolilo, 1,2,3-triazol-1-ilo, 1,2,4-triazol-1-ilo, 1-tetrazolilo, 1-pirazolidinilo, 1-imidazolilo, 2-isoxazolidinilo, 3-oxazolidinilo, 1,2,3-oxadiazolidin-2-ilo, 1,2,3-oxadiazolidin-3-ilo, 1,2,4-oxadiazolidin-2-ilo, 1,2,3-oxadiazolidin-4-ilo, 1,3,4-oxadiazolidin-3-ilo, 1,3,4-oxadiazolidin-4-ilo, 3-tiazolidinilo, 2,3-tiadiazolidin-2-ilo, 10 1,2,3-tiadiazolidin-3-ilo, 1,2,4-tiadiazolidin-2-ilo, 1,2,3-tiadiazolidin-4-ilo, 1,3,4-tiadiazolidin-3-ilo, 1,3,4-tiadiazolidin-4-ilo, 1-morfolinilo, 2,3-dihidropirrol-1-ilo, 2,5-dihidropirrol-1-ilo, 2,3-dihidroisoxazol-2-ilo, 2,5-dihidro-isotiazol-1-ilo, 1,2-dihidropiridin-1-ilo, 1,4-dihidropiridin-1-ilo, 3,4,5,6-tetrahidropiridin-1-ilo, 1-piperazinilo y 1-tetrahidropirimidinilo, estando los radicales heterocíclicos, mencionados precedentemente, sustituidos s veces con 15 sustituyentes tomados del conjunto que consiste en halógeno, ciano, alcoxi C_1-C_4 , trifluorometilo, trifluoroetilo, fluoro-alquilo C_1-C_3 , fluoro-alcoxi C_1-C_3 , ciano-alquilo C_1-C_4 , cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquil C_3-C_6 -alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_3 -metilo;

- R^4 significa hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_4 , halógeno-alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , 20 alquil C_1-C_4 -tio, alquil C_1-C_4 -sulfinilo o alquil C_1-C_4 -sulfonilo;

- R^5 significa hidrógeno, alquil C_1-C_6 -carbonilmetilo, fenilsulfonilo, alquil C_1-C_4 sulfonilo sustituido s veces con halógeno, fenilsulfonilo sustituido una vez con metilo o halógeno, 25 bencilo sustituido s veces con halógeno, nitro o metoxi, o benzolimetilo sustituido s veces con halógeno, nitro, metilo o metoxi;

R^6 significa alquilo C_1-C_4 ;

- 30 R^7 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o cicloalquilo C_3-C_6 ;

n significa 0, 1 o 2;

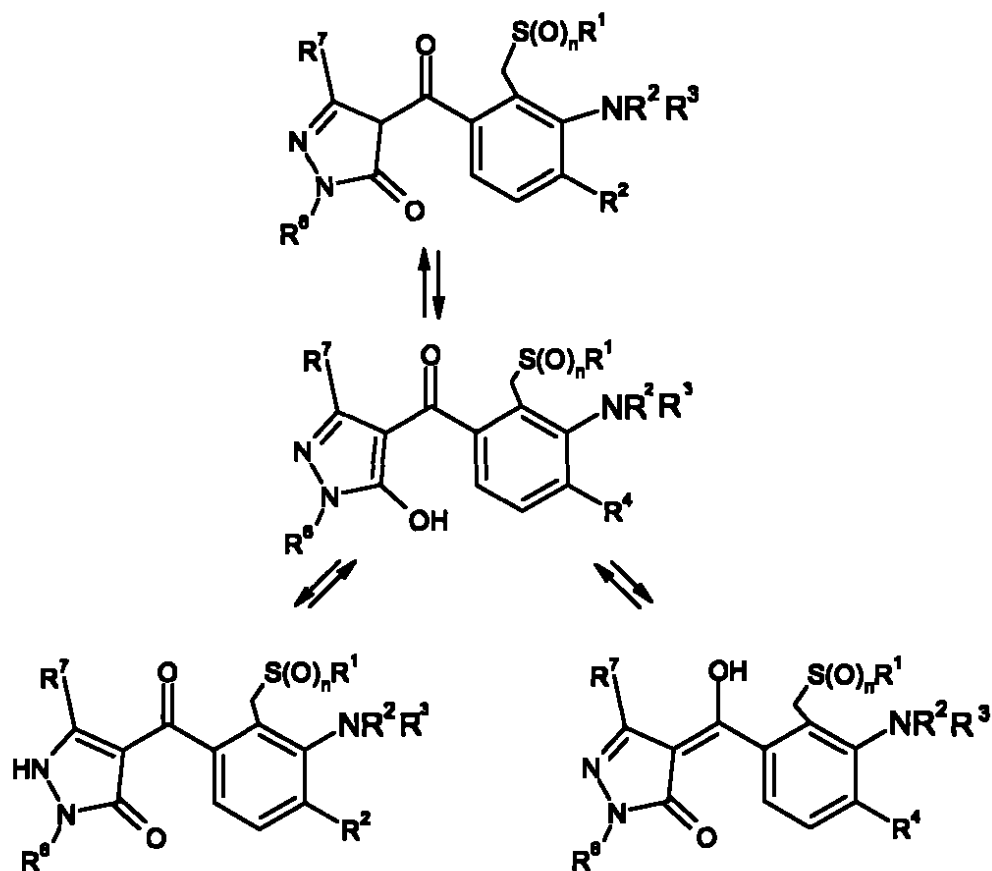
s significa 0, 1, 2 o 3;

35

t significa 1, 2 o 3.

Para el caso de que R^6 signifique hidrógeno, los compuestos conformes al invento de la fórmula (I), dependiendo de las condiciones externas, tales como los disolventes y el valor del pH, pueden aparecer en diferentes estructuras tautómeras:

5



- Según sea el tipo de los sustituyentes, los compuestos de la fórmula (I) contienen un protón ácido, que se puede eliminar por reacción con una base. Como bases se adecuan por ejemplo hidruros, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y alcalino-térreos, tales como litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, así como amoníaco y aminas orgánicas, tales como trietilamina y piridina. Tales sales son asimismo objeto del invento.
- En la fórmula (I) y en todas las subsiguientes fórmulas, los radicales alquilo con más de dos átomos de carbono pueden ser lineales o ramificados. Los radicales alquilo significan p.ej. metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, t- o 2-butilo, pentilos, hexilos, tales como n-hexilo, i-hexilo y 1,3-dimetil-butilo, de manera preferida metilo o etilo.

Si un grupo está sustituido múltiples veces con radicales, por tal concepto hay que entender que este grupo está sustituido con uno o varios, iguales o diferentes, de los radicales mencionados.

- 5 Un cicloalquilo significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

- Un halógeno significa fluoro, cloro, bromo o yodo. Los radicales alquilo, alcoxi, halógenoalquilo, halógenoalcoxi y alquiltio así como los correspondientes radicales insaturados y/o sustituidos pueden ser en el entramado de carbonos en cada caso lineales o ramificados. Los halógeno-alquilo, -alquenilo y -alquinilo significan alquilo, alquenilo y respectivamente alquinilo, sustituido total o parcialmente con halógeno, preferiblemente con fluoro, cloro y/o bromo, en particular con fluoro o cloro, p.ej. CF_3 , CHF_2 , CH_2F , CF_3CF_2 , CH_2FCHCl , CCl_3 , CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}=\text{CHCl}$, $\text{CH}=\text{CCl}_2$, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Cl}$; un halógenoalcoxi es p.ej. OCF_3 , OCHF_2 , OCH_2F , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$, OCH_2CF_3 y $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; lo correspondiente es válido para halógenoalquenilo y otros radicales sustituidos con halógeno.
- 10
- 15

- Si un grupo está sustituido múltiples veces con radicales, por tal concepto hay que entender que en el caso de la combinación de los diferentes sustituyentes han de tomarse en consideración los fundamentos generales de la constitución de compuestos químicos, es decir que no se formen compuestos de los que un experto en la especialidad sepa que son químicamente inestables o que no son posibles.
- 20

- Los compuestos de la fórmula (I) pueden presentarse como estereoisómeros, según sean el tipo y la unión de los sustituyentes. Si están presentes, por ejemplo, uno o varios átomos de C asimétricos, entonces pueden aparecer enantiómeros y diastereoisómeros. Los estereoisómeros se pueden obtener a partir de las mezclas resultantes al realizar la preparación según métodos usuales de separación, p.ej. mediante procedimientos de separación mediante cromatografía. Asimismo, se pueden preparar selectivamente estereoisómeros mediante empleo de reacciones selectivas estéreamente con utilización de sustancias de partida y/o auxiliares ópticamente activas. El invento se refiere también a todos los estereoisómeros y sus mezclas, que se abarcan por la fórmula general (I), pero no se definen específicamente.
- 25
- 30

- Son de mayor interés compuestos de la fórmula general (I), en la que
- 35 R^1 significa metilo;

R^2 y R^3 , independientemente uno de otro, significan hidrógeno, ciclopropilo, alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , alquínilo C_2-C_6 o alquilo C_1-C_6 sustituido con un radical alcoxi C_1-C_4 ,

o

5 NR^2R^3 forman un radical heterocíclico de 5 o 6 miembros tomados del conjunto formado por 1-pirrolilo, 1-pirrolidinilo, 1-piperidinilo, 1-pirazolilo, 1,2,3-triazol-1-ilo, 1,2,4-triazol-1-ilo, 1-tetrazolilo, 1-pirazolidinilo, 1-imidazolilo, 2-isoxazolidinilo, 3-oxazolidinilo, 1,2,3-oxadiazolidin-2-ilo, 1,2,3-oxadiazolidin-3-ilo, 1,2,4-oxadiazolidin-2-ilo, 1,2,3-oxadiazolidin-4-ilo, 1,3,4-oxadiazolidin-3-ilo, 1,3,4-oxadiazolidin-4-ilo, 3-tiazolidinilo, 2,3-tiadiazolidin-2-ilo, 1,2,3-tiadiazolidin-3-ilo, 1,2,4-tiadiazolidin-2-ilo, 1,2,3-tiadiazolidin-4-ilo, 1,3,4-tiadiazolidin-3-ilo, 1,3,4-tiadiazolidin-4-ilo, 1-morfolinilo, 2,3-dihidropirrol-1-ilo, 2,5-dihidropirrol-1-ilo, 2,3-dihidroisoxazol-2-ilo, 2,5-dihidroisotiazol-1-ilo, 1,2-dihidropiridin-1-ilo, 1,4-dihidropiridin-1-ilo, 3,4,5,6-tetrahidropiridin-1-ilo, 1-piperazinilo y 1-tetrahidropirimidinilo, estando los radicales heterocíclicos, mencionados precedentemente, sustituidos a veces con sustituyentes tomados del conjunto que consiste en halógeno, metoxi y trifluorometilo;

10 n significa 0 o 2, y los otros sustituyentes e índices tienen en cada caso los significados mencionados más arriba.

Se prefieren compuestos de la fórmula general (I), en la que

R^4 significa bromo, cloro, fluoro, trifluorometilo, metilsulfonilo o etilsulfonilo, y

20 R^5 significa hidrógeno, *n*-propilsulfonilo o benzoílmétilo, y los otros sustituyentes e índices tienen en cada caso los significados mencionados más arriba.

Se prefieren especialmente compuestos de la fórmula general (I), en la que

R^6 significa metilo o etilo;

25 R^7 significa hidrógeno, metilo o ciclopropilo, y los otros sustituyentes e índices tienen en cada caso los significados mencionados más arriba.

Se prefieren muy especialmente compuestos de la fórmula general (I), en la que

30 R^2 y R^3 , independientemente uno de otro, significan hidrógeno, metilo, etilo, ciclopropilo o metoxietilo,

o

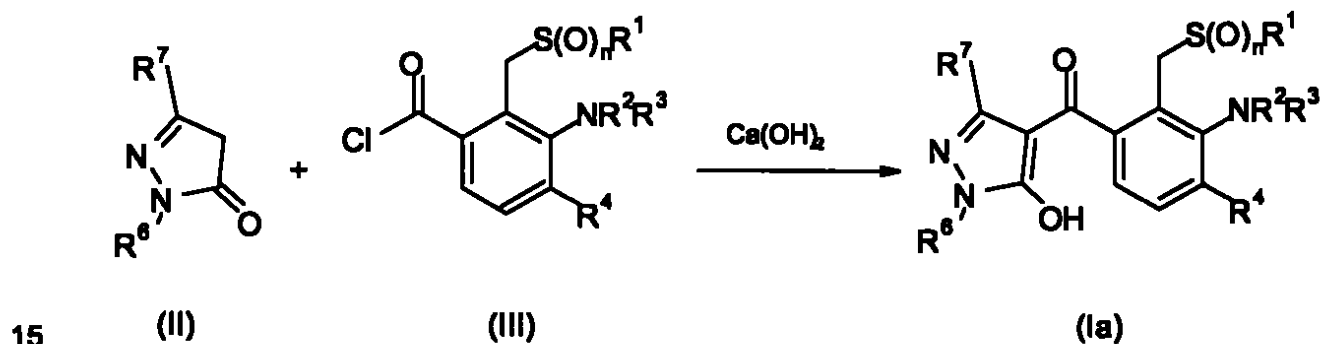
NR^2R^3 forman un radical tomado del conjunto formado por 1-pirrolilo, 1-pirazolilo, 1-morfolinilo y 1-piperazinilo, y los otros sustituyentes e índices tienen en cada caso los significados mencionados más arriba.

En todas las fórmulas seguidamente mencionadas los sustituyentes y símbolos, siempre y cuando que no se defina otra cosa distinta, tienen el mismo significado que se ha descrito para la fórmula (I).

- 5 Compuestos conformes al invento, en los que R^5 representa hidrógeno y n es = 0, se pueden preparar p.ej. según el procedimiento indicado en el Esquema 1 y conocido a partir del documento de publicación de solicitud de patente alemana DOS 25.13.750 mediante reacción, catalizada por una base, de un halogenuro de ácido benzoico con una pirazolona o según el procedimiento indicado en el Esquema 2 y conocido por ejemplo a
- 10 partir del documento de publicación de solicitud de patente europea EP-A 0.186.117 mediante reacción, catalizada por una base, de un halogenuro de ácido benzoico con una pirazolona y subsiguiente transposición.

