



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

07-58591

54. TÍTULO

3-CICLOPROFIL-4-(3-AMINO-5-METILBENZOIL) PIRAZOLES

Y SU UTILIZACION COMO HERBICIDAS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

BAYER CROPSCIENCEAG

DOMICILIO

MONHEIM, ALEMANIA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438,019 de Uniquén

22. BOGOTÁ, D. C.,



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-058591- -00000-0000

Fecha: 2007-08-08 16:18:21 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 89

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

SOLICITUD DE:

1

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

2

**SOLICITANTE
(71)**

Nombre: **BAYER CROPSCIENCE AG**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de Alemania.

Dirección: Alfred-Nobelstrasse 50,
40789 Monheim,
Alemania

Domicilio: 40789 Monheim,
Alemania

IDENTIFICACIÓNC.C. ☐NIT ☐C.E. ☐Otro ☐

Cual

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**

Nombre: **EMILIO FERRERO**
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 33 11
Fax: 211 83 50
E-mail: clientes@camyp.com.
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓNC.C. ☒NIT ☐C.E. ☐Otro ☐

Cual

Número 438.019 T.P 31.929

4

**INVENTOR (ES)
(72)**

1. **Monika SCHMITT**
Glauburgstrasse 85,
60318 Frankfurt a. M.
Alemania

3. **Ines HEINEMANN**
Ubier Strasse 13,
65719 Hofheim,
Alemania

5. **Thomas AULER**
Rosslenbruch 44,
42799 Leichlingen,
Alemania

7. **Heinz KEHNE**
Iltisweg 7a,
65719 Hofheim,
Alemania

2. **Lothar WILLMS**
Königsteiner Strasse 59,
65719 Hofheim,
Alemania

4. **Andreas VAN ALMSICK**
Am Breul 4b,
61184 Karben,
Alemania

6. **Martin HILLS**
Am Itzelgrund 5b,
65510 Idstein,
Alemania

8. **Dieter FEUCHT**
Am Burggraben 7A,
65760 Eschborn,
Alemania

5

PCT (86)Solicitud Internacional No. PCT/EP2005/012010Fecha: 10 de noviembre de 2005Publicación Internacional No. WO 2006/061074 A1Fecha: 15 de junio de 2006

6

Título (54)

**3-CICLOPROPIL-4-(3-AMINO-2-METILBENZOIL)PIRAZOLES Y SU
UTILIZACION COMO HERBICIDAS**

7

Clasificación Internacional (51) A01N 043/056

8	Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	SI ☒ NO ☐	DE	9 de diciembre de 2004	10 2004 059 302.7

9

Comprobante de pago No.: 07-42.921

Fecha: 29 de mayo de 2007

10

Anexos:

☒

Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 482.000.oo.

☐

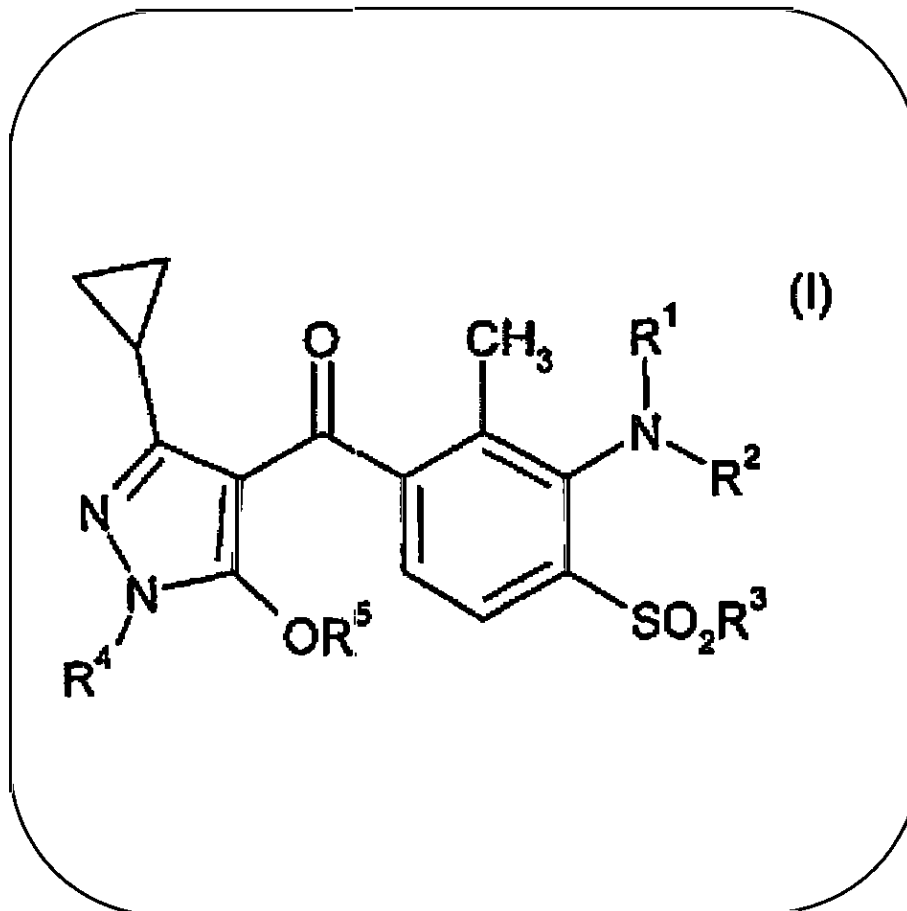
Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.

☒

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

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA :

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

FBH

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2006/061074 A1

Descripción:

Páginas 42 en el idioma original

Páginas 43 en español

Reivindicaciones: Número (s) 11

Figuras: Número (s)

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

3. ☒ Extracto de publicación.

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



Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales; enseñás, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of- Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER- OF- ATTORNEY 13549 10966

Yo (nosotros). abajo firmado (s)/I (we), the undersigned
Bayer CropScience AG

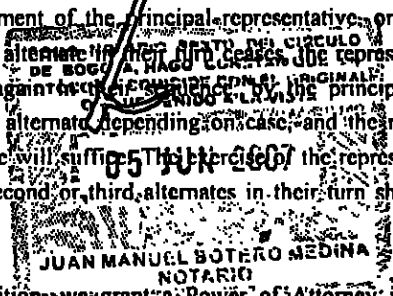
domiciliado (s) en/of Alfred-Nobel-Str. 50,

40789 Monheim, Germany, hereby ratify the patent application

No. 03.005.574 filed by Emilio FERRERO on January 28, 2003 and

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

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



Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons.