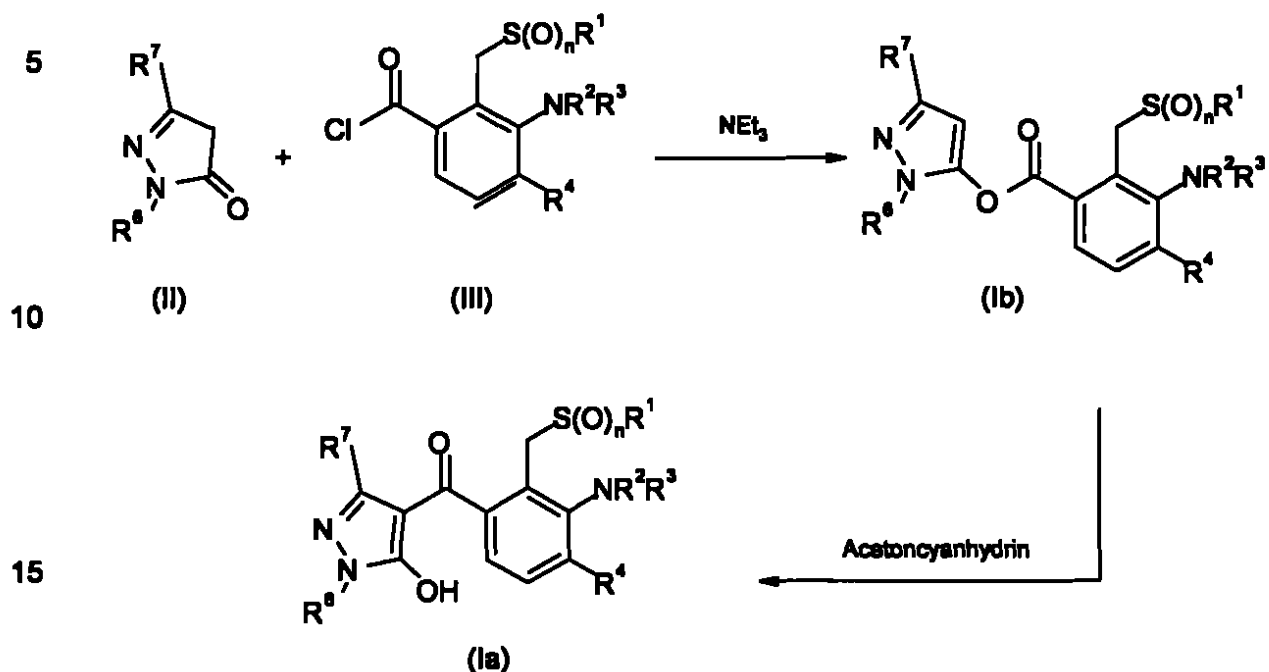
Esquema 1

Schema 1



Esquema 2

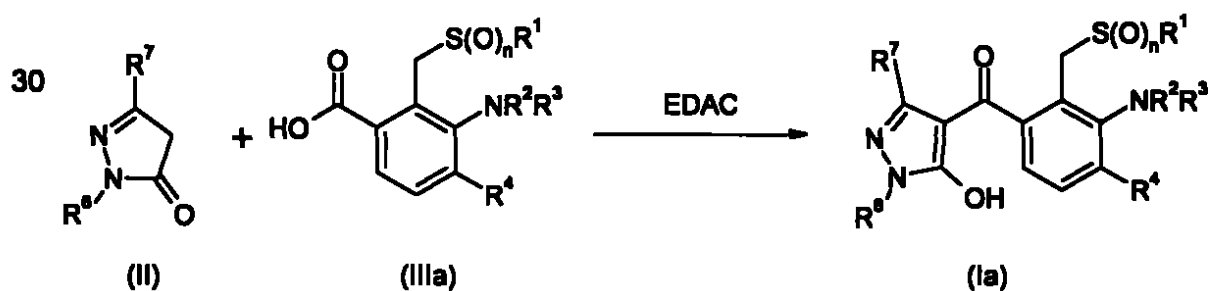
Schema 2



Cianhidrina de acetona

20 Alternativamente a esto, la reacción de una pirazolona (II) puede efectuarse también directamente con un ácido benzoico (IIIa) en presencia de un apropiado agente substractor de agua, tal como DCC o EDAC(Ib) (Esquema 2a). Estos métodos se describen p.ej. en el documento EP-A 0.369.803.

25 Esquema 2a

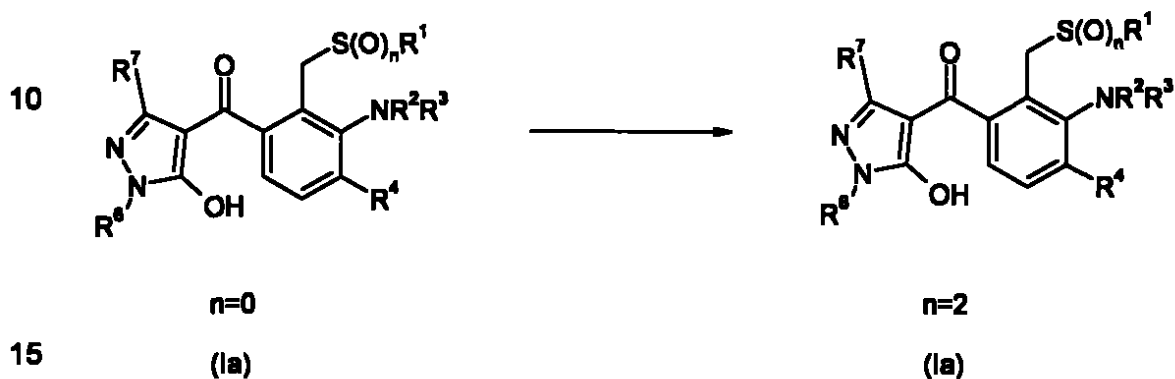


Los compuestos conformes al invento (Ib) con $n = 0$ se pueden entonces transformar con

35

apropiados agentes de oxidación tales como ácido m-cloroperbenzoico, según métodos conocidos a partir de la bibliografía, en los compuestos conformes al invento (Ib) con $n = 1$ o 2 (Esquema 2b).

5 Esquema 2b

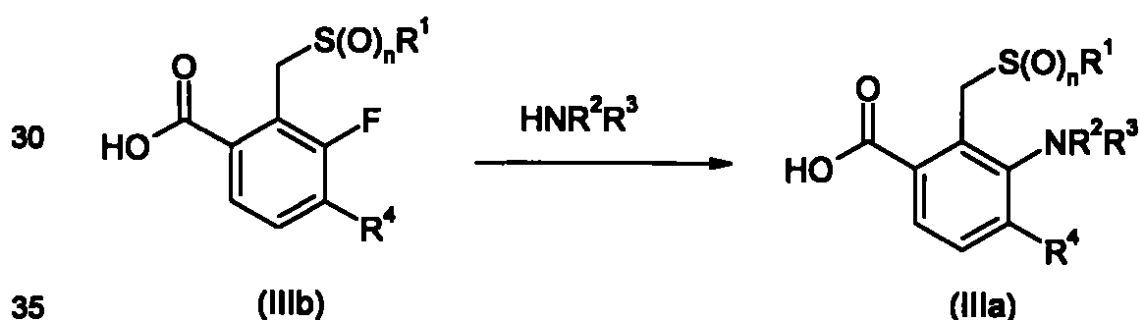


Los cloruros de ácido benzoico (III) son obtenibles a partir de los ácidos benzoicos (IIIa), según métodos conocidos a partir de la bibliografía, por ejemplo por tratamiento con cloruro de oxalilo.

20

Los ácidos benzoicos (IIIa) se pueden preparar p.ej. según el procedimiento indicado en el Esquema 2c y conocido a partir del documento US 5824802, a partir de los ácidos 3-fluorobenzoicos (IIIb) por reacción con las correspondientes aminas HNR^2R^3 ,

25 Esquema 2c

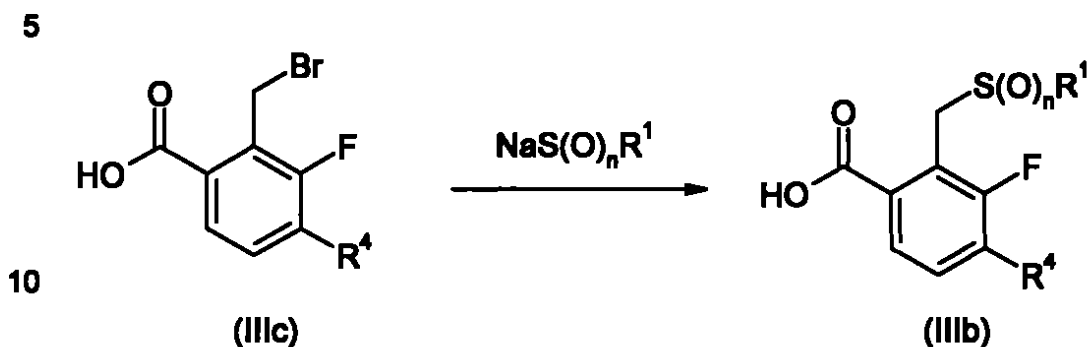


Los ácidos 3-fluorobenzoicos (IIIb) se pueden obtener p.ej. según el procedimiento indicado en el Esquema 2d y generalmente conocido a partir de la bibliografía por reacción

36
38

de los ácidos 2-bromometilbenzoicos análogos (IIIc) con $\text{NaS(O)}_n\text{R}^1$ ($n = 0$).

Esquema 2d

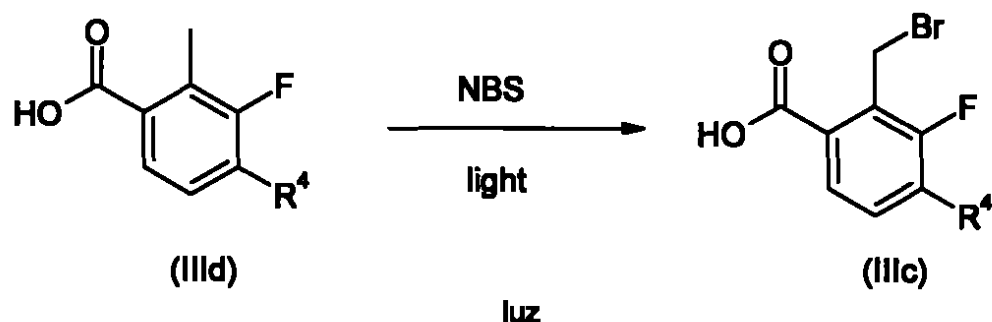


$n=0$

15 Los ácidos 2-bromometilbenzoicos (IIIc) se pueden obtener p.ej. según el procedimiento indicado en el Esquema 2e y generalmente conocido a partir de la bibliografía por reacción de los ácidos 2-metilbenzoicos análogos (IIId) con reactivos de bromación tales como bromo o N-bromo-succinimida en presencia de la luz o de agentes iniciadores por radicales tales como peróxido de dibenzóilo .

20

Esquema 2e



25 Los ácidos 2-metilbenzoicos (IIId) son conocidos a partir de la bibliografía o se pueden preparar según métodos conocidos a partir de la bibliografía.

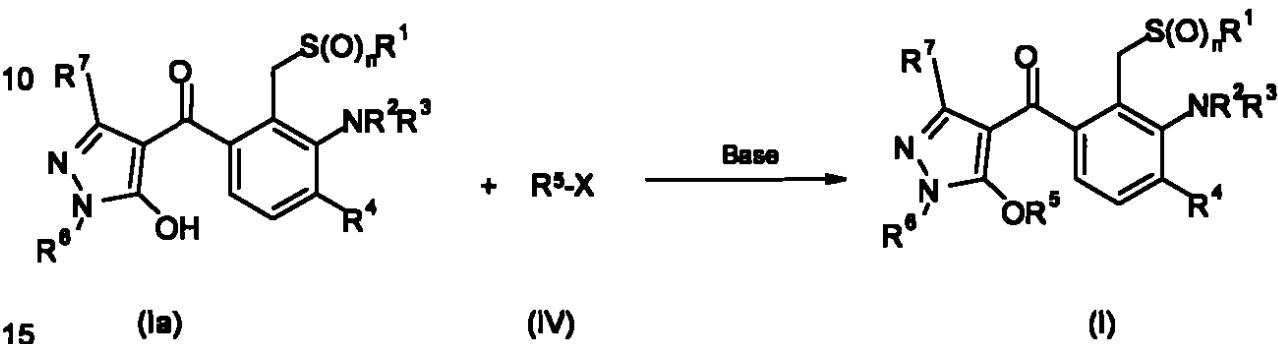
30 Compuestos conformes al invento, en los que R^5 tiene un significado distinto de hidrógeno, se preparan según el Esquema 3 convenientemente a partir de los compuestos obtenibles según el Esquema 1 o 2 mediante reacción catalizada por una

39

base con un apropiado agente de acilación R^5-X , en la que X representa un grupo lábil tal como un halógeno. Tales métodos son conocidos por ejemplo a partir del documento DOS 25.13.750.

5 Esquema 3

Schema 3



Los compuestos de partida utilizados en los Esquemas anteriores o bien se pueden adquirir comercialmente o se pueden preparar de acuerdo con métodos conocidos de por sí. Así, las pirazolonas de la fórmula (II) se pueden preparar por ejemplo de acuerdo con los métodos descritos en el documento EP-A 0.240.001 y en la cita J. Prakt. Chem. 315, 382, (1973).

Los compuestos conformes al invento de la fórmula (I) tienen una excelente actividad herbicida contra un amplio espectro de plantas dañinas monocotiledóneas y dicotiledóneas económicamente importantes. También son perfectamente abarcadas por las sustancias activas las malezas perennes difícilmente combatibles, que brotan a partir de rizomas, capellones de raíces u otros órganos permanentes. En tal caso, por regla general carece de importancia que las sustancias se esparzan según los procedimientos de antes de la siembra, antes del brote o después del brote. En particular, se han de mencionar a modo de ejemplo algunos representantes de la flora de malezas mono- y dicotiledóneas, que se pueden reprimir por medio de los compuestos conformes al invento, sin que por esta mención tenga que efectuarse ninguna limitación a determinadas especies. Por el lado de las especies de malezas monocotiledóneas se abarcan bien p.ej. Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, Digitaria, Setaria, así como especies de Cyperus del grupo de las anuales, y por el lado de las especies perennes Agropyron, Cynodon, Imperata así como Sorghum y también especies de Cyperus persistentes. En el caso de especies de malezas dicotiledóneas, el espectro de efectos se extiende a

especies tales como p.ej. *Galium*, *Viola*, *Veronica*, *Lamium*, *Stellaria*, *Amaranthus*, *Sinapis*, *Ipomoea*, *Sida*, *Matricaria* y *Abutilon* por el lado de las anuales, así como *Convolvulus*, *Cirsium*, *Rumex* y *Artemisia* en el caso de las malezas perennes. Las plantas dañinas que se presentan en el arroz en las condiciones específicas de cultivo, tales como p.ej.

5 *Echinochloa*, *Sagittaria*, *Alisma*, *Eleocharis*, *Scirpus* y *Cyperus*, se combaten asimismo de una manera sobresaliente por los agentes conformes al invento. Si los compuestos conformes al invento se aplican antes de la germinación sobre la superficie del terreno, o bien se impide totalmente el brote de las plántulas de malezas o las malezas crecen hasta llegar el estadio de cotiledones, pero entonces cesan en su crecimiento y mueren

10 finalmente de modo total tras haber transcurrido de tres a cuatro semanas. En el caso de la aplicación de las sustancias activas sobre las partes verdes de las plantas según el procedimiento de después del brote, aparece también con mucha rapidez después del tratamiento una drástica detención del crecimiento, y las plantas de malezas permanecen en el estadio de crecimiento que existía en el momento de la aplicación o mueren

15 totalmente después de un cierto período de tiempo, por lo que de esta manera se elimina muy temprana y persistentemente una competencia por malezas que son perjudiciales para las plantas cultivadas. En particular, los compuestos conformes al invento muestran un sobresaliente efecto contra *Amaranthus retroflexus*, *Avena* sp., *Echinochloa* sp., *Cyperus serotinus*, *Lolium multiflorum*, *Setaria viridis*, *Sagittaria pygmaea*, *Scirpus juncoides*, *Sinapis* sp. y *Stellaria media*.

20

Aún cuando los compuestos conformes al invento presentan una excelente actividad herbicida frente a malezas mono- y di-cotiledóneas, las plantas cultivadas de cultivos económicamente importantes, tales como p.ej. las de trigo, cebada, centeno, arroz, maíz,

25 remolacha azucarera, algodón y soja, son dañadas sólo insignificantemente o incluso no son dañadas. En particular, ellos presentan una excelente compatibilidad en trigo, maíz y arroz. Los presentes compuestos son muy bien apropiados por estas razones para la represión selectiva de una vegetación indeseada de plantas en plantaciones útiles agrícolas o en plantaciones ornamentales.

30 Por causa de sus propiedades herbicidas, las sustancias activas se pueden emplear también para la represión de plantas dañinas en cultivos de plantas modificadas por tecnología genética, conocidas o que todavía se hayan de desarrollar. Las plantas transgénicas se distinguen por regla general por especiales propiedades ventajosas, por

35 ejemplo por resistencias frente a determinados plaguicidas, sobre todo a determinados herbicidas, resistencias frente a enfermedades de plantas o agentes patógenos de

enfermedades de plantas, tales como determinados insectos, o microorganismos tales como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales conciernen p.ej. al material cosechado en lo referente a la cantidad, la calidad, la aptitud para almacenamiento, la composición y las sustancias constitutivas especiales. Así, se conocen plantas

5 transgénicas con un contenido aumentado de almidón o una calidad modificada del almidón, o las que tienen una distinta composición de ácidos grasos del material cosechado.

Se prefiere la aplicación de los compuestos conformes al invento de la fórmula (I) en

10 cultivos transgénicos económicamente importantes de plantas útiles y ornamentales, p.ej. de cereales tales como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz, mandioca y maíz o también cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patata, tomate, guisantes y otras especies de hortalizas y legumbres. De modo preferido, los compuestos de la fórmula (I) se pueden emplear como herbicidas en cultivos de plantas útiles, que son

15 resistentes o han sido hechos resistentes por vía de la tecnología genética frente a los efectos fitotóxicos de los herbicidas.

Vías habituales para la producción de nuevas plantas, que en comparación con las plantas hasta ahora existentes presentan propiedades modificadas, consisten por ejemplo

20 en procedimientos clásicos de cultivación y en la producción de mutantes. Alternativamente, se pueden producir nuevas plantas con propiedades alteradas con ayuda de procedimientos de tecnología genética (véanse p.ej. los documentos EP-A-0221044, EP-A-0131624). Se describieron, por ejemplo, en varios casos

- alteraciones por tecnología genética de plantas cultivadas, con la finalidad de

25 conseguir una modificación del almidón sintetizado en las plantas (p.ej., los documentos WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),

- plantas cultivadas transgénicas, que presentan resistencias contra determinados herbicidas del tipo de glufosinato (compárense p.ej. los documentos EP-A-0242236, EP-A-242246) o de glifosato (documento

30 WO 92/00377) o de las sulfonil-ureas (documentos EP-A-0257993, US-A-5013659),

- plantas cultivadas transgénicas, por ejemplo de algodón, con la capacidad de producir toxinas de *Bacillus thuringiensis* (toxinas de Bt), que hacen que las plantas se vuelvan resistentes contra determinadas plagas (documentos

35 EP-A-0142924, EP-A-0193259),

- plantas cultivadas transgénicas con una composición modificada de ácidos grasos

(documento WO 91/13972).

Numerosas técnicas de biología molecular, con las que se pueden producir nuevas plantas transgénicas con propiedades alteradas, son conocidas en principio; véanse p.ej. las citas de Sambrook y colaboradores, 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual (Clonación molecular, un manual de laboratorio), 2ª edición, Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; o de Winnacker "Gene und Klon" [Genes y clones], VCH Weinheim, 2ª edición, 1996, o de Christou, "Trends in Plant Science" [Tendencias en la ciencia de las plantas] 1 (1996) 423-431).

10

Para tales manipulaciones por tecnología genética, se pueden incorporar en plásmidos moléculas de ácidos nucleicos, que permiten una mutagénesis o una modificación de las secuencias por medio de recombinación de secuencias de ADN. Con ayuda de los procedimientos clásicos antes mencionados, se pueden llevar a cabo p.ej. intercambios de bases, eliminar secuencias parciales o añadir secuencias naturales o sintéticas. Para la unión de los fragmentos de ADN unos con otros se pueden adosar adaptadores o engarzadores a los fragmentos.

15

La producción de células de plantas con una actividad disminuida de un producto génico se puede conseguir por ejemplo mediante la expresión, por lo menos, de un correspondiente ARN antisentido, de un ARN del mismo sentido para conseguir un efecto de supresión conjunta, o la expresión de por lo menos una ribozima correspondientemente construida, que disocia específicamente transcritos del producto génico antes mencionado.

25

Para ello se pueden utilizar, por una parte, moléculas de ADN, que abarcan la secuencia codificadora total de un producto génico, inclusive secuencias flanqueadoras eventualmente presentes, así como también moléculas de ADN, que abarcan solamente partes de la secuencia codificadora, teniendo estas partes que ser lo suficientemente largas como para producir en las células un efecto antisentido. Es posible también la utilización de secuencias de ADN, que presentan un alto grado de homología con respecto a las secuencias codificadoras de un producto génico, pero no son totalmente idénticas.

30

En el caso de la expresión de moléculas de ácidos nucleicos en plantas, la proteína sintetizada puede estar localizada en cualquier compartimiento arbitrario de la célula vegetal. Sin embargo, con el fin de conseguir la localización en un compartimiento

35

41
43

determinado, p.ej. la región codificadora se puede reunir con secuencias de ADN, que garantizan la localización en un determinado compartimiento. Tales secuencias son conocidas para un experto en la especialidad (véanse por ejemplo las citas de Braun y colaboradores, EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter y colaboradores, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald y colaboradores, Plant J. 1 (1991) 95-106).

Las células de plantas transgénicas se pueden regenerar de acuerdo con técnicas conocidas para dar plantas enteras. En el caso de las plantas transgénicas, se puede tratar en principio de plantas de cualquier especie vegetal arbitraria, es decir plantas tanto monocotiledóneas como también dicotiledóneas.

De esta manera, se pueden obtener plantas transgénicas, que presentan propiedades modificadas, mediante sobreexpresión, supresión o inhibición de genes o secuencias de genes homólogos (= naturales) o expresión de genes o secuencias de genes heterólogos (= ajenos).

En el caso de la aplicación de las sustancias activas conformes al invento en cultivos transgénicos, junto a los efectos contra plantas dañinas, que se pueden observar en otros cultivos, aparecen con frecuencia efectos, que son específicos para la aplicación en el respectivo cultivo transgénico, por ejemplo un espectro modificado o ampliado especialmente de malezas, que se pueden reprimir, cantidades consumidas modificadas, que se pueden emplear para la aplicación, de modo preferido una buena aptitud para la combinación con los herbicidas, frente a los que es resistente la planta transgénica, así como una influencia sobre el crecimiento y el rendimiento de las plantas cultivadas transgénicas. Es objeto del presente invento, por lo tanto, también la utilización de los compuestos conformes al invento como herbicidas para la represión de plantas dañinas en presencia de plantas cultivadas transgénicas.

Además de ello, las sustancias conformes al invento presentan en parte sobresalientes propiedades reguladoras del crecimiento en el caso de las plantas cultivadas. Ellas intervienen en el metabolismo propio de las plantas en el sentido de regularlo y por consiguiente se pueden emplear para la influencia deliberada sobre las sustancias constitutivas de las plantas y para facilitar las cosechas, tal como p.ej. por provocación de una desecación y un sofocamiento del crecimiento. Además, son apropiadas también para el control, la regulación y la inhibición generales de un crecimiento vegetativo indeseado, sin aniquilar en tal caso a las plantas. Una inhibición del crecimiento vegetativo

desempeña un gran cometido en muchos cultivos de plantas mono- y di-cotiledóneas, puesto que con ella se puede disminuir o impedir totalmente el tumbamiento.

- Los compuestos conformes al invento se pueden aplicar en forma de polvos para
- 5 proyectar, concentrados emulsionables, soluciones atomizables, agentes para espolvorear o granulados en las formulaciones usuales. Un objeto adicional del invento son, por lo tanto, también agentes herbicidas, que contienen los compuestos de la fórmula (I). Los compuestos de la fórmula (I) se pueden formular de diferentes modos, dependiendo de cuáles sean los parámetros biológicos y/o químico-físicos que estén preestablecidos.
- 10 Como posibilidades de formulación entran en cuestión, por ejemplo: polvos para proyectar (WP), polvos solubles en agua (SP), concentrados solubles en agua, concentrados emulsionables (EC), emulsiones (EW), tales como emulsiones de los tipos de aceite en agua y de agua en aceite, soluciones atomizables, concentrados para suspender (SC), dispersiones sobre la base de aceites o de agua, soluciones miscibles con aceites,
- 15 suspensiones para encapsular (CS), agentes para espolvorear (DP), agentes desinfectantes, granulados para la aplicación sobre el suelo o por esparcimiento, granulados (GR) en forma de microgranulados o granulados formados por atomización, extensión y adsorción, granulados dispersables en agua (WG), granulados solubles en agua (SG), formulaciones ULV (de volumen ultra-bajo), microcápsulas y ceras.
- 20 Estos tipos individuales de formulaciones son conocidos en principio y se describen por ejemplo en las obras de: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (Tecnología química), tomo 7, editorial C. Hauser, Munich, 4ª edición de 1986; Wade van Valquenburg, "Pesticide Formulations" (Formulaciones plaguicidas), Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook" (Manual del secado por atomización), 3ª edición de
- 25 1979, G. Goodwin Ltd, Londres.

- Los necesarios agentes coadyuvantes para formulaciones, tales como materiales inertes, agentes tensioactivos, disolventes y otros materiales aditivos, son asimismo conocidos y se describen por ejemplo en las obras de: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents
- 30 and Carriers" (Manual de diluyentes y vehículos para polvos finos insecticidas), 2ª edición, Darland Books, Caldwell N. J.; H.v. Olphen "Introduction to Clay Colloid Chemistry" (Introducción a la química de los coloides de arcillas), 2ª edición, J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide" (Guía de disolventes), 2ª edición, Interscience, N.Y. 1963; "Detergents and Emulsifiers Annual" (Anual de detergentes y emulsionantes) de
- 35 McCutcheon, MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley y Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents" (Enciclopedia de agentes tensioactivos), Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964;

Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte" (Aduetos con óxido de etileno interfacialmente activos), Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (Tecnología química), tomo 7, editorial C. Hauser Munich, 4ª edición de 1986.

5

Los polvos para proyectar son formulaciones dispersables uniformemente en agua, que junto a la sustancia activa, aparte de una sustancia diluyente o inerte, contienen además todavía agentes tensioactivos de tipos iónicos y/o no iónicos (agentes humectantes, agentes dispersantes), p.ej. alquilfenoles poli(oxietilados), alcoholes grasos poli(oxietilados), aminas grasas poli(oxietiladas), (alcohol graso)-poliglicol-éter-sulfatos, alcano-sulfonatos, alquil-benceno-sulfonatos, una sal de sodio de ácido 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfónico, una sal de sodio de ácido lignina-sulfónico, una sal de sodio de ácido dibutilnaftaleno-sulfónico o también una sal de sodio de ácido oleoil-metil-táurico. Para la producción de los polvos para proyectar, las sustancias activas herbicidas se muelen finamente por ejemplo en equipos usuales tales como molinos de martillos, molinos de soplate y molinos de chorros de aire, y al mismo tiempo o a continuación se mezclan con los agentes coadyuvantes de formulaciones.

10

15

20

25

30

Los concentrados emulsionables se producen por disolución de la sustancia activa en un disolvente orgánico, p.ej. butanol, ciclohexanona, dimetil-formamida, xileno o también compuestos aromáticos o hidrocarburos de punto de ebullición más alto, o mezclas de los disolventes orgánicos, mediando adición de uno o varios agentes tensioactivos de tipos iónicos y/o no iónicos (emulsionantes). Como emulsionantes se pueden utilizar p.ej.: sales de calcio con ácidos alquil-aril-sulfónicos tales como dodecil-benceno-sulfonato de Ca, o emulsionantes no iónicos, tales como ésteres de poliglicoles con ácidos grasos, alquil-aril-poliglicol-éteres, (alcohol graso)-poliglicol-éteres, productos de condensación de óxido de propileno y óxido de etileno, alquil-poliéteres, ésteres de sorbitán tales como p.ej. ésteres con ácidos grasos de sorbitán, poli(oxietilen)-ésteres de sorbitán, tales como p.ej. poli(oxietilen)-ésteres con ácidos grasos de sorbitán.