Administrativo, contencioso administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this 12th of February, 2003

en/in Leverkusen

por/by Dr. Axel Bader, Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

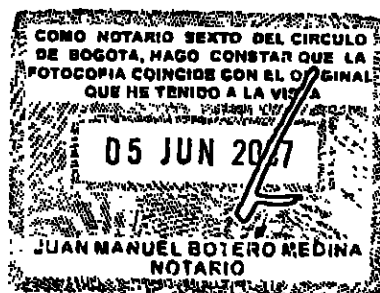
Firma

Signature

Bayer CropScience AG

Ma. BL

[Signature]



AUTENTICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD)

afirmado Notario Certifica: Que la firma que antecede de
Dr. Axel Bader y Dr. Ralf-Rüdiger Jesse
es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo
de Secretarios
de la compañía Bayer CropScience AG
sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a
las leyes de Alemania
que la dirección de dicha compañía es Alfred Nobel-Str.
50, 40789 Monheim, Alemania
y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

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

Dado y firmado en Leverkusen

El 12 de febrero, 2003

NOTARIAL AUTHENTICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature
of
Dr. Axel Bader and Dr. Ralf-Rüdiger Jesse
is authentic, that the signatory currently acts in the position of
secretaries
of the company Bayer CropScience AG
a company currently existing and organized under the laws of
Germany

that the address is Alfred-Nobel-Str. 50,
40789 Monheim, Germany

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

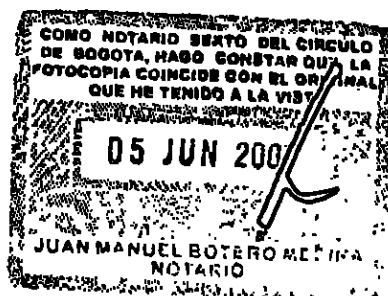
The Notary Public is aware and attests to the above facts upon
examination of the corresponding documents.

Given and signed in Leverkusen

On 12th of February, 2003

El Notario Público
(Firma-sello)

The Notary Public
(Signature-seal)



URNr. 242/2003

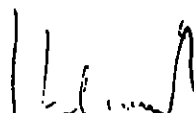
Ich beglaube die vor mir vollzogenen Unterschriften :

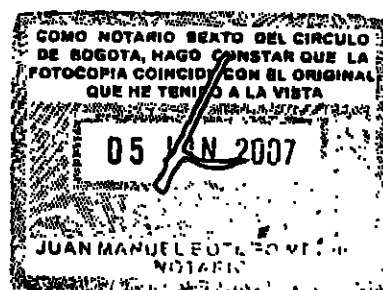
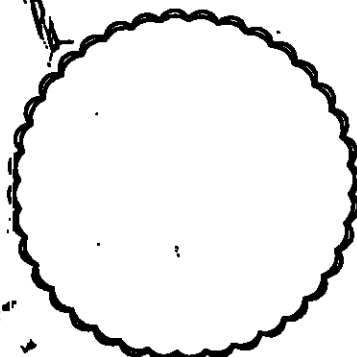
1. des Herrn Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,
2. des Herrn Dr. Axel Bader, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,

- persönlich bekannt -:

Ich bescheinige aufgrund Einsicht in das Handelsregister des
Amtsgerichts Langenfeld - HRB 3990 -, daß die genannten Herren
berechtigt sind, die Bayer CropScience Aktiengesellschaft in
Monheim am Rhein als Prokuristen einzeln zu vertreten.

Leverkusen, den 12. Februar 2003


Notar



APÖSILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land: Bundesrepublik Deutschland

Diese öffentliche Urkunde

2. ist unterschrieben von _____

Dirk Heiderhoff

3. in seiner Eigenschaft als Notar _____

4. sie ist versehen mit dem Stempel/Siegel des (der) _____

Notars Dirk Heiderhoff

in Leverkusen

Bestätigt 17. FEB. 2003

5. in Köln

6. Teil _____

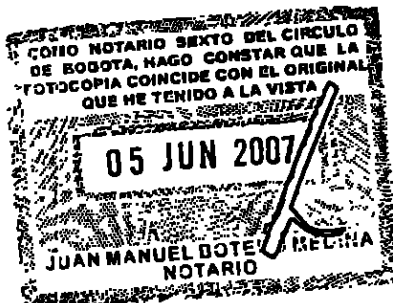
7. durch den Vizepräsidenten des Landgerichts Köln

8. unter Nr. 482/03

9. Stempel/Siegel:

10. Unterschrift:

L. v. Caliebe



10.-
10.-
Geb 9 100 Euc 13.-
528
23.03

TRADUCCION OFICIAL No. 9450

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber, resolución del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

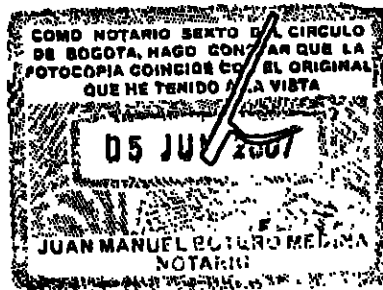
Traducción de los sellos y autenticaciones que aparecen en el documento de representación y poder, escrito en español e inglés, por medio del cual la firma Bayer CropScience AG, domiciliada en Alfred-Nobel-Str. 50, D 40789 Monheim, Alemania, otorga poder a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia. Dado y firmado el 12 de febrero 2003 en Leverkusen, Alemania, por los señores Dr. Axel Bader y Dr. Ralf-Rüdiger Jesse.

Autenticación en español e inglés de las firmas antecedentes y certificación de existencia de la sociedad por el notario de Leverkusen, Dirk Heiderhoff.

Fdo.: firma ilegible

Sello redondo en tinta:

Dirk Heiderhoff, notario de Leverkusen



LUZ ARRIAGA DE HERBER
Firma
Bogotá, 12 de febrero de 2003

Protocolo notarial 242/2003

Certifico la autenticidad de la firma antecedentes puestas
ante mí por los señores

1. Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, con domicilio comercial en D-51368, Bayerwerk, Alemania,
2. Dr. Axel Bader, con domicilio comercial en D-51368, Bayerwerk, Alemania,

a quienes conozco en persona.

Certifico, por haber tenido la lista el registro de comercio del Juzgado Municipal de Langenfeld -HRB 3990- que los mencionados señores están facultados, en su calidad de apoderados, para representar individualmente a la firma Bayer CropScience Aktiengesellschaft, domiciliada en Monheim am Rhein.

Leverkusen, 12 de febrero 2003
(Hilo y oblea notarial)
Fdo.: firma ilegible, Notario

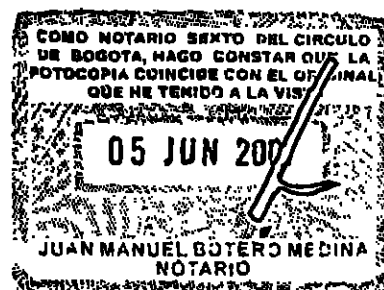
Costas

Art. 141, 154 KostO

Valor EUROS 3.000,-

Derechos Art. 32,45

EUROS 10,-



1122 AV. ...
Bogotá, D.C. ...

Derechos Art. 58	EUROS 10,-
Derechos Art. 150	Euros 13,-
IVA	<u>EUROS 5,28</u>
Total	EUROS 38,28
Fdo.: Heiderhoff, notario	...

APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania

Este documento público

2. Ha sido firmado por Dirk Heiderhoff

3. Actuando en calidad de notario

4. Lleva el sello del notario Dirk Heiderhoff, notario

Leverkusen

Certificado

5. en Colonia

6. El 17 de febrero 2003

7 por el Vicepresidente del Tribunal Regional de Colonia

8. bajo el No 482/03

9. Sello

10. Firma

El Presidente del

Fdo.: firma ilegible

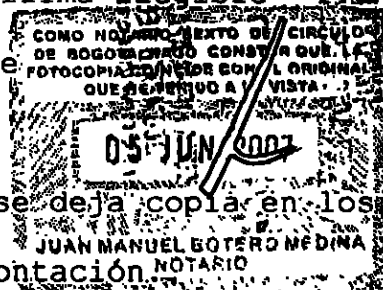
Tribunal Regional de Colonia

Caliebe

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

Bogotá, 14 de marzo 2003.