35

Los agentes para espolvorear se obtienen mediante molienda de la sustancia activa con sustancias sólidas finamente divididas, p.ej. talco, arcillas naturales, tales como caolín, bentonita y pirofilita, o tierra de diatomeas.

Los concentrados para suspender pueden estar constituidos sobre la base de agua o de un aceite. Éstos se pueden preparar por ejemplo por molienda en húmedo mediante

molinos de perlas usuales en el comercio y eventualmente por adición de agentes tensioactivos, tales como los que ya se han señalado p.ej. con anterioridad en los casos de los otros tipos de formulaciones.

- 5 Las emulsiones, p.ej. del tipo de aceite en agua (EW), se pueden producir por ejemplo mediante agitadores, molinos de coloides y/o mezcladores estáticos, mediando utilización de disolventes orgánicos acuosos y eventualmente de agentes tensioactivos, tales como los que ya se han señalado p.ej. con anterioridad en los casos de los otros tipos de formulaciones.

10

Los granulados se pueden producir o bien por inyección de la sustancia activa sobre un material inerte granulado, capaz de adsorción, o por aplicación de concentrados de sustancias activas mediante pegamentos, p.ej. un poli(alcohol vinílico), una poli(sal de sodio de ácido acrílico) o también aceites minerales, sobre la superficie de materiales de soporte, tales como arena, caolinitas, o de un material inerte granulado. También se pueden granular sustancias activas apropiadas del modo que es usual para la producción de granallas de agentes fertilizantes - en caso deseado en mezcla con agentes fertilizantes -.

15

- 20 Los granulados dispersables en agua se producen por regla general de acuerdo con los procedimientos usuales tales como desecación por atomización, granulación en lecho turbulento, granulación en bandejas, mezcladura con mezcladores de alta velocidad y extrusión sin ningún material inerte sólido.

- 25 Para la producción de granulados en bandejas, en lecho fluidizado, en extrusor y por proyección véanse p.ej. los procedimientos expuestos en las obras "Spray-Drying Handbook" (Manual del secado por atomización), 3ª edición de 1979, G. Goodwin Ltd., Londres; J.E. Browning, "Agglomeration" (Aglomeración), Chemical and Engineering 1967, páginas 147 y siguientes; "Perry's Chemical Engineer's Handbook" (Manual del ingeniero químico de Perry), 5ª edición, McGraw-Hill, Nueva York 1973, páginas 8-57.

30

Para más detalles acerca de la formulación de agentes para la protección de plantas, véanse p.ej. las obras de G.C. Klingman, "Weed Control as a Science" (Represión de malezas como ciencia), John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1961, páginas 81-96 y J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook" (Manual de la represión de malezas), 5ª edición, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103.

35

4285

Las formulaciones agroquímicas contienen por regla general de 0,1 a 99 % en peso, en particular de 0,1 a 95 % en peso, de una sustancia activa de la fórmula (I). En polvos para proyectar, la concentración de sustancia activa es p.ej. de aproximadamente 10 a 90 % en peso, el resto hasta 100 % en peso consta de los usuales constituyentes de formulaciones. En el caso de los concentrados emulsionables, la concentración de sustancias activas puede ser por ejemplo de 1 a 90, de manera preferida de 5 a 80 % en peso. Las formulaciones en forma de polvos finos contienen de 1 a 30 % en peso, de manera preferida en la mayor parte de los casos de 5 a 20 % en peso de una sustancia activa, las soluciones atomizables contienen aproximadamente de 0,05 a 80 %, de manera preferida de 2 a 50 % en peso de una sustancia activa. En el caso de granulados dispersables en agua, el contenido de sustancia activa depende en parte de si el compuesto eficaz se presenta en estado líquido o sólido y de cuáles sean los agentes coadyuvantes de granulación y materiales de carga y relleno, etc., que se utilicen. En el caso de los granulados dispersables en agua, el contenido de sustancia activa está situado entre 1 y 95 % en peso, de manera preferida entre 10 y 80 % en peso.

Junto a ello, las mencionadas formulaciones de sustancias activas contienen eventualmente los agentes adhesivos, humectantes, dispersantes, emulsionantes, penetrantes, conservantes, protectores frente a las heladas y disolventes, materiales de carga y relleno, de soporte y colorantes, antiespumantes, inhibidores de la evaporación, y agentes que influyen sobre el valor del pH y sobre la viscosidad, que en cada caso sean usuales.

Sobre la base de estas formulaciones se pueden preparar también combinaciones con otras sustancias activas como plaguicidas, tales como p.ej. insecticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas, así como con antidotos, agentes fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, p.ej. en forma de una formulación acabada o como una mezcla en depósito (Tank-mix).

Como partícipes en las combinaciones para las sustancias activas conformes al invento en formulaciones de mezclas o en la mezcla en depósito se pueden emplear por ejemplo sustancias activas conocidas, tal como se describen p.ej. en Weed Research 26, 441-445 (1986) o en "The Pesticide Manual" [El manual de los plaguicidas], 11ª edición, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 1997 y la bibliografía allí citada. Como herbicidas, que se pueden combinar con los compuestos de la fórmula (I), se han

de mencionar p.ej. las siguientes sustancias activas (observación: Los compuestos se designan o bien con el "nombre común" de acuerdo con la International Organization for Standardization (ISO) [Organización internacional para normalización] o con el nombre químico, eventualmente en común con un usual número de código):

- 5 acetocloro; acifluorofeno; acionifeno; AKH 7088, es decir ácido [[[1-[5-[2-cloro-4-(trifluorometil)-fenoxi]-2-nitrofenil]-2-metoxietiliden]-amino]-oxi]-acético y su éster metílico; alacloro; alloxidima; ametrina; amidosulfurón; amitrol; AMS, es decir sulfamato de amonio; anilofos; asulam; atrazina; azimsulfurón (DPX-A8947); aziprotrina; barbán; BAS 516 H, es decir 5-fluoro-2-fenil-4H-3,1-benzoxazin-4-ona; benazolina; benfluralina; benfuresato;
- 10 bensulfurón-metilo; bensulida; bentazona; benzofenap; benzofluoro; benzollprop-etilo; benzotiazurón; bialafos; bifenox; bromacilo; bromobutida; bromofenoxima; bromoxinilo; bromurón; buminafos; busoxinona; butacloro; butamifos; butenacloro; butidazole; butalina; butilato; cafenstrole (CH-900); carbetamida; cafentrazone (ICI-A0051); CDAA, es decir 2-cloro-N,N-di-2-propenilacetamida; CDEC, es decir éster 2-cloroalílico de ácido
- 15 dietilditiocarbámico; clometoxifeno; clorambeno; clorazifop-butilo, cloromesulón (ICI-A0051); clorobromurón; clorobufam; clorofenaco; cloroflurecol-metilo; cloridazona; clorimurón etilo; cloronitrofenol; clorotolurón; cloroxurón; cloropropam; clorosulfurón; clortal-dimetilo; clorotiamida; cinmetilina; cinosulfurón; cletodima; clodinafop y sus derivados ésteres (p.ej. clodinafop-propargilo); clomazona; clomeprop; cloproxiclida; clopirralida;
- 20 cumilurón (JC 940); cianazina; cicloato; ciclosulfamurón (AC 104); cicloxiclida; ciclurón; cihalofop y sus derivados ésteres (p.ej. el éster butílico, DEH-112); ciperquat; ciprazina; ciprazol; daimurón; 2,4-DB; dalapón; desmedifam; desmetrina; di-alato; dicamba; diclobenilo; dicloroprop; diclofop y sus ésteres tales como diclofop-metilo; dietatilo; difenoxurón; difenzoquat; diflufenican; dimefurón; dimetacloro; dimetametrina;
- 25 dimetenamida (SAN-582H); dimetazona, clomazona; dimetipina; dimetrasulfurón, dinitramina; dinoseb; dinoterb; difenamid; dipropetrina; diquat; ditiopir; diurón; DNOC; eglinazina-etilo; EL 77, es decir 5-ciano-1-(1,1-dimetiletil)-N-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; endotal; EPTC; esprocarb; etalfluralina; etametsulfurón-metilo; etidimurón; etiozina; etofumesato; F5231, es decir N-[2-cloro-4-fluoro-5-[4-(3-fluoropropil)-4,5-dihidro-
- 30 5-oxo-1H-tetrazol-1-il]-fenil]-etanosulfonamida; etoxifeno y sus ésteres (p.ej. el éster etílico, HN-252); etobenzanida (HW 52); fenoprop; fenoxano, fenoxaprop y fenoxaprop-P así como sus ésteres, p.ej. fenoxaprop-P-etilo y fenoxaprop-etilo; fenoxidima; fenurón; flamprop-metilo; flazasulfurón; fluazifop y fluazifop-P y sus ésteres, p.ej. fluazifop-butilo y fluazifop-P-butilo; fludoralina; flumetsulam; flumeturón; flumicloraco y sus ésteres (p.ej. el
- 35 éster pentílico, S-23031); flumioxazina (S-482); flumipropina; flupoxam (KNW-739); fluorodifeno; fluoroglicofeno-etilo; flupropacilo (UBIC-4243); fluridona; flurocloridona;

fluroxipir; flurtamona; fomesafeno; fosamina; furiloxifeno; glufosinato; glifosato; halosafeno; halosulfurón y sus ésteres (p.ej. el éster metílico, NC-319); haloxifop y sus ésteres; haloxifop-P (= R-haloxifop) y sus ésteres; hexazinona; Imazapir; imazametabenz-metilo; imazaquina y sales tales como la sal de amonio; ioxinilo; imazetametapir; imazetapir; 5 imazosulfurón; isocarbamida; isopropalina; isoproturón; isourón; isoxabeno; isoxapirifop; karbutilato; lactofeno; lenacilo; linurón; MCPA; MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidida; mesotriona; metamitrón; metazaclo; metam; metabenzotiazurón; metazol; metoxifenona; metildimrón; metabenzurón, metobenzurón; metobromurón; metolaclo; metosulam (XRD 511); metoxurón; metribuzina; metsulfurón-metilo; MH; molinato; monalida; 10 monolinurón; monurón; monocarbamida dihidrógenosulfato; MT 128, es decir 6-cloro-N-(3-cloro-2-propenil)-5-metil-N-fenil-3-piridazinamina; MT 5950, es decir N-[3-cloro-4-(1-metiletil)-fenil]-2-metilpentanamida; naproanilida; napropamida; naptalam; NC 310, es decir 4-(2,4-diclorobenzol)-1-metil-5-benciloxipirazol; neburón; nicosulfurón; nipiraclofeno; nitalina; nitrofenó; nitrofluorofeno; norflurazona; orbencarb; orizalina; oxadiargilo 15 (RP-020630); oxadiazona; oxifluorofeno; paraquat; pebulato; pendimetalina; perfluidona; fenisofam; fenmedifam; picloram; piperofos; piributicarb; pirifenop-butilo; pretilaclo; primisulfurón-metilo; prociazina; prodiamina; profluralina; proglinazina-etilo; prometón; prometrina; propaclo; propanilo; propaquizafop y sus ésteres; propazina; profam; propisoclo; propizamida; prosulfalina; prosulfocarb; prosulfurón (CGA-152005); 20 prinaclo; piraclonilo; pirazolinato; pirazona; pirazosulfurón-etilo; pirazoxifeno; piridato; piritiobaco (KIH-2031); piroxofop y sus ésteres (p.ej. el éster propargílico); quindloraco; quinmeraco; quinofo y sus derivados ésteres, quizalofop y quizalofop-P y sus derivados ésteres p.ej. quizalofop-etilo; quizalofop-P-tetfurilo y -etilo; renridurón; rimsulfurón (DPX-E 9638); S 275, es decir 2-[4-cloro-2-fluoro-5-(2-propinilo)-fenil]-4,5,6,7-tetrahidro-2H- 25 indazol; secbumetona; setoxidima; sidurón; simazina; simetrina; SN 106279, es decir ácido 2-[[7-[2-cloro-4-(trifluoro-metil)-fenoxi]-2-naftalenil]-oxi]-propanoico y su éster metílico; sulcotriona; sulfentrazona (FMC-97285, F-6285); sulfazurón; sulfometurón-metilo; sulfosato (ICI-A0224); TCA; tebutam (GCP-5544); tebutiurón; terbacilo; terbucarb; terbucloro; terbumetona; terbutilazina; terbutrina; TFH 450, es decir N,N-di-2-etil-3-[(2-etil-6-metilfenil)-sulfonil]-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamida; tenilcloro (NSK-850); tiazafurón; 30 tiazopir (Mon-13200); tidiazimina (SN-24085); tiobencarb; tifensulfurón-metilo; tiocarbazilo; tralcoxidima; tri-alato; triasulfurón; triazofenamida; tribenurón-metilo; triclopir; tridifano; trietazina; trifluralina; triflusulfurón y sus ésteres (p.ej. el éster metílico, DPX-66037); trimeturón; tsitodef; vemolato; WL 110547, es decir 5-fenoxi-1-[3-(trifluorometil)-fenil]-1H- 35 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-800; MBH-001; KIH-9201; ET-751; KIH-6127 y KIH-2023.

5 Para la aplicación, las formulaciones presentes en una forma usual en el comercio se diluyen de una manera usual, p.ej. mediante agua en los casos de polvos para proyectar, concentrados emulsionables, dispersiones y granulados dispersables en agua. Las formulaciones en forma de polvos finos, los granulados para el suelo o respectivamente para esparcir, así como las soluciones atomizables, usualmente ya no se diluyen con otras sustancias inertes antes de la aplicación. Con las condiciones externas tales como la temperatura, la humedad, el tipo del herbicida utilizado, etc., varía la necesaria cantidad a consumir de los compuestos de la fórmula (I). Ésta puede fluctuar dentro de amplios límites, p.ej. entre 0,001 y 1,0 o más kg/ha de la sustancia activa, preferiblemente, sin embargo, está situada entre 0,005 y 750 g/ha.

15 Los siguientes Ejemplos explican el invento.

A. Ejemplos químicos

La preparación de 5-hidroxi-pirazoles se efectuó según el documento EP-A 0.240.001.

20

1. Preparación de 4-(4-metilsulfonil-3-(2-metoxietilamino)-2-metiltiometil-benzol)-5-hidroxi-1,3-dimetil-pirazol

Etapa 1: Preparación del éster metílico de ácido 4-metilsulfonil-3-fluoro-2-bromometil-benzoico

25

30,75 g (0,12 moles) del éster metílico de ácido 2-metil-3-fluoro-4-metilsulfonil-benzoico se dispusieron previamente en 600 ml de CCl₄. Se mezclaron 35,5 g (0,2 moles) de N-bromo-succinimida (NBS) y 0,86 g (0,002 moles) de peróxido de benzol. Un tercio de la cantidad se añade a la TA (temperatura ambiente). Luego la tanda se calienta a reflujo y al mismo tiempo se "irradia". En el transcurso de una hora se añade en porciones la restante mezcla de NBS y de peróxido de benzol, y se agita durante 2 h a reflujo. La tanda se deja enfriar y se lava con una solución al 10 % de hidrógeno-sulfito de sodio, se seca sobre MgSO₄ y la fase orgánica se concentra totalmente por evaporación .

30

Rendimiento: 40,1 g (98 % del teórico)

¹H-RMN: δ[CDCl₃] 3,3 (s,3H), 4,05(s,3H), 5,0(s,2H), 7,9(d,1H) 8,0(d,1H)

35

Etapa 2: Preparación del éster metílico de ácido 4-metilsulfonil-3-fluoro-2-metil-

51/29

tiometil-benzoico

44,6 g (0,14 moles) del éster metílico de ácido 4-metilsulfonil-3-fluoro-2-bromometil-benzoico se disolvieron en THF (tetrahidrofurano). Se añadieron 10,58 g (0,15 moles) de tiometilato de sodio a la TA y a continuación se calentaron a reflujo durante 5 h. Después de esto se vertieron sobre una mezcla de hielo y agua y se extrajeron con EE (acetato de etilo). Las fases orgánicas reunidas se secaron sobre MgSO₄ y se concentraron totalmente por evaporación..

Rendimiento: 36,12 g (90 % del teórico)

¹H-RMN: δ[CDCl₃] 2,05 (s,3H), 3,25 (s,3H), 3,95 (s,3H), 4,2 (s,2H) 8,85 (d,1H), 8,95 (d,1H)

10

Etapa 3: Ácido 4-metilsulfonil-3-fluoro-2-metiltiometilbenzoico

20 g (0,07 moles) del éster metílico de ácido 4-metilsulfonil-3-fluoro-2-metil-tiometil-benzoico se disolvieron en 400 ml de metanol y se mezclaron con 10,95 g (0,27 moles) de una solución 2 N de NaOH. Se agitó durante 4 h a la TA. El metanol se eliminó. El residuo se recogió en agua y se acidificó con HCl 2 N. A continuación se extrajo con CH₂Cl₂, la fase orgánica se secó sobre MgSO₄ y se concentró totalmente por evaporación.

Rendimiento: 18,3 g (96 % del teórico)

¹H-RMN: δ[CDCl₃] 2,1 (s,3H), 3,25 (s,3H), 4,2 s,2H), 7,95 (d,1H) 8,0 (d,1H)

20

Etapa 4: Ácido 4-metilsulfonil-3-(2-metoxietilamino)-2-metiltiometil-benzoico

2 g (7,2 milimoles) de ácido 4-metilsulfonil-3-fluoro-2-metiltiometilbenzoico se calentaron a reflujo durante cuatro días en 20 g (0,266 moles) de una solución al 60 % de 2-metoxietilamina en agua. La solución fría se acidificó con HCl concentrado a un pH de 1 y se extrajo con EE. La solución orgánica se secó con MgSO₄ y se concentró totalmente por evaporación. Se obtiene un aceite de color pardo.

Rendimiento 2,31 g (96 % del teórico)

¹H-RMN: δ[CDCl₃] 2,1 (s,3H), 3,25 (s,3H), 3,4 (s,3H), 3,3 (t,2H), 3,6 (t,2H), 4,2 (s,2H), 7,6 (d,1H), 7,9 (d,1H)

25

30

Etapa 5: (4-metilsulfonil-3-(2-metoxietilamino)-2-metiltiometil)benzoato de 1,3-dimetil-5-pirazolilo (Variante 1)

1,55 g (4,7 milimoles) de ácido 4-metilsulfonil-3-(2-metoxietilamino)-2-metiltiometil-benzoico se dispusieron previamente con 0,55 g (4,9 milimoles) de 1,3-dimetil-5-pirazolona en 50 ml de CH₂Cl₂. Después de haber añadido una plzca de espátula de DMAP (dimetilaminopropano) y 0,94 g (4,9 milimoles) del hidrocloreuro de N-(3-dimetilaminopropil)-N-etil-carbodiimida, la tanda se agitó durante 4 h a la TA. Después de haberse terminado

35

52/15

la reacción, se diluyó con CH₂Cl₂, y se lavó con HCl 1 N, con agua y con una solución de NaHCO₃. Después de haber secado con MgSO₄, la fase orgánica se concentró totalmente por evaporación. El producto se purificó mediante cromatografía en columna.

Rendimiento: 0,6 g (28 % del teórico)

5 ¹H-RMN: δ[CDCl₃] 2,0 (s,3H), 2,3 (s,3H), 3,15 (s,3H), 3,45 (s,3H), 3,5 (t,2H), 3,6 (t,2H), 3,75 (s,3H), 4,2 (s,2H), 6,1(s, 1H), 7,6 (d,1H), 7,95 (d,1H)

Etapas 5: (4-metilsulfonil-3-(2-metoxietilamino)-2-metiltiometil)benzoato de 1,3-dimetil-5-pirazolilo (Variante 2)

10 1,55 g (4,7 milimoles) de ácido 4-metilsulfonil-3-(2-metoxietilamino)-2-metiltiometil-benzoico se disolvieron en 90 ml de CH₂Cl₂. Se añadieron a esto una gota de DMF (dimetilformamida) y 0,63 g (5 milimoles) de cloruro de oxalilo y se hirvieron a reflujo durante 4 h. A continuación se concentró totalmente por evaporación, se disolvió de nuevo en 90 ml de CH₂Cl₂ y se mezcló con 0,55 g (4,9 milimoles) de 1,3-dimetil-5-pirazolona y 0,5
15 g (5 milimoles) de NEt₃ (triethylamina). La tanda se agitó durante 4 h a la TA. Después de haberse terminado la reacción, se diluyó con CH₂Cl₂, y se lavó con HCl 1 N, con agua y con una solución de NaHCO₃. Después de haber secado con MgSO₄, la fase orgánica se concentró totalmente por evaporación. El producto se purificó mediante cromatografía en columna.

20 Rendimiento: 0,5 g (23 % del teórico)

¹H-RMN: [CDCl₃] 2,0 (s,3H), 2,3 (s,3H), 3,15 (s,3H), 3,45 (s,3H), 3,5 (t,2H), 3,6 (t,2H), 3,75 (s,3H), 4,2 (s,2H), 6,1(s, 1H), 7,6 (d,1H), 7,95 (d,1H)

25 Etapas 6: 4-(4-metilsulfonil-3-(2-metoxietilamino)-2-metiltiometil-benzoil)-5-hidroxi-1,3-dimetil-pirazol

0,2 g (0,5 milimoles) de (4-metilsulfonil-3-(2-metoxietilamino)-2-metiltiometil)benzoato de 1,3-dimetil-5-pirazolilo se disolvieron en 20 ml de acetonitrilo. Después de haber añadido 2 gotas de cianhidrina de acetona así como 0,11 ml (0,8 milimoles) de NEt₃ se agitó durante 2 h a la TA. A continuación se añadieron 0,01 g (0,2 milimoles) de KCN y se agitó todavía
30 una vez más durante 2 h. El disolvente se eliminó a continuación. El residuo se recogió en agua, se acidificó con HCl 1 N a un pH de 1 y a continuación se extrajo con CH₂Cl₂. Después de haber secado con MgSO₄, la fase orgánica se concentró totalmente por evaporación. La purificación del producto se efectuó mediante una HPLC (cromatografía en fase líquida de alto rendimiento) preparativa.

35 Rendimiento: 0,07 g (35 % del teórico)

¹H-RMN: δ[CDCl₃] 1,8 (s,3H), 2,05 (s,3H), 3,25 (s,3H), 3,4 (s,3H), 3,55 (t,2H),

3,6 (t,2H), 3,65 (s,3H), 3,85 (s,2H), 7,0(d, 1H), 7,95 (d,1H)

2. Preparación de 4-(4-metilsulfonil-3-(2-metoxietilamino)-1-(metilsulfonilmetil)-benzofil-5-hidroxi-1-etil-pirazol

5

Etapas 1: (4-metilsulfonil-3-(2-metoxi-etilamino)-2-metiltiometil)benzoato de 1-etil-5-pirazolilo

3,11 g (9,3 milimoles) de ácido 4-metilsulfonil-3-(2-metoxi-etilamino)-2-metiltiometil-benzoico se dispusieron previamente con 1,1 g (9,8 milimoles) de 1-etil-5-pirazolona en 100 ml de CH₂Cl₂. Después de haber añadido una pizca de espátula de DMAP y 1,88 g (9,8 milimoles) del hidrocloreto de N-(3-dimetilaminopropil)-N-etil-carbodiimida la tanda se agitó durante 4 h a la TA. Después de haberse terminado la reacción, se diluyó con CH₂Cl₂, y se lavó con HCl 1 N, con agua y con una solución de NaHCO₃. Después de haber secado con MgSO₄, la fase orgánica se concentró totalmente por evaporación. El producto se purificó mediante cromatografía en columna.

Rendimiento: 2,31 g (58 % del teórico)

¹H-RMN: δ[CDCl₃] 1,4 (t,3H), 2,05 (s,3H), 3,25 (s,3H), 3,4 (s,3H), 3,45 (t,2H), 3,6 (t,2H), 4,1 (q,2H), 4,2 (s,2H), 6,25(s, 1H), 7,5 (s,1H), 7,6 (d,1H), 7,95 (d,1H)

20 **Etapas 2:** (4-metilsulfonil-3-(2-metoxietilamino)-2-(metilsulfonilmetil)benzoato de 1-etil-5-pirazolilo

1,5 g (3,5 milimoles) de (4-metilsulfonil-3-(2-metoxietilamino)-2-(metiltiometil)benzoato de 1-etil-5-pirazolilo se enfriaron a 0°C en 100 ml de CH₂Cl₂ y se añadieron en porciones 2,16 g (8,8 milimoles) de ácido m-cloroperbenzoico. Se dejó llegar a la TA y se agitó durante 4 h a esta temperatura. Luego se diluyó con 100 ml de CH₂Cl₂, y se lavó con una solución de NaHCO₃, con una solución de Na₂S₂O₃ y luego todavía una vez más con una solución de NaHCO₃. La fase orgánica se secó con MgSO₄ y se concentró totalmente por evaporación.

Rendimiento: 1,33 g (82 % del teórico)

30 ¹H-RMN: δ[CDCl₃] 1,4 (t,3H), 2,9 (s,3H), 3,35 (s,3H), 3,45 (t,2H), 3,5 (s,3H), 3,6 (t,2H), 4,1 (q,2H), 6,2 (s, 1H), 7,5 (s,1H), 7,95 (d,1H), 8,2 (d,1H)

Etapas 3: 4-(4-metilsulfonil-3-(2-metoxietilamino)-1-(metilsulfonilmetil)-benzofil-5-hidroxi-1-etil-pirazol

35 0,3 g (0,7 milimoles) de (4-metilsulfonil-3-(2-metoxietilamino)-2-(metilsulfonilmetil)-benzoato de 1-etil-5-pirazolilo se disolvieron en 20 ml de acetonitrilo. Después de haber

añadido 2 gotas de cianhidrina de acetona así como 0,12 ml (1,1 milimoles) de NEt₃, la tinda se agitó durante 2 h a la TA. A continuación se añadieron 0,02 g (0,3 milimoles) de KCN y se agitó todavía una vez más durante 2 h. El disolvente se eliminó a continuación. El residuo se recogió en agua, se acidificó con HCl 1 N a un pH de 1 y a continuación se
5 extrajo con CH₂Cl₂. Después de haber secado con MgSO₄ la fase orgánica se concentró totalmente por evaporación. La purificación del producto se efectuó mediante una HPLC preparativa.

Rendimiento: 0,1 g (33 % del teórico)

¹H-RMN: δ[CDCl₃] 1,4 (t,3H), 2,9 (s,3H), 3,35 (s,3H), 3,4 (s,3H), 3,4 (t,2H),
10 3,6 (t,2H), 4,1 (q,2H), 5,0 (s,2H), 7,45 (s,1H), 7,5 (d,1H), 8,15 (d,1H)

Los Ejemplos expuestos en la siguiente Tabla se prepararon de una manera análoga a los métodos arriba mencionados o bien son obtenibles de una manera análoga a los métodos
15 arriba mencionados.