[Handwritten signature]
1412 Aprobado por el Jefe de la Oficina
Bogotá, 14 de marzo 2003

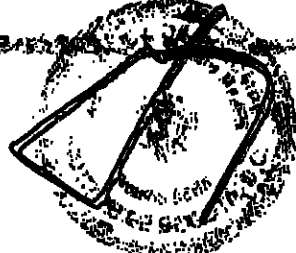


MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

208993
Cuya firma aparece en el
documento descompone
las funciones indicadas

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
2003 MAR 18 P 12:24
JULIO C. TEJERAS
BOGOTÁ D.C.

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LOS ANTERIORES FIR-
MAS PUESTAS POR Angel Jose
Tejeras
IDENTIFICADOS CON C.C. NO. (S)
ES(SON) AUTENTICOS
SANTAFE DE BOGOTA, 18 MAR 2003



COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
05 JUN 2007
JUAN MANUEL GOTTI ROMEDINA
NOTARIO

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 10.09/02 realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

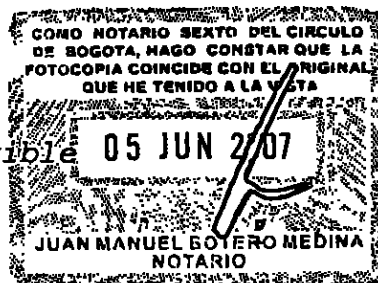
A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento escrito en inglés y español por medio del cual Bayer CropScience AG, domiciliado en Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania, por el presente ratifica la solicitud de patente No. 03.005.574, presentada por EMILIO FERRERO el 28 de enero de 2003 y otorga derechos de representación y poder a los Doctores EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ, tpa. 23555 y GERMÁN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4° No. 72-35.

Dado y firmado hoy 12 de febrero de 2003
 en Leverkusen
 por Dr. Axel Braßer, Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

Bayer CropScience AG

Firma Ilegible

Firma Ilegible



(ANEXO)

AUTENTICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD) en donde se certifican la firma anterior del Doctor Axel Bader y del Doctor Ralf-Rüdiger Jesse como

DIEGO F. VARGAS Z.

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
 ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
 RES. 0001 DE ENERO 4 DE 19991
 MINISTERIO DE JUSTICIA

Secretarios de Bayer CropScience AG, una sociedad actualmente existente y organizada de acuerdo a las leyes de Alemania y con dirección en Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania. Dado y firmado en Leverkusen el 12 de febrero del 2003.

Firma Ilegible
Notaric Público

Sello

Se anexa autenticación notarial en alemán de las firmas anteriores.

Respaldo:

Apostilla expedida por Alemania y certificado el 12 de febrero de 2003 bajo el número 482/03.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ/ID-4268/WPCL002G/COLO 13549-841-002-0

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA

05 JUN 2007

JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2003 MAR 18 P 12:24

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

208992

D.F. JORDA
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

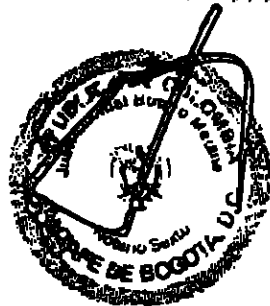
BOGOTÁ D.C. 18 MAR 2007

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA(S) ANTERIORES FIRMA(S) PUESTA(S) POR Vergara

IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s) _____

ES(SON) AUTÉNTICA(S)

SANTAFE DE BOGOTÁ, 18 MAR 2007



COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE ME TENGO A LA VISTA

05 JUN 2007

JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Juni 2006 (15.06.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/061074 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 43/56 (2006.01) C07D 403/12 (2006.01)
C07D 231/20 (2006.01) C07D 405/12 (2006.01)
C07D 231/18 (2006.01)

Iltsweg 7a, 65719 Hofheim (DE). FEUCHT, Dieter
[DE/DE]; Am Burggraben 7A, 65760 Eschborn (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/012010

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. November 2005 (10.11.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 059 302.7
9. Dezember 2004 (09.12.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BAYER CROPSCIENCE GMBH [DE/DE]; Brü-
ningstrasse 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). WILLMS, Lothar [DE/DE]; Königsteiner Strasse
59, 65719 Hofheim (DE). HEINEMANN, Ines [DE/DE];
Udier Strasse 13, 65719 Hofheim (DE). VAN ALMSICK,
Andreas [DE/DE]; Am Breul 4b, 61184 Karben (DE).
AULER, Thomas [DE/DE]; Rossienbruch 44, 42799
Leichlingen (DE). HILLS, Martin [GB/DE]; Am Izel-
grund 5b, 65510 Idstein (DE). KEHNE, Heinz [DE/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, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, 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) 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, LV, 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).

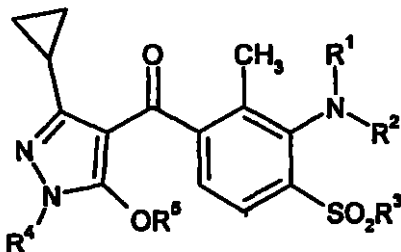
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

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: 3-CYCLOPROPYL-4-(3-AMINO-2-METHYLBENZOYL)PYRAZOLS AND THE USE OF THE SAME AS HERBI-
CIDES

(54) Bezeichnung: 3-CYCLOPROPYL-4-(3-AMINO-2-METHYLBENZOYL)PYRAZOLE UND IHRE VERWENDUNG ALS
HERBIZIDE



(I)

(57) Abstract: The invention relates to 3-cyclopropyl-4-(3-amino-2-methylben-
zoyl)pyrazoles of general formula (I), and the use thereof as herbicides. In general
formula (I), R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ represent various radicals.

(57) Zusammenfassung: Es werden 3-Cyclopropyl-4-(3-amino-2-methylben-
zoyl)pyrazole der allgemeinen Formel (I) und ihre Verwendung als Herbizide
beschrieben. In dieser allgemeinen Formel (I) stehen R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ für
verschiedene Reste.

WO 2006/061074 A1

Beschreibung

3-Cyclopropyl-4-(3-amino-2-methylbenzoyl)pyrazole und ihre Verwendung als Herbizide

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

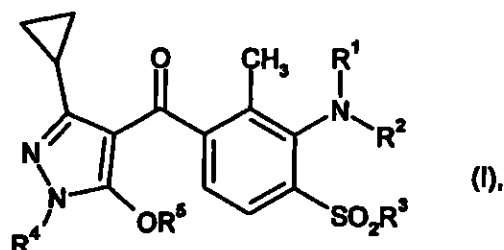
Aus verschiedenen Schriften ist bereits bekannt, dass bestimmte Benzoylpyrazole mit einem Amino-Substituenten in der 3-Position des Benzoyl-Rings herbizide Eigenschaften besitzen. So sind in JP 11 292849 3-Alkyl-4-(3-aminobenzoyl)-pyrazole beschrieben, deren Aminogruppe durch verschiedene Reste substituiert ist. US 5,824,802 beschreibt ebenfalls Benzoylpyrazole mit einem Amino-Substituenten in der 3-Position des Benzoyl-Rings.