Las abreviaturas aquí utilizadas significan:

- Bn = Bencilo

c-Pr = ciclo-Propilo

Ph = Fenilo

EE = Acetato de etilo
- Bu = n-Butilo

Et = Etilo

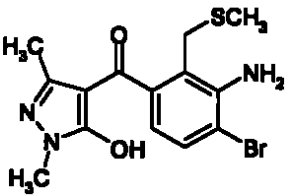
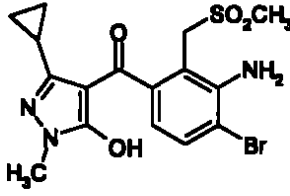
Pr = n-Propilo

P.f. = Punto de fusión
- Bz = Benzolilo

Me = Metilo

TA = Temperatura ambiente

Tabla 1:

Nº	Estructura	Datos físicos*
1		¹ H-RMN: δ[CDCl ₃] 1,78 (s,3H), 2,02 (s,3H), 3,6 (s,3H), 3,75 (s,2H), 4,85 (s,2H), 6,58(d, 1H), 7,45 (d,1H)
2		¹ H-RMN: δ[CDCl ₃] 0,65 (m,2H), 0,85 (m,2H), 1,05 (mt,1H), 2,99 (s,3H), 4,59 (s,2H), 5,15 (s,2H), 6,85(d, 1H), 7,55 (d,1H)

23

Nº	Estructura	Datos físicos*
3		¹ H-RMN: δ[CDCl ₃] 1,8 (s,3H), 2,99 (s,3H), 3,61 (s,3H), 4,55 (s,2H), 5,15 (s,2H), 6,7(d, 1H), 7,58 (d,1H)
4		¹ H-RMN: δ[CDCl ₃] 1,05 (t,3H), 1,8 (m,2H), 2,2 (s,3H), 3,02 (t,2H), 3,05 (s,3H), 3,79 (s,3H), 4,6 (s,2H), 5,2 (s,2H), 6,75(d, 1H), 7,55 (d,1H)
5		
6		¹ H-RMN: δ[CDCl ₃] 1,45 (t,3H), 3,0 (s,3H), 4,05 (q,2H), 4,7 (s,2H), 6,98 (d,2H), 7,62 (d, 1H)
7		
8		

54
56

Nº	Estructura	Datos físicos*
9		
10		
11		
12		¹ H-RMN: δ[CDCl ₃] 1,85 (s,3H), 2,92 (s,3H), 3,39 (s,3H), 3,42 (s,3H), 3,42 (t,2H), 3,59 (t,2H), 3,62 (s,3H), 4,85 (s,2H), 7,3 (d, 1H), 8,15 (d,1H)
13		¹ H-RMN: δ[CDCl ₃] 0,6 (m,2H), 0,85 (m,2H), 1,15 (mt,1H), 2,9 (s,3H), 3,4 (s,3H), 3,42 (t,2H), 3,42 (s,3H), 3,58 (t,2H), 3,6 (s,3H), 4,9 (s,2H), 5,2 (s,1H), 7,45 (d,1H), 8,15 (d,1H)

55
57

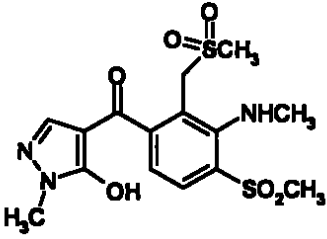
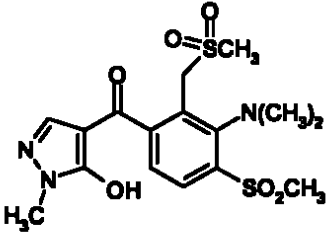
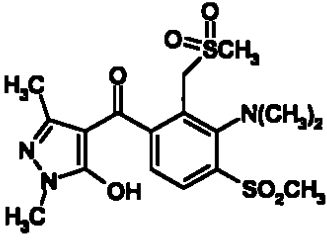
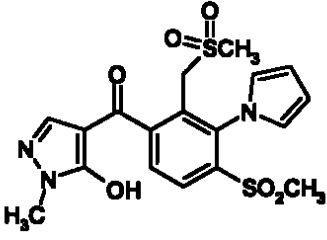
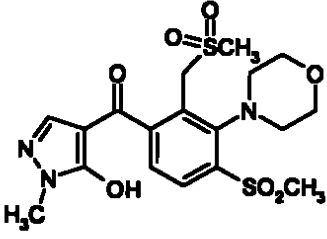
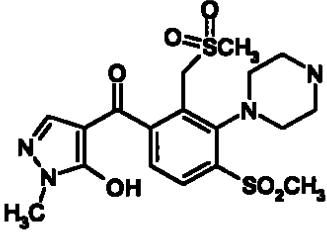
Nº	Estructura	Datos físicos*
14		¹ H-RMN: δ[CDCl ₃] 1,8 (s,3H), 2,05 (s,3H), 3,25 (s,3H), 3,4 (s,3H), 3,55 (t,2H), 3,6 (t,2H), 3,65 (s,3H), 3,85 (s,2H), 7,0(d, 1H), 7,95 (d,1H)
15		
16		
17		
18		
19		
20		¹ H-RMN: δ[CDCl ₃] 2,18 (s,3H), 3,26 (s,3H), 3,4 (s,3H), 3,5 (t,2H), 3,6 (t,2H), 3,72 (s,3H), 4,0 (s,2H), 7,2(d, 1H), 7,4 (s,1H), 7,96 (d,1H)

56
58

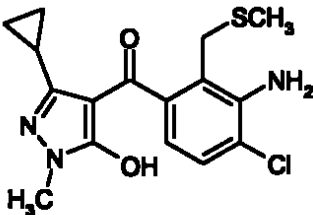
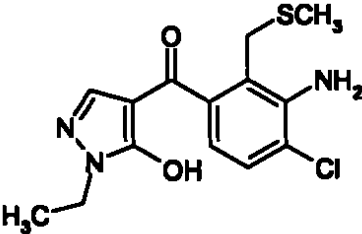
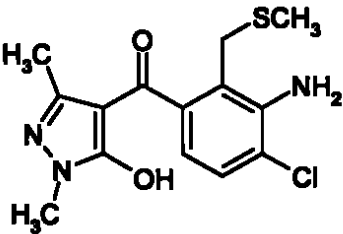
Nº	Estructura	Datos físicos*
21		
22		
23		¹ H-RMN: δ[CDCl ₃] 1,4 (t,3H), 2,9 (s,3H), 3,35 (s,3H), 3,4 (s,3H), 3,4 (t,2H), 3,6 (t,2H), 4,1 (q,2H), 5,0 (s,2H), 7,45 (s,1H), 7,5 (d,1H), 8,15 (d,1H)
24		
25		
26		

57
39

Nº	Estructura	Datos físicos*
27		
28		
29		
30		
31		
32		

N°	Estructura	Datos físicos*
33		
34		
35		
36		
37		
38		

Nº	Estructura	Datos físicos*
39		
40		
41		
42		
43		¹ H-RMN: δ[CDCl ₃] 2,0 (s,3H), 3,7 (s,3H), 3,9 (s,2H), 4,4 (s,2H), 6,9 (d, 1H), 7,3 (d,1H), 7,4 (s,1H)

Nº	Estructura	Datos fisicos*
44		¹ H-RMN: δ[CDCl ₃] 0,6 (m,2H), 0,8 (m,2H), 1,1 (m,1H), 2,0 (s,3H), 3,6 (s,3H), 3,8 (s,2H), 4,9 (s,2H), 6,8 (d, 1H), 7,3 (d,1H)
45		¹ H-RMN: δ[CDCl ₃] 1,5 (t,3H), 2,0 (s,3H), 3,9 (s,2H), 4,1 (q,2H), 4,8 (s,2H), 6,9 (d, 1H), 7,3 (d,1H), 7,4 (s,1H)
46		¹ H-RMN: δ[CDCl ₃] 1,8 (s,3H), 2,0 (s,3H), 3,6 (s,3H), 3,7 (s,2H), 4,8 (s,2H), 6,6 (d, 1H), 7,3 (d,1H)

B. Ejemplos de formulación

1. Agente para espolvorear

5 Se obtiene un agente para espolvorear, mezclando 10 partes en peso de un compuesto de la fórmula general (I) y 90 partes en peso de talco como material inerte, y desmenuzándolas en un molino de impactos.

2. Polvo dispersable

10 Se obtiene un polvo humectable, fácilmente dispersable en agua, mezclando 25 partes en peso de un compuesto de la fórmula general (I), 64 partes en peso de cuarzo con un contenido de caolín como material inerte, 10 partes en peso de una sal de potasio de ácido lignina-sulfónico y 1 parte en peso de una sal de sodio de ácido oleoil-metil-táurico como agentes humectantes y dispersantes, y moliéndolas en un molino de púas.

15

3. Concentrado para dispersión

Se obtiene un concentrado para dispersión fácilmente dispersable en agua, mezclando 20 partes en peso de un compuesto de la fórmula general (I), 6 partes en peso de un alquil-fenol-poliglicol-éter (®Triton X 207), 3 partes en peso de un isotridecanol-poliglicol-éter (8 OE = óxido de etileno) y 71 partes en peso de un aceite mineral parafínico (intervalo de ebullición p.ej. de aproximadamente 255 hasta 277°C), y moliéndolas en un molino de 5 bolas con fricción hasta una finura de por debajo de 5 micrómetros.

4. Concentrado emulsionable

Se obtiene un concentrado emulsionable a partir de 15 partes en peso de un compuesto de la fórmula general (I), 75 partes en peso de ciclohexanona como disolvente y 10 partes en peso de un nonil-fenol oxietilado como emulsionante.

5. Granulado dispersable en agua

Se obtiene un granulado dispersable en agua, mezclando

15	75	partes en peso de un compuesto de la fórmula general (I),
	10	" " de una sal de calcio de ácido lignina-sulfónico,
	5	" " de lauril-sulfato de sodio,
	3	" " de un poli(alcohol vinílico), y
	7	" " de caolín,

20 moliéndolas en un molino de púas y granulando el polvo en un lecho fluidizado mediante aplicación por rociado de agua como líquido de granulación.

Se obtiene también un granulado dispersable en agua, homogeneizando y desmenuzando previamente en un molino de coloides

25	25	partes en peso de un compuesto de la fórmula general (I),
	5	" " de una sal de sodio de ácido 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfónico,
	2	" " de una sal de sodio de ácido oleoil-metil-táurico,
	1	" " de un poli(alcohol vinílico),
30	17	" " de carbonato de calcio, y
	50	" " de agua,

a continuación moliéndolas en un molino de perlas, y atomizando y secando la suspensión así obtenida en una torre de atomización mediante una boquilla para un sólo material.

C. Ejemplos biológicos

35

1. Efecto herbicida contra plantas dañinas antes del brote

Semillas de plantas de malezas mono- y di-cotiledóneas se colocan dentro de macetas de cartón en tierra de légamo arenoso y se cubren con tierra. Los compuestos conformes al invento, formulados en forma de polvos humectables o bien de concentrados para emulsionar, se aplican luego en diferentes dosificaciones sobre la superficie de la tierra de cubrimiento en forma de una suspensión o bien emulsión acuosa con una cantidad consumida de agua que, convertida por cálculo, es de 600 a 800 l/ha. Después del tratamiento, las macetas se colocan en un invernadero y se mantienen en buenas condiciones de crecimiento para las malezas. La evaluación óptica de los daños para las plantas o bien para el brote se efectúa después de haber brotado las plantas sometidas a ensayo tras de un período de tiempo de ensayo de 3 a 4 semanas, en comparación con testigos sin tratar. En este caso, los compuestos conformes al invento presentan una sobresaliente actividad contra un amplio espectro de plantas dañinas mono- y di-cotiledóneas económicamente importantes. Así, por ejemplo, los compuestos N° 2 y 3 conformes al invento, en una dosificación de 320 g/ha, muestran un efecto de por lo menos un 90 % contra las plantas dañinas *Stellaria media*, *Amaranthus retroflexus*, *Chenopodium album*, *Veronica persica* y *Abutilon theophrasti*.

2. Efecto herbicida contra plantas dañinas después del brote

Semillas de plantas dañinas mono- y di-cotiledóneas se disponen en un suelo de légamo arenoso dentro de macetas de cartón, se cubren con tierra y se cultivan en un invernadero en buenas condiciones de crecimiento. A las dos a tres semanas después de la siembra, las plantas sometidas a ensayo se tratan en el estadio de tres hojas. Los compuestos conformes al invento, formulados como polvos para proyectar o bien como concentrados para emulsionar, se atomizan en diferentes dosificaciones sobre la superficie de las partes verdes de las plantas con una cantidad consumida de agua que, convertida por cálculo, es de 600 a 800 l/ha. Después de un período de tiempo de 3 a 4 semanas de permanencia de las plantas sometidas a ensayo en el invernadero en óptimas condiciones de crecimiento, se valora ópticamente el efecto de los compuestos. En este caso, los compuestos conformes al invento presentan una sobresaliente actividad contra un amplio espectro de plantas dañinas mono- y di-cotiledóneas económicamente importantes. Así, por ejemplo, el compuesto conforme al invento del N° 4, en una dosificación de 320 g/ha, muestra un efecto de por lo menos un 90 % contra las plantas dañinas *Setaria viridis*, *Echinochloa crus galli*, *Sinapis arvensis*, *Stellaria media*, *Amaranthus retroflexus*, *Chenopodium album* y *Fallopia convolvulus*.

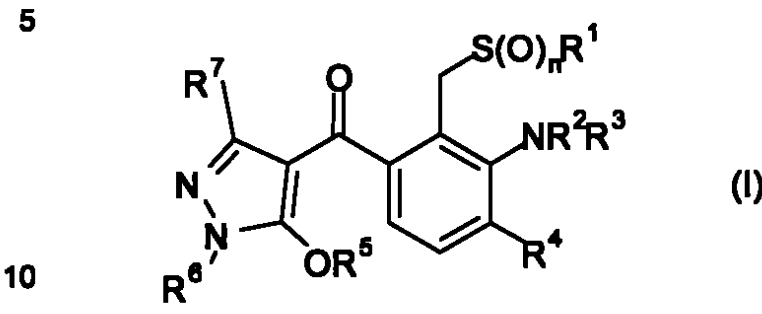
35

3. Compatibilidad con las plantas cultivadas

En otros ensayos realizados en un invernadero, semillas de cebada y de plantas dañinas mono- y di-cotiledóneas se disponen en un suelo de légamo arenoso, se cubren con tierra y se colocan en un invernadero, hasta que las plantas hayan desarrollado de dos a tres hojas verdaderas. El tratamiento con los compuestos conformes al invento de la fórmula (I) se efectúa entonces tal como se describe arriba en el párrafo 2. A las cuatro a cinco semanas después de la aplicación y del período de tiempo de permanencia en el invernadero, se comprueba mediante valoración óptica, que los compuestos conformes al invento presentan una sobresaliente compatibilidad frente a importantes plantas cultivadas, en particular trigo, maíz y arroz. Así, por ejemplo, el compuesto conforme al invento del N° 6, en una dosificación de 100 g/ha, muestra un efecto de por lo menos un 95 % contra las plantas dañinas *Echinochloa crus galli*, *Sagittaria pygmaea*, *Cyperus serotinus* y *Scirpus juncoides*, no causándose al mismo tiempo ningún daño a la planta cultivada arroz.