Die aus diesen Schriften bekannten Verbindungen zeigen jedoch häufig eine nicht ausreichende herbizide Wirksamkeit und/oder nicht ausreichende Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen. Insbesondere zeigen die dort offenbarten Verbindungen keine ausreichende Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen wie Mais, Reis, Getreide und Sojabohne.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung von herbizid wirksamen Verbindungen mit – gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen – verbesserten herbiziden Eigenschaften sowie verbesserter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, insbesondere gegenüber Mais, Reis, Getreide und Sojabohne.

Es wurde nun gefunden, dass bestimmte 3-Cyclopropyl-4-(3-amino-2-methylbenzoyl)pyrazole als Herbizide besonders gut geeignet sind. Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze

2



worin

R^1 und R^2 bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, Furan-2-yl, Tetrahydrofuran-2-yl-methyl,

oder durch m Reste aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy und (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkoxy substituiertes (C₁-C₄)-Alkyl, (C₃-C₄)-Alkenyl, (C₃-C₄)-Alkynyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkenyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-alkyl oder (C₃-C₆)-Cycloalkenyl-(C₁-C₄)-alkyl, wobei R^1 und R^2 nicht beide gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,

oder

NR^1R^2 bedeutet einen 4- bis 7-gliedrigen gesättigten, teilweise gesättigten, vollständig ungesättigten oder aromatischen Ring enthaltend als Ringatome n Heteroatome aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, der durch m Reste aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Hydroxy, Trifluormethyl, Nitro, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Fluor-(C₁-C₃)-alkyl, Fluor-(C₁-C₃)-alkoxy oder (C₁-C₃)-Alkoxymethyl substituiert ist;

R^3 bedeutet Methyl, Ethyl oder iso-Propyl;

R^4 bedeutet (C₁-C₄)-Alkyl, (C₃-C₄)-Alkenyl oder (C₃-C₄)-Alkynyl;

R^5 bedeutet Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, (C₃-C₄)-Alkenylsulfonyl, (C₃-C₄)-Alkynylsulfonyl,

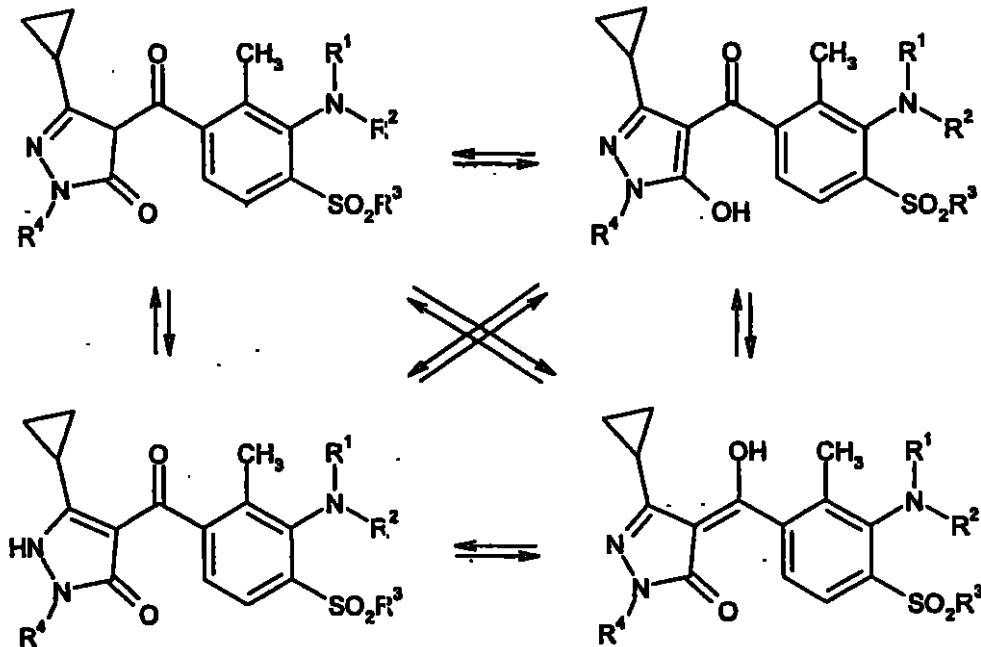
oder durch m Reste aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Trifluormethyl, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy und Ethoxy substituiertes Phenylsulfonyl oder Benzyl,

m bedeutet 0, 1, 2 oder 3;

3

n bedeutet 1, 2 oder 3.

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



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

In Formel (I) und allen nachfolgenden Formeln können Alkylreste mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen geradkettig oder verzweigt sein. Alkylreste bedeuten z.B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl. Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Tosyl steht für 4-Methylphenylsulfonyl.

4

In ungesättigten Resten wie Alkenyl und Alkynyl kann sich die Mehrfachbindung in beliebiger Position des Restes befinden. So kann beispielsweise der Rest Propinyl für 1-Propinyl oder 2-Propinyl stehen.

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

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

Der durch die Gruppe NR^1R^2 gebildete 4- bis 7-gliedrige Ring steht insbesondere für 1-Pyrrolidiny, 2-Isloxazolidiny, 2-Isouthiazolidiny, 1-Pyrazolidiny, 3-Oxazolidiny, 3-Thiazolidiny, 1-Imidazolidiny, 1,2,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-4-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-4-yl, 1,2,4-Triazolidin-1-yl, 1,2,4-Triazolidin-2-yl, 1,3,4-Oxazolidin-3-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,3,4-Triazolidin-3-yl, 2,3-Dihydropyrrol-1-yl, 2,5-Dihydropyrrol-1-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-2-yl, 2,5-Dihydroisoxazol-2-yl, 2,3-Dihydroisothiazol-2-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-2-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrothiazol-3-yl, 2,3-Dihydroimidazol-3-yl, 2,5-Dihydroimidazol-3-yl, 1-Morpholiny, 1-Piperidiny, 1-Tetrahydropyridaziny, 1-Tetrahydropyrimidiny, 1-Tetrahydropyraziny, Tetrahydro-1,3,5-triazin-1-yl, Tetrahydro-1,2,4-triazin-1-yl, Tetrahydro-1,2,4-triazin-2-yl, 1,3-Dihydrooxazin-2-yl, 1-Pyrroly, 1-Pyrazoly, 3-Imidazoly, 1,2,4-Triazoly-1-yl, 1,3,4-Triazol-1-yl, 1-Piperidin, 1-Morpholiny, 1-Piperaziny und 1,4-Diazepane

(Homopiperazine), 1,4-Oxazepane (Homomorpholine), 1,4-Thiazepane, 1,2,5-Triazepane, 1,2-Oxazepane, 1,2-Thiazepane, 1,2-Thiazepane-1-oxid, 1,2-Thiazepane-1,1-dioxid.

Von näherem Interesse sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R^1 und R^2 bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, oder durch m Reste aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy und (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkoxy substituiertes (C₁-C₄)-Alkyl, (C₃-C₄)-Alkenyl, (C₃-C₄)-Alkynyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkenyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-alkyl oder (C₃-C₆)-Cycloalkenyl-(C₁-C₄)-alkyl, wobei R^1 und R^2 nicht beide gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,

oder

NR^1R^2 bedeutet einen 4- bis 7-gliedrigen gesättigten, teilweise gesättigten, vollständig ungesättigten oder aromatischen Ring enthaltend als Ringatome n Heteroatome aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, der durch m Reste aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Trifluormethyl, Nitro, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Fluor-(C₁-C₃)-alkyl, Fluor-(C₁-C₃)-alkoxy oder (C₁-C₃)-Alkoxymethyl substituiert ist;

und die weiteren Substituenten und Indices die oben genannten Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Butyl, Ethyl, Propyl, Propenyl, Propinyl, Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl, 2-Methoxy-1-methylethyl, 2-Ethoxy-1-methylethyl, Hydroxyethyl oder Ethoxyethyl bedeuten,

oder

NR^1R^2 bilden einen Rest aus der Gruppe 1-Pyrrolyl, 1-Pyrrolidinyl, 1-Pyrazolyl, 1-Piperidin, 1-Morpholinyll und 1-Piperazinyl, der durch m Reste aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Trifluormethyl, (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Alkoxy substituiert ist,

6

und die weiteren Substituenten und Indices die oben genannten Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Butyl, Ethyl, Propyl, Propenyl, Propinyl, Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl, 2-Methoxy-1-methylethyl, 2-Ethoxy-1-methylethyl, Hydroxyethyl oder Ethoxyethyl bedeuten,

oder

NR^1R^2 bilden einen Rest aus der Gruppe 1-Pyrrolyl, 1-Pyrrolidinyll, 1-Pyrazolyl, 1-Piperidin, 1-Morpholinyll und 1-Piperazinyl;

R^5 Wasserstoff, Propylsulfonyl, Tosyl oder 2,6-Difluorbenzyl bedeutet, und die weiteren Substituenten und Indices die oben genannten Bedeutungen haben.

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

R^3 Methyl oder Ethyl bedeutet;

R^4 Methyl oder Ethyl bedeutet;

R^5 Wasserstoff bedeutet,

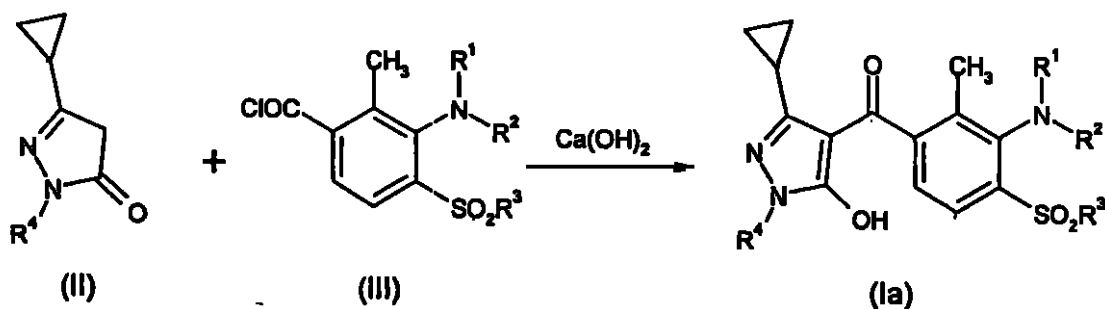
und die weiteren Substituenten und Indices die oben genannten Bedeutungen haben.

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

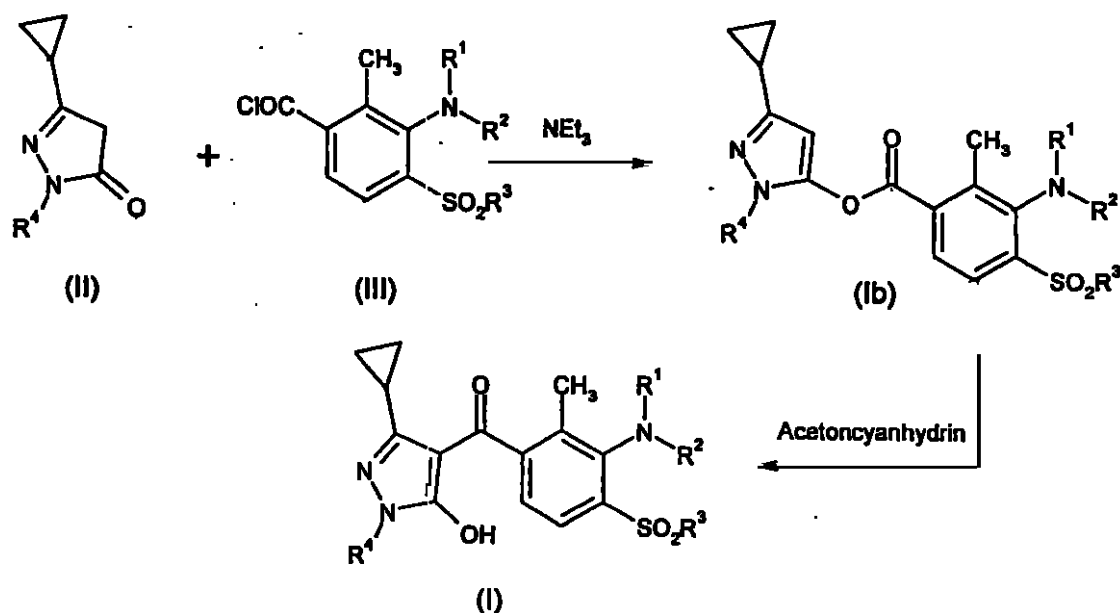
Erfindungsgemäße Verbindungen, in denen R^5 für Wasserstoff steht, können z.B. nach dem in Schema 1 angegebenen und aus DOS 25 13 750 bekannten Verfahren durch basenkatalysierte Umsetzung eines Benzoessäurehalogenids mit einem Pyrazolon oder gemäß dem in Schema 2 angegebenen und beispielsweise aus EP-A 0 186 117 bekannten Verfahren durch basenkatalysierte Umsetzung eines Benzoessäurehalogenids mit einem Pyrazolon und anschließender Umlagerung in

Gegenwart einer Base wie Triethylamin und einer Cyanidquelle wie Acetoncyanhydrin, Trimethylsilylcyanid oder Kaliumcyanid hergestellt werden.

Schema 1



Schema 2

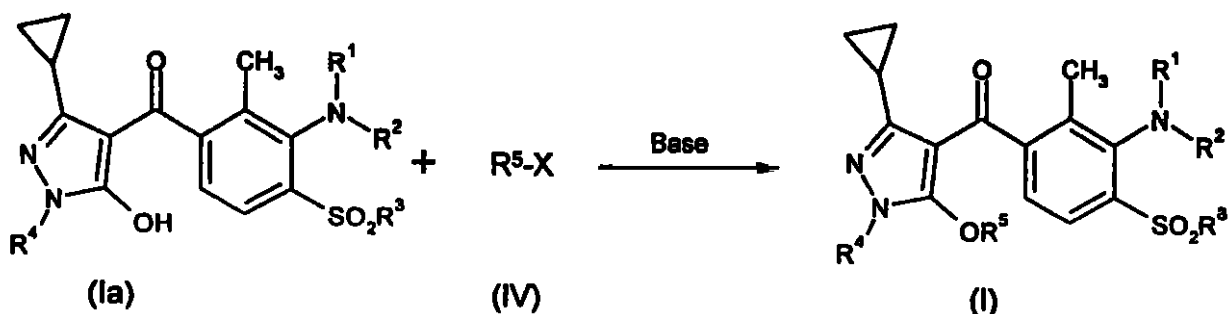


Ebenso können die Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) auch direkt aus den entsprechenden Benzoesäuren (IV) in Gegenwart wasserentziehender Reagenzien wie DCC oder EDAC hergestellt werden. Diese Methoden sind dem Fachmann bekannt.