Reivindicaciones de patente:

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



en la que

R¹ significa alquilo C₁-C₈;

15 R² y R³ significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, cicloalquilo C₃-C₈, alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈ o alquinilo C₂-C₈ sustituido s veces con radicales tomados del conjunto formado por halógeno, alcoxi C₁-C₄ y alquil C₁-C₄-tio,

o

20 NR²R³ forman un radical heterocíclico de 5 o 6 miembros, tomado del conjunto formado por 1-pirrolilo, 1-pirrolidinilo, 1-piperidinilo, 1-pirazolilo, 1,2,3-triazol-1-ilo, 1,2,4-triazol-1-ilo, 1-tetrazolilo, 1-pirazolidinilo, 1-imidazolilo, 2-isoxazolidinilo, 3-oxazolidinilo, 1,2,3-oxadiazolidin-2-ilo, 1,2,3-oxadiazolidin-3-ilo, 1,2,4-oxadiazolidin-2-ilo, 1,2,3-oxadiazolidin-4-ilo, 1,3,4-oxadiazolidin-3-ilo, 1,3,4-oxadiazolidin-4-ilo, 3-tiazolidinilo, 2,3-tiadiazolidin-2-ilo, 25 1,2,3-tiadiazolidin-3-ilo, 1,2,4-tiadiazolidin-2-ilo, 1,2,3-tiadiazolidin-4-ilo, 1,3,4-tiadiazolidin-3-ilo, 1,3,4-tiadiazolidin-4-ilo, 1-morfolinilo, 2,3-dihidropirrol-1-ilo, 2,5-dihidropirrol-1-ilo, 2,3-dihidroisoxazol-2-ilo, 2,5-dihidro-isotiazol-1-ilo, 1,2-dihidropiridin-1-ilo, 1,4-dihidropiridin-1-ilo, 3,4,5,6-tetrahidropiridin-1-ilo, 1-piperazinilo y 1-tetrahidropirimidinilo, estando los radicales heterocíclicos, mencionados precedentemente, sustituidos s veces con 30 sustituyentes tomados del conjunto que consiste en halógeno, ciano, alcoxi C₁-C₄, trifluorometilo, trifluoroetilo, fluoro-alquilo C₁-C₃, fluoro-alcoxi C₁-C₃, ciano-alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalquil C₃-C₈-alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃-metilo;

R⁴ significa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, halógeno-alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, 35 alquil C₁-C₄-tio, alquil C₁-C₄-sulfinilo o alquil C₁-C₄-sulfonilo;

167

R⁵ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₆-carbonilmetilo, fenilsulfonilo, alquilo C₁-C₄ sulfonilo sustituido s veces con halógeno, fenilsulfonilo sustituido una vez con metilo o halógeno, bencilo sustituido s veces con halógeno, nitro o metoxi, 5 o benzilmetilo sustituido s veces con halógeno, nitro, metilo o metoxi;

R⁶ significa alquilo C₁-C₄;

10 **R⁷** significa hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆;

n significa 0, 1 o 2;

s significa 0, 1, 2 o 3;

15 **t** significa 1, 2 o 3.

2. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, en los que

R¹ significa metilo;

20 **R² y R³**, independientemente uno de otro, significan hidrógeno, ciclopropilo, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆ o alquilo C₁-C₆ sustituido con un radical alcoxi C₁-C₄, o

25 **NR²R³** forman un radical heterocíclico de 5 o 6 miembros tomados del conjunto formado por 1-pícolilo, 1-pirrolidinilo, 1-piperidinilo, 1-pirazolilo, 1,2,3-triazol-1-ilo, 1,2,4-triazol-1-ilo, 1-tetrazolilo, 1-pirazolidinilo, 1-imidazolilo, 2-isoxazolidinilo, 3-oxazolidinilo, 1,2,3-oxadiazolidin-2-ilo, 1,2,3-oxadiazolidin-3-ilo, 1,2,4-oxadiazolidin-2-ilo, 1,2,3-oxadiazolidin-4-ilo, 1,3,4-oxadiazolidin-3-ilo, 1,3,4-oxadiazolidin-4-ilo, 3-tiazolidinilo, 2,3-tiadiazolidin-2-ilo, 1,2,3-tiadiazolidin-3-ilo, 1,2,4-tiadiazolidin-2-ilo, 1,2,3-tiadiazolidin-4-ilo, 1,3,4-tiadiazolidin-3-ilo, 1,3,4-tiadiazolidin-4-ilo, 1-morfolinilo, 2,3-dihidropirrol-1-ilo, 2,5-dihidropirrol-1-ilo, 2,3-dihidroisoxazol-2-ilo, 2,5-dihidroisotiazol-1-ilo, 1,2-dihidropiridin-1-ilo, 1,4-dihidropiridin-1-ilo, 3,4,5,6-tetrahidropiridin-1-ilo, 1-piperazinilo y 1-tetrahidropirimidinilo, estando los radicales heterocíclicos, mencionados precedentemente, sustituidos s veces con sustituyentes tomados del conjunto que consiste en halógeno, metoxi y trifluorometilo; 30 **n** significa 0 o 2.

35 3. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en los que

R⁴ significa bromo, cloro, fluoro, trifluorometilo, metilsulfonilo o etilsulfonilo, y

666

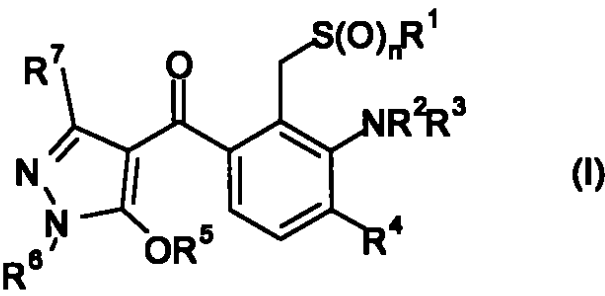
- R⁶** significa hidrógeno, n-propilsulfonilo o benzoílmétilo.
4. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, en los que
R⁶ significa metilo o etilo;
- 5 **R⁷** significa hidrógeno, metilo o ciclopropilo.
5. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, en la que
R² y **R³**, independientemente uno de otro, significan hidrógeno, metilo, etilo, ciclopropilo o metoxietilo,
- 10 o
NR²R³ forman un radical tomado del conjunto formado por 1-pirrolilo, 1-pirazolilo, 1-morfolinilo y 1-piperazinilo.
6. Agentes herbicidas, caracterizados por un contenido eficaz como herbicida de por
15 lo menos un compuesto de la fórmula general (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5.
7. Agentes herbicidas de acuerdo con la reivindicación 6 en mezcla con agentes
coadyuvantes de formulación.
- 20
8. Procedimiento para la represión de plantas indeseadas, caracterizado porque una
cantidad eficaz de por lo menos un compuesto de la fórmula general (I) de acuerdo con
una de las reivindicaciones 1 hasta 5 o de un agente herbicida de acuerdo con la
reivindicación 6 o 7 se aplica sobre las plantas o sobre el sitio del crecimiento indeseado
25 de las plantas.
9. Utilización de compuestos de la fórmula general (I) de acuerdo con una de las
reivindicaciones 1 hasta 5 o de agentes herbicidas de acuerdo con la reivindicación 6 o 7
para la represión de plantas indeseadas.
- 30
10. Utilización de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizada porque los
compuestos de la fórmula general (I) se emplean para la represión de plantas indeseadas
en cultivos de plantas útiles.
- 35 11. Utilización de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada porque las plantas
útiles son plantas útiles transgénicas.

Resumen:

Se describen 3-amino-2-tiometil-benzolpirazoles de la fórmula (I) y su utilización como herbicidas.

5

10



En esta fórmula general (I), R¹ hasta R⁹ representan diferentes radicales.

88
70

De: LA ADMINISTRACIÓN DE EXAMEN PRELIMINAR
INTERNACIONAL

PCT

Destinatario:
BAYER CROPSCIENCE GMBH
Patent- und Lizenzabteilung
Industriepark Höchst, Gebäude K 607
65926 Frankfurt
ALEMANIA

NOTIFICACIÓN DE TRANSMISIÓN DEL INFORME
DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE
PATENTABILIDAD

(Regla 71.1 del PCT)

		Fecha de expedición (día/mes/año)	23.03.2006
Referencia del expediente del solicitante o del mandatario BCS 04-1010		NOTIFICACIÓN IMPORTANTE	
Solicitud Internacional nº PCT/EP2005/002908	Fecha de presentación internacional (día/mes/año) 18.03.2005	Fecha de prioridad (día/mes/año) 03.04.2004	
Solicitante BAYERCROPSCIENCE GMBH			

1. Se notifica al solicitante que la Administración encargada del examen preliminar internacional ha emitido el informe de examen preliminar internacional para la solicitud internacional y se lo transmite adjunto, acompañado, si procede, de sus anexos.
2. Se transmite una copia del presente informe y, si procede, de sus anexos, a la Oficina Internacional para comunicación a todas las Oficinas elegidas.
3. Si alguna Oficina elegida lo exige, la Oficina Internacional realizará una traducción en inglés del informe (con exclusión de sus anexos) y la transmitirá a las Oficinas interesadas.
4. **RECORDATORIO**

Para iniciar la fase nacional ante cada Oficina elegida, el solicitante debe cumplir ciertos actos (presentación de traducción y pago de las tasas nacionales) en el plazo de 30 meses desde la fecha de prioridad (o más tarde por lo que respecta a ciertas Oficinas) (Artículo 39.1)) (véase también el recordatorio enviado por la Oficina Internacional en el formulario PCT/IB/301).

Cuando deba entregarse una traducción de la solicitud internacional a una Oficina elegida, se incluirá la traducción de cualquier anexo del informe de examen preliminar internacional. Corresponde al solicitante preparar la traducción en cuestión y entregarla directamente a cada Oficina elegida interesada.

Para más amplios detalles en lo relativo a los plazos aplicables y las exigencias de las Oficinas elegidas, véase el Volumen II de la Guía del Solicitante PCT.

Se llama la atención del solicitante sobre el Artículo 33.5 que prevé que los criterios de novedad, actividad inventiva y de aplicación industrial definidos en el Artículo 33.2 a 4 sólo servirán a los efectos del examen preliminar internacional, y que "todo Estado contratante puede aplicar criterios adicionales o diferentes al objeto de decidir, en ese Estado, si la invención es patentable o no" (véase también el artículo 27.5). Tales criterios adicionales pueden afectar, por ejemplo, a las excepciones de patentabilidad, requisitos específicos relativos a la divulgación, la claridad de las reivindicaciones o sobre la cuestión de si las reivindicaciones se fundan en la descripción.

Nombre y dirección postal de la Administración encargada del examen preliminar internacional Europäische Patentamt – P.B 5818 Patentleer 2 NL-2280 HV Rijswijk Pay Bas Telef. +31 70 340 – 2040 Tlx 31 851 epo nl Nº de fax: +31 70 340 – 3018	Funcionario autorizado Lafitte-de Jong, S Nº de teléfono: +31 70 340-4827
--	---

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES

PCT

INFORME PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE PATENTABILIDAD
(Capítulo II del Tratado de Cooperación en materia de Patentes)

Referencia del expediente del solicitante o del mandatario BCS 04-1010	PARA ACCIÓN Véase formulario PCT/IPEA/416	
Solicitud Internacional nº PCT/EP 2005/002908	Fecha de presentación internacional (Día/mes/año) 18.03.2005	Fecha de prioridad (día/mes/año) 03.04.2004
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o a la vez clasificación nacional e IPC C07D231/20, A01N43/56		
Solicitante BAYER CROPSCIENCE GMBH		

1. El presente Informe preliminar internacional sobre patentabilidad, se establece por esta Administración encargada del examen preliminar internacional según el Artículo 35 y se transmite al solicitante conforme al Artículo 36. 2. Este INFORME comprende <u>4</u> hojas, incluida la presente hoja de portada. 3. Este Informe también contiene ANEXOS, que comprenden a. ☐ (remitido al solicitante y a la Oficina Internacional) un total de _____ hojas, descritas a continuación ☐ hojas de la descripción, las reivindicaciones y/o los dibujos que han sido modificadas y que sirven de base al presente Informe, y/o de hojas que contienen rectificaciones autorizadas por esta Administración (véase la Regla 70.16 y la Instrucción Administrativa 807 del PCT) ☐ hojas que reemplazan a otras hojas anteriores, pero que esta Administración considera que contienen modificaciones que se extienden más allá de la divulgación de la invención tal como fue originalmente presentada, según se indica en el punto 4 del Recuadro I y en el Recuadro Suplementario b. ☐ (remitido únicamente a la Oficina Internacional) un total de (indicar tipo y número de soporte(s) electrónico(s)) _____, que contiene una lista de secuencias y/o tabla(s) relativas(s), sólo en formato legible por ordenador, como se indica en el Recuadro Suplementario relativo a Listas de Secuencias (ver Instrucción Administrativa 802).
4. El presente Informe contiene Indicaciones relativas a los puntos siguientes: ☒ Recuadro I Base de este Informe ☐ Recuadro II Prioridad ☐ Recuadro III No formulación de opinión sobre la novedad la actividad inventiva y la aplicación industrial ☐ Recuadro IV Falta de unidad de invención ☒ Recuadro V Declaración motivada según el Artículo 35.2) sobre la novedad, la actividad inventiva y la aplicación industrial; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración ☐ Recuadro VI Ciertos documentos citados ☐ Recuadro VII Defectos en la solicitud internacional ☐ Recuadro VIII Observaciones relativas a la solicitud internacional

Fecha de presentación de la solicitud de examen preliminar internacional 05.01.2006	Fecha de finalización del presente informe 22.03.2006
Nombre y dirección postal de la Administración encargada del examen preliminar internacional Europäisches Patentamt – P.B 5818 Patentean 2 NL-2280 HV Rijswijk Pay Bas Telef. +31 70 340 – 2040 Tx: 31 651 epo nl Nº de fax +31 70 340 – 3016	Funcionario autorizado De Jong, B Nº de teléfono +31 70 340-

Formulario PCT/IPEA/409 (hoja de portada) (Enero 2004)

INFORME PRELIMINAR INTERNACIONAL
SOBRE PATENTABILIDAD

Solicitud Internacional N°
PCT/EP 2005/002906

Recuadro I. Base de este Informe

1. Por lo que respecta al idioma, este informe se ha establecido sobre la base de la solicitud internacional en el idioma en el cual se depositó, salvo indicación en contra señalada a continuación.
- ☐ Este informe está basado en una traducción del idioma original al siguiente idioma _____, que es el de una traducción proporcionada a los fines de:
- ☐ búsqueda internacional (según (Reglas 12.3 y 23.1. b))
 - ☐ publicación de la solicitud internacional (según Regla 12.4)
 - ☐ examen preliminar internacional (según Reglas 55.2 y/o 55.3)
2. Por lo que respecta a los elementos de la solicitud internacional, esta opinión se ha establecido sobre la base de (las hojas de reemplazo que hayan sido enviadas a la Oficina receptora en respuesta a un requerimiento según el artículo 14 se las denomina en este informe como "inicialmente presentadas" y no se anexas al informe):