Erfindungsgemäße Verbindungen, in denen R⁵ 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 R⁵-X, worin X für eine Abgangsgruppe wie

Halogen steht, hergestellt. Solche Methoden sind beispielsweise aus DOS 25 13 750 bekannt.

Schema 3

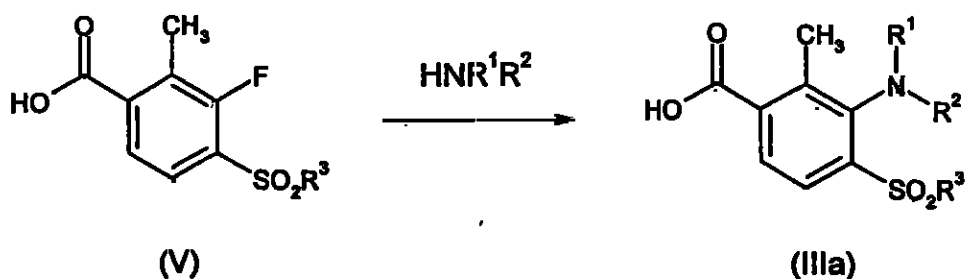


Die in obigen Schemata verwendeten Ausgangsverbindungen sind entweder käuflich oder nach an sich bekannten Methoden herstellbar. Die in obigen Schemata verwendeten Pyrazolone der Formel (II) können nach den aus WO 97/41106 bekannten Methoden hergestellt werden.

Die Benzoesäurehalogenide der allgemeinen Formel (III) können durch ein geeignetes Halogenierungsmittel wie Oxalylchlorid oder Thionylchlorid nach an sich bekannten Methoden aus den entsprechenden Benzoesäuren (IIIa) hergestellt werden.

Die Benzoesäuren der allgemeinen Formel (IIIa) lassen sich beispielsweise aus den entsprechenden 3-Fluor-substituierten Benzoesäuren der allgemeinen Formel (V) herstellen, indem sie unter geeigneten Bedingungen, mit den entsprechenden Aminen HNR^1R^2 umgesetzt werden (Schema 4). Geeignete Bedingungen sind z.B. das mehrstündige Erhitzen in einem Überschuss des Amins. Solche Reaktionen sind dem Fachmann bekannt.

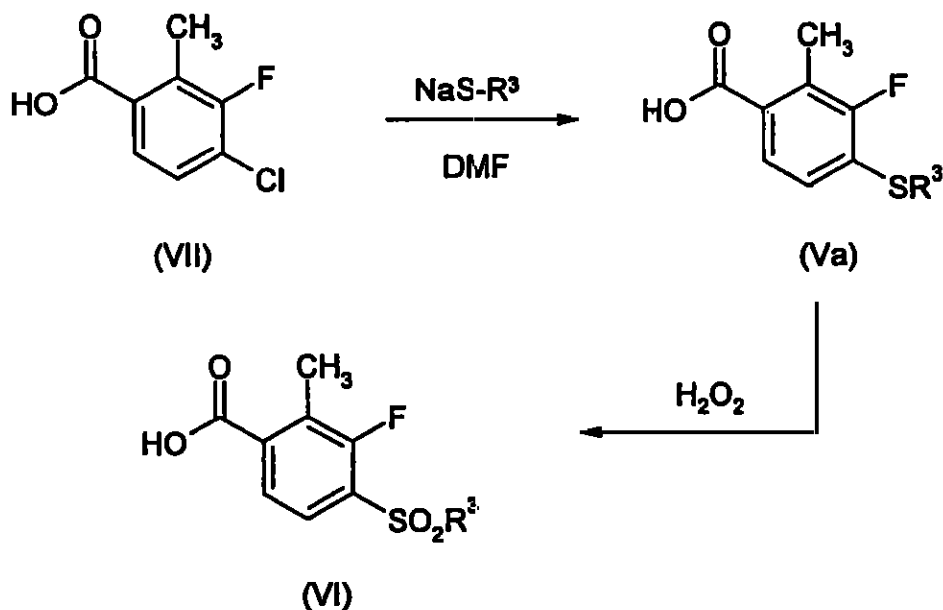
Schema 4



Im Weiteren kann die Gruppe $-NR^1R^2$ auch nach ihrer Einführung z.B. durch eine reduktive Aminierung noch derivatisiert werden.

4-Alkylsulfonyl-3-fluor-2-methyl-benzoesäuren der allgemeinen Formel (VI) können gemäß Schema 5 aus 4-Chlor-3-fluor-2-methyl-benzoesäuren (VII) oder deren Ester durch Umsetzung mit Natriumthioalkylaten und anschließender Oxidation mit einem geeigneten Oxidationsmittel erhalten werden. Als Oxidationsmittel eignen sich z.B. Wasserstoffperoxid in Eisessig oder 3-Chlorperbenzoesäure.

Schema 5



4-Chlor-3-fluor-2-methyl-benzoesäure (VII) ist bekannt und kann z.B. nach der in US 5,334,753 beschriebenen Methode hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei ist es in der Regel unerheblich, ob die Substanzen im Vorsaats-, Vorauf- oder Nachaufverfahren ausgebracht werden. Im einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen kontrolliert werden können, ohne dass durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll. Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z.B. Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, Digitaria, Setaria sowie Cyperusarten aus der annuellen Gruppe und auf 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 Kulturbedingungen im Reis vorkommende Schadpflanzen wie z.B. Echinochloa, Sagittaria, Alisma, Eleocharis, Scirpus und Cyperus werden von den erfindungsgemäßen Wirkstoffen ebenfalls hervorragend bekämpft. Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab. Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachaufverfahren 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 *Apera spica-venti*, *Chenopodium album*, *Lamium purpureum*, *Polygonum convulvulus*, *Stellaria media*, *Veronica*

hederifolia, Veronica persica, Viola tricolor sowie gegen Arten von Amaranthus, Galium und Kochia.

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

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

Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z. B. von Getreide wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais sowie in Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Sojabohne, 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, insbesondere Sojabohne und Mais.

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 (z.B. EP-A 0 242 236, EP-A 0 242 246) 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 0 142 924, EP-A 0 193 259).
- transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (WO 91/13972).

Zahlreiche molekularbiologische Techniken, mit denen neue transgene Pflanzen mit veränderten Eigenschaften hergestellt werden können, sind im Prinzip bekannt; siehe z.B. Sambrook et al., 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 2. Aufl. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; oder Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996 oder Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431). Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe der obengenannten Standardverfahren können z. B. Basenaustausche vorgenommen, Teilsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen

hinzugefügt werden. Für die Verbindung der DNA-Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptern oder Linker angesetzt werden.

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

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

Bei der Expression von Nucleinsäuremolekülen in Pflanzen kann das synthetisierte Protein in jedem beliebigen Kompartiment der pflanzlichen Zelle lokalisiert sein. Um aber die Lokalisation in einem bestimmten Kompartiment zu erreichen, kann z. B. die codierende Region mit DNA-Sequenzen verknüpft werden, die die Lokalisierung in einem bestimmten Kompartiment gewährleisten. Derartige Sequenzen sind dem Fachmann bekannt (siehe beispielsweise Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106).

Die transgenen Pflanzenzellen können nach bekannten Techniken zu ganzen Pflanzen regeneriert werden. Bei den transgenen Pflanzen kann es sich prinzipiell um Pflanzen jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d.h. sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen. So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch Über-expression, Suppression oder Inhibierung homologer (=

natürlicher) Gene oder Gensequenzen oder Expression heterologer (= fremder) Gene oder Gensequenzen aufweisen.

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

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Form von Spritzpulvern, emulgier-baren 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) ent-halten. Die Verbindungen der Formel (I) können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen z.B. 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, Stäubemittel (DP), Kapselsuspensionen (CS), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare 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, ligninsulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoymethyltaurinsaures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die herbiziden Wirkstoffe beispielsweise in üblichen Apparaturen wie

Hammermühlen, 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, DMF, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen dieser 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-dodecylbenzol-sulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäure-polyglykolester, Alkylaryl-polyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z.B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z.B. Polyoxyethylen-sorbitanfettsäureester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde. Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

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

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

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

Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z.B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57. Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B. G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff der Formel (I). In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten 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 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.-%.

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.

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

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", 13th edition, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 2003 und dort zitierter Literatur beschrieben sind. Als bekannte Herbizide, die mit den Verbindungen der Formel (I) kombiniert werden können, sind z.B. folgende Wirkstoffe zu nennen (Anmerkung: Die Verbindungen sind entweder mit dem "common name" nach der International Organization for Standardization (ISO) oder mit dem chemischen Namen, ggf. zusammen mit einer üblichen Codenummer bezeichnet):

acetochlor; acifluorfen; aclonifen; AKH 7088, d.h. [[[1-[5-[2-Chloro-4-(trifluoromethyl)-phenoxy]-2-nitrophenyl]-2-methoxyethylidene]-amino]-oxy]-essigsäure und -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; bromacil; bromobutide; bromofenoxim; bromoxynil; bromuron; buminafos; busoxinone; butachlor; butamifos; butenachlor; buthidazole; butralin; butylate; cafenstrole (CH-900); carbetamide; cafentrazone (ICI-A0051); CDAA, d.h. 2-Chlor-N,N-di-2-propenylacetamid; CDEC, d.h. Diethyldithiocarbaminsäure-2-chlorallylester; chlomethoxyfen; chloramben; chlorazifop-butyl, chlormesulon (ICI-A0051); chlorbromuron; chlorbufam; chlorfenac; chlorflurecol-methyl; chloridazon; chlorimuron ethyl; chlornitrofen; 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;
 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; diethatyl; difenoxuron;
 difenzoquat; diflufenican; dimefuron; dimethachlor; dimethametryn; dimethenamid
 (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-
 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;
 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;
 fluoroglycafen-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;
 imazethamethapyr; imazethapyr; imazosulfuron; isocarbamid; isopropalin;
 isoproturon; isouron; isoxaben; isoxapyrifop; karbutilate; lactofen; lenacil; linuron;
 MCPA; MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidid; metamitron; metazachlor; metham;
 methabenzthiazuron; methazole; methoxyphenone; methyldymron; metabenzuron,
 methobenzuron; metobromuron; metolachlor; metosulam (XRD 511); metoxuron;
 metribuzin; metsulfuron-methyl; MH; molinate; monalide; monolinuron; monuron;
 monocarbamide dihydrogensulfate; MT 128, d.h. 6-Chlor-N-(3-chlor-2-propenyl)-
 5-methyl-N-phenyl-3-pyridazinamin; MT 5950, d.h. N-[3-Chlor-4-(1-methylethyl)-
 phenyl]-2-methylpentanamid; naprocanilide; napropamide; naptalam; NC 310, d.h.

4-(2,4-dichlorbenzoyl)-1-methyl-5-benzyloxy-pyrazol; neburon; nicosulfuron; nipyraclorphen; nitratin; nitrofen; nitrofluorfen; norflurazon; orbencarb; oryzalin; oxadiargyl (RP-020630); oxadiazon; oxyfluorfen; paraquat; pebulate; pendimethalin; perfluidone; phenisopham; phenmedipham; picloram; pinoxaden; piperophos; piributicarb; pirifenop-butyl; pretilachlor; primisulfuron-methyl; procyazine; prodiamine; profluralin; proglinazine-ethyl; 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); pyroxofof und dessen Ester (z.B. Propargylester); quinclorac; quinmerac; quinofof und dessen Esterderivate, quizalofop und quizalofop-P und deren Esterderivate z.B. quizalofop-ethyl; quizalofop-P-tefuryl und -ethyl; renniduron; rimsulfuron (DPX-E 9636); S 275, d.h. 2-[4-Chlor-2-fluor-5-(2-propynyloxy)-phenyl]-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazol; secbumeton; sethoxydim; siduron; simazine; simetryn; SN 106279, d.h. 2-[[7-[2-Chlor-4-(trifluor-methyl)-phenoxy]-2-naphthalenyl]-oxy]-propansäure und -methylester; sulfentrazon (FMC-97285, F-6285); sulfazuron; sulfometuron-methyl; sulfosate (ICI-A0224); TCA; tebutam (GCP-5544); tebuthiuron; 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; tralkoxydim; tri-allate; triasulfuron; triazofenamide; tribenuron-methyl; triclopyr; tridiphane; trietazine; trifluralin; 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.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubbörmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate sowie versprühbare

21

Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids, u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Verbindungen der Formel (I). Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,001 und 1,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,005 und 750 g/ha, insbesondere zwischen 0,005 und 250 g/ha.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

A. Chemische Beispiele

1. Herstellung von (3-Cyclopropyl-5-hydroxy-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)[3-[(3-methoxypropyl)amino]-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl]methanon (Beispiel 13).

Schritt 1: 2-Fluor-2-methyl-4-(methylthio)-benzoesäuremethylester

43.3 g (0.214 mol) 4-Chlor-3-fluor-2-methyl-benzoesäuremethylester wurden in 250 ml DMF gelöst und bei Raumtemperatur (RT) mit 17.34 g (0.235 mol)

Natriumthiomethylat versetzt. Der Ansatz erwärmte sich auf 65 °C und wurde 4 h bei 50 °C Badtemperatur nachgerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel weitgehend abgezogen, der Rückstand mit 10 %iger H₂SO₄ sauer gestellt und mit EE (Essigsäureethylester) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und eingengt. Man erhielt ein gefärbtes Öl einer Reinheit von ca. 60 %.

Rohausbeute: 46 g

¹H-NMR: δ[CDCl₃] 2.47 (s,3H), 2.5 (d,3H), 3.85 (s,3H), 7.0 (t,1H), 7.65 (d,1H)

Schritt 2: 2-Fluor-2-methyl-4-(methylsulfonyl)-benzoesäuremethylester

40 g roher 2-Fluor-2-methyl-4-(methylthio)-benzoesäuremethylester wurden in 250 ml Eisessig bei 50 °C langsam mit 58 g (0.6 mol) 35 %igem H₂O₂ versetzt.