La descripción, Páginas

1-38, tal como se presentaron/enviaron inicialmente

Las reivindicaciones, número

1-11, tal como se presentaron/enviaron inicialmente

- ☐ Una lista de secuencias y/o tabla(s) relativa(s) – ver Recuadro Suplementario relativo a Listas de Secuencias
3. ☐ Las modificaciones ha ocasionado la anulación de:
- ☐ la descripción, páginas _____
 - ☐ las reivindicaciones, N°s _____
 - ☐ los dibujos, hojas/fig. _____
 - ☐ la lista de secuencias (precisar) _____
 - ☐ tabla(s) relativa(s) a la lista de secuencias (precisar) _____
4. ☐ El presente informe ha sido establecido como si no se hubiesen presentado (algunas de) las modificaciones anexadas a este informe y listadas abajo, ya que se ha considerado que iban más allá de la divulgación de la invención tal como fue presentada, como se indica en el Recuadro Suplementario (Regla 70.2.c)).
- ☐ La descripción, páginas _____
 - ☐ Las reivindicaciones, N°s _____
 - ☐ Los dibujos, hojas/fig. _____
 - ☐ La lista de secuencias (precisar) _____
 - ☐ Tabla(s) relativa(s) a la lista de secuencias (precisar) _____

* Si se utiliza el punto 4, algunas o todas estas páginas pueden llevar el sello de "sustituida"

INFORME PRELIMINAR INTERNACIONAL
SOBRE PATENTABILIDAD

Solicitud internacional N°
PCT/EP 2006/002908

Recuadro V. Declaración motivada según el Artículo 35.2) sobre la novedad, la actividad inventiva y la aplicación industrial; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración			
1.	Declaración Novedad (N)	Si:	Reivindicaciones 1-11
		No:	Reivindicaciones
	Actividad inventiva (IS)	Si:	Reivindicaciones 1-11
		No:	Reivindicaciones
	Aplicación industrial (IA)	Si:	Reivindicaciones 1-11
		No:	Reivindicaciones
2.	Citas y explicaciones (Regla 70.7) Véase el recuadro suplementario		

72
74

Acerca del Recuadro V

Se remite a los siguientes documentos:

D1 : US 5 824 802 A (BENKO Y COLABORADORES) 20 de Octubre de 1998

D2 : WO 96/26202 (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT; 29 de Agosto de 1996)

La solicitud se refiere a nuevos 3-amino-2-tiometil-benzolpirazoles de la Fórmula (I) como herbicidas. Los documentos D1 y D2 divulgan compuestos con igual efecto.

En este estado de la técnica, existía la misión de poner a disposición otros compuestos herbicidas adicionales. El problema planteado por esta misión se resolvió con la puesta a disposición de los compuestos de acuerdo con la solicitud.

No era evidente para el experto en la especialidad, cómo llegar desde los compuestos procedentes de D1 y/o D2 a los compuestos de acuerdo con la solicitud.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

PCT

An:																	
BAYER CROPSCIENCE GMBH Patent- und Lizenzabteilung Industriepark Höchst Gebäude K 607 65926 Frankfurt a. M. ALLEMAGNE		<table border="1"><tr><td colspan="2">Bayer CropScience GmbH</td></tr><tr><td colspan="2">Patent- u. Lizenzabteilung K 607</td></tr><tr><td colspan="2">Vorg.</td></tr><tr><td>Eing.</td><td>24. März 2006</td></tr><tr><td>☐ WV</td><td></td></tr><tr><td>☐ ablegen</td><td></td></tr><tr><td>☐ Vert. wie Vorg. / angegebene</td><td></td></tr></table>	Bayer CropScience GmbH		Patent- u. Lizenzabteilung K 607		Vorg.		Eing.	24. März 2006	☐ WV		☐ ablegen		☐ Vert. wie Vorg. / angegebene		MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN BERICHTS ZUR PATENTIERBARKEIT (Regel 71.1 PCT)
Bayer CropScience GmbH																	
Patent- u. Lizenzabteilung K 607																	
Vorg.																	
Eing.	24. März 2006																
☐ WV																	
☐ ablegen																	
☐ Vert. wie Vorg. / angegebene																	
		angabedatum (TagMonatJahr)	22.03.2006														
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts BCS 04-1010		WICHTIGE MITTEILUNG															
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2005/002906	Internationales Anmeldedatum (TagMonatJahr) 18.03.2005	Prioritätsdatum (TagMonatJahr) 03.04.2004															
Anmelder BAYER CROPSCIENCE GMBH																	

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Bericht zur Patentierbarkeit, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Bericht zur Patentierbarkeit enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Der Anmelder wird auf Artikel 33(5) hingewiesen, in welchem erklärt wird, daß die Kriterien für Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit, die im Artikel 33(2) bis (4) beschrieben werden, nur für die internationale vorläufige Prüfung Bedeutung haben, und daß "jeder Vertragsstaat (...) für die Entscheidung über die Patentfähigkeit der beanspruchten Erfindung in diesem Staat zusätzliche oder abweichende Merkmale aufstellen" kann (siehe auch Artikel 27(5)). Solche zusätzlichen Merkmale können z.B. Ausnahmen von der Patentierbarkeit, Erfordernisse für die Offenbarung der Erfindung sowie Klarheit und Stützung der Ansprüche betreffen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde	Bevollmächtigter Bediensteter
 Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 851 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Lafitte-de Jong, S Tel. +31 70 340-4827



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts BCS 04-1010	WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/PEA/18	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2005/002906	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 18.03.2005	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 03.04.2004
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07D231/20, A01N43/56		
Anmelder BAYER CROPSCIENCE GMBH		
1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird. 2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts. 3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen a. ☐ (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt Blätter; dabei handelt es sich um ☐ Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 807 der Verwaltungsvorschriften). ☐ Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht. b. ☐ (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enthalten, nur in computerisierbarer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).		
4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten: ☒ Feld Nr. I Grundlage des Bescheids ☐ Feld Nr. II Priorität ☐ Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit ☐ Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung ☒ Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung ☐ Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen ☐ Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung ☐ Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung		
Datum der Einreichung des Antrags 05.01.2006	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 22.03.2006	
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Bevollmächtigter Bediensteter De Jong, B Tel. +31 70 340- 	

25
29

Feld Nr. I Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- ☐ Der Bericht beruht auf einer Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
- ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 und 23.1 b))
 - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4)
 - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)
2. Hinsichtlich der **Bestandteile*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf *(Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt)*:

Beschreibung, Seiten

1-38 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-11 in der ursprünglich eingereichten Fassung

☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll

3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
- ☐ Beschreibung: Seite
 - ☐ Ansprüche: Nr.
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):
4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigelegten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).
- ☐ Beschreibung: Seite
 - ☐ Ansprüche: Nr.
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

76
78

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung
- | | |
|--------------------------------|---------------------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-11 |
| | Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-11 |
| | Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-11 |
| | Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

7972

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
BERICHT ZUR PATENTIERBARKEIT
(BEIBLATT)**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002906

Zu Punkt V.

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1 : US 5 824 802 A (BENKO ET AL) 20. Oktober 1998

D2 : WO 96/26202 A (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT; 29. August 1996)

Die Anmeldung betrifft neue 3-amino-2-thiomethyl-benzoylpyrazole der Formel (I) als Herbizide. Die Dokumente D1 und D2, offenbaren Verbindungen mit gleicher Wirkung.

Bei diesem Stand der Technik bestand die Aufgabe darin, weitere herbizide Verbindungen zur Verfügung zu stellen. Die Aufgabe wurde mit der Bereitstellung der anmeldungsgemäßen Verbindungen gelöst.

Es war für den Fachmann nicht naheliegend um von den Verbindungen aus D1 und/oder D2 zu den anmeldungsgemäßen Verbindungen zu gelangen.

OLARTE RAISBECK


Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad 06-098548-00000-0000
Por 2005-03-22 16:00:58 Dep 2020 NUECREACIONES
Tra 11 PATENTEYS
Tra 379 FASENACIONALI

PETITORIO - FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

03-11-06

SOLICITUD DE

1

☒

Patente de Invencion

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☐

Capitulo I

☒

Capitulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre BAYER CROPSCIENCE GMBH

Dirección Bruningstrasse 50, 65929

Frankfurt, Alemania

Nacionalidad o Domicilio ALEMANA

Lugar de Constitución: ALEMANIA

Teléfono _____

Fax. _____

E-mail _____

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual _____

Número _____

REPRESENTANTE
APODERADO

Nombre CARLOS R. OLARTE

Dirección World Trade Center Torre A,

Calle 100 No. 8A-37 Piso 10

Teléfono 601-7700 Fax 601-7799

E-mail office@olarteraisbeck.com

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual _____

Número 79782747Bta
TP 74 295

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre VER PAGINA ADJUNTA

Dirección VER PAGINA ADJUNTA

Nacionalidad o Domicilio VER PAGINA ADJUNTA

3

PCT (86)

Solicitud Internacional No PCT/EP2005/002906

Fecha Marzo 18, 2005

Publicacion Internacional No WO 2005/097754

Fecha Octubre 20, 2005

4

Título (54) 3-AMINO-2-TIOMETIL-BENZOÍLPRAZOLES EFICACES COMO
HERBICIDAS

Clasificación Internacional (51) C07D 231/20, A01N 43/56

Prioridad

SI

☒

NO

☐

(33) Pais de Ongen
DE

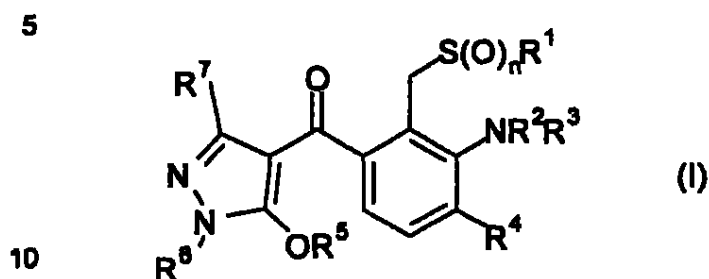
(32) Fecha
Abril 3, 2004

(31) Número de Solicitud
10 2004 016 496 7

81 62

Reivindicaciones de patente

1 Compuestos de la formula (I) o sus sales,



en la que

15 R¹ significa alquilo C₁-C₈,

R² y R³ significan, independientemente uno de otro, hidrogeno, cicloalquilo C₃-C₆, alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₆ o alquinilo C₂-C₆ sustituido a veces con radicales tomados del conjunto formado por halogeno, alcoxi C₁-C₄ y alquil C₁-C₄-tio,

o

20 NR²R³ forman un radical heterociclico de 5 o 6 miembros, tomado del conjunto formado por 1-pirrolilo, 1-pirrolidinilo, 1-pipendinilo, 1-pirazolilo, 1,2,3-triazol-1-ilo, 1,2,4-triazol-1-ilo, 1-tetrazolilo, 1-pirazolidinilo, 1-imidazolilo, 2-isoxazolidinilo, 3-oxazolidinilo, 1,2,3-oxadiazolidin-2-ilo, 1,2,3-oxadiazolidin-3-ilo, 1,2,4-oxadiazolidin-2-ilo, 1,2,3-oxadiazolidin-4-ilo, 1,3,4-oxadiazolidin-3-ilo, 1,3,4-oxadiazolidin-4-ilo, 3-bazolidinilo, 2,3-tiadiazolidin-2-ilo, 25 1,2,3-tiadiazolidin-3-ilo, 1,2,4-tiadiazolidin-2-ilo, 1,2,3-tiadiazolidin-4-ilo, 1,3,4-tiadiazolidin-3-ilo, 1,3,4-tiadiazolidin-4-ilo, 1-morfolinilo, 2,3-dihidropirrol-1-ilo, 2,5-dihidropirrol-1-ilo, 2,3-dihidroisoxazol-2-ilo, 2,5-dihidro-isotiazol-1-ilo, 1,2-dihidropindin-1-ilo, 1,4-dihidropindin-1-ilo, 3,4,5,6-tetrahidropindin-1-ilo 1-piperazinilo y 1-tetrahidropirimidinilo, estando los radicales heterociclicos, mencionados precedentemente, sustituidos a veces con sustituyentes tomados del conjunto que consiste en halogeno, ciano, alcoxi C₁-C₄, 30 trifluorometilo, trifluoroetilo, fluoro-alquilo C₁-C₃, fluoro-alcoxi C₁-C₃, ciano-alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃-metilo,

35 R⁴ significa hidrógeno, halogeno, alquilo C₁-C₄, halogeno-alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄-tio, alquil C₁-C₄-sulfinilo o alquil C₁-C₄-sulfonilo,



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

82

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad 06-008548-00000-0000
Feb 2006-09 29 16 59 66 Dep 2020 NUECREACIONES
Tra 11 PATENTES Y
Ene 379 FASENACION-LII

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACIÓN Y AGILIZACIÓN DEL TRAMITE

PATENTE DE INVENCION ☒	MODELO DE UTILIDAD ☐	USUARIO ()	RADICADOR ()
Indicacion de que se solicita la concesion de una patente		()	☒
Datos de identificacion del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud		()	☒
Descripcion de la invencion		()	☒
Dibujos de ser estos pertinentes		()	☒
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas		()	☒
COMPLETA ☐	INCOMPLETA ☐	()	()

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

Indicacion de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
Datos de identificacion del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud	()	()
Representacion grafica y fotografica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño	()	()
Comprobante de Pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ☐	INCOMPLETA ☐	()

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

Indicacion de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
Datos de identificacion del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud	()	()
Representacion grafica del Esquema Trazado	()	()
Comprobante de Pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ☐	INCOMPLETA ☐	()

Firma Responsable

Fdo. B

Fecha

29-Sep-6

83

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
OLARTE GARCIA CARLOS REINALDO

REFERENCIA	Radicación No	6 98548
	Solicitud internacional	PCT/EP2005/002906
	Fecha inicio fase nacional	03/11/2006
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No	

13587

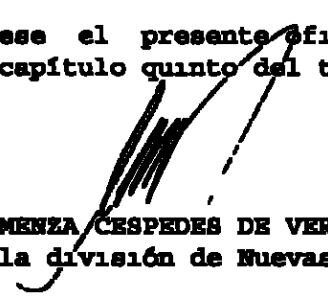
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que

1 La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante (Art 26-k) Decisión 486

2 La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica

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

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No 10 de 2001.


ALIX CARMONA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 24 NOV. 2006
adpall