Anschließend wurde 3 h bei 100 °C nachgerührt. Man ließ abkühlen, gab auf 1 l Eiswasser und extrahierte mehrmals mit EE. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und eingengt.

Rohausbeute: 46.8 g, ca. 60 % Reinheit (HPLC)

¹H-NMR: δ[CDCl₃] 2.5 (d,3H), 3.21 (s,3H), 3.92 (s,3H), 7.78 (m,2H)

Schritt 3: 2-Fluor-2-methyl-4-(methylsulfonyl)-benzoesäure

53.8 g roher 2-Fluor-2-methyl-4-(methylsulfonyl)-benzoesäuremethylester wurden in 500 ml THF vorgelegt und mit 10.5 g NaOH gelöst in 500 ml H₂O versetzt. Man ließ 3 h bei RT rühren und zog danach den größten Teil des THF ab. Es wurde mit Diethylether gewaschen und die wässrige Phase anschließend mit 10%iger H₂SO₄ sauer gestellt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt farblose Kristalle.

Rohausbeute: 49.8 g, ca. 70 % Reinheit (HPLC)

¹H-NMR: δ[CDCl₃] 2.52 (d,3H), 3.2 (s,3H), 7.78 (m,2H)

Schritt 4: 3-[(3-Methoxypropyl)amin]-2-methyl-4-(methylsulfonyl)-benzoesäure

1 g rohe 2-Fluor-2-methyl-4-(methylsulfonyl)-benzoesäure und 11.9 g (133 mmol) 3-Methoxypropylamin wurden vermischt und unter Rühren 24 h bei 120 °C erhitzt. Man ließ abkühlen, gab den Ansatz auf 100 ml Wasser, säuerte mit 10 %iger H₂SO₄ an und extrahierte mehrmals mit EE. Die organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und eingengt. Man erhielt farblose Kristalle.

Rohausbeute: 1.07 g, ca. 88 % Reinheit (HPLC)

¹H-NMR: δ[CDCl₃] 1.95 (m,2H), 2.52 (d,3H), 3.12 (s,3H), 3.25 (t,2H), 3.39 (s,3H), 3.58 (t,2H), 7.58 (d,2H), 7.8 (d,2H)

Schritt 5: (3-Cyclopropyl-5-hydroxy-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)[3-[(3-methoxypropyl)amino]-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl]methanon

0.53 g rohe 3-[(3-Methoxypropyl)amin]-2-methyl-4-(methylsulfonyl)-benzoesäure wurden unter Stickstoff in 30 ml CH₃CN gelöst und anschließend mit 0.32 g (2 mmol) 5-Hydroxy-3-cyclopropyl-1-methylpyrazol und 0.41 g (2 mmol) EDAC versetzt. Man ließ einen Tag bei RT rühren. Anschließend versetzte man mit 0.36 g (4 mmol) NEt₃, 0.07 g (1 mmol) Me₃SiCN und einer Spatelspitze KCN und ließ zwei Tage bei RT rühren. Danach wurde eingengt, der Rückstand in 100 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und mit 10 %iger H₂SO₄ gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, eingengt, chromatographisch gereinigt (SiO₂, EE/n-Heptan = 1:1 + 5 % Essigsäure) und aus Diethylether kristallisiert. Man erhielt farblose Kristalle.

23

Ausbeute: 52 mg , (0.12 mmol) 7 % , 96 % Reinheit (HPLC)

¹H-NMR: δ [CDCl₃] 0.53 (m,2H), 0.78 (m,2H), 0.98 (m,1H), 1.95 (m,2H), 2.3 (s,3H), 3.1 (s,3H), 3.28 (t,2H), 3.38 (s,3H), 3.58 (t,2H), 3.6 (s,3H), 6.99 (d,1H), 7.82 (d,1H)

2. Herstellung von (3-Cyclopropyl-5-hydroxy-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)[3-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl]methanone (Beispiel 24).

Schritt 1: 3-[(2-Methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methyl-4-(methylsulfonyl)-benzoesäure

1.0 g (3 mmol) 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoesäure wurden unter Stickstoff in 150 ml THF gelöst, mit 10 g Paraformaldehyd und anschließend portionsweise mit 0,7 g (20 mmol) NaBH₄ versetzt. Danach ließ man langsam 15 ml Trifluoressigsäure zutropfen. Der Ansatz rührte 3 Tage bei RT nach. Zur Aufarbeitung wurde mit 10 %iger H₂SO₄ versetzt, mehrmals mit EE extrahiert und dann über MgSO₄ getrocknet und eingengt. Man erhielt ein bräunliches Öl.

Rohausbeute: 1.2 g, 98 % Reinheit (HPLC)

¹H-NMR: δ [CDCl₃] 2.52 (d,3H), 2.92 (s,3H), 3.35 (s,6H), 3.42 (m,2H), 3.65 (m,2H), 7.8 (d,2H), 7.98 (d,2H)

Schritt 2: (3-Cyclopropyl-5-hydroxy-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)[3-[(2-methoxyethyl)(methyl)amino]-2-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl]methanone
0.59 g rohe 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoesäure wurden unter Stickstoff in 30 ml CH₃CN gelöst und anschließend mit 0.35 g (3 mmol) 5-Hydroxy-3-cyclopropyl-1-methylpyrazol und 0.45 g (2 mmol) EDAC versetzt. Man ließ einen Tag bei RT rühren. Anschließend versetzte man mit 0.36 g (4 mmol) NEt₃, 0.08 g (1 mmol) Me₃SiCN und einer Spatelspitze KCN und ließ zwei Tage bei RT rühren. Danach wurde eingengt, der Rückstand in 100 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und mit 10 %iger H₂SO₄ gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, eingengt und der Rückstand chromatographisch gereinigt (SiO₂, Essigsäureethylester/n-Heptan = 1:1 + 5 % Essigsäure). Man erhielt ein braunes Öl.
Ausbeute: 144 mg , (0.34 mmol) 16 % , 93 % Reinheit (HPLC)

24

¹H-NMR: δ[CDCl₃] 0.53 (m,2H), 0.78 (m,2H), 0.9 (m,1H), 2.35 (s,3H), 2.95 (s,3H), 3.25 (m,2H), 3.17 (s,3H), 3.18 (s,3H), 3.42 (m,2H), 3.6 (s,3H), 3.65 (m,2H), 7.32 (d,1H), 8.02 (d,1H)

Die in nachfolgender Tabelle A aufgeführten Beispiele wurden analog obiger Methoden hergestellt beziehungsweise sind analog obiger Methoden erhältlich.

Die verwendeten Abkürzungen bedeuten:

Bu = Butyl

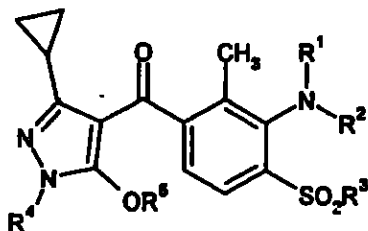
Et = Ethyl

Me = Methyl

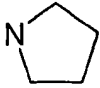
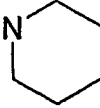
Pr = Propyl

Ph = Phenyl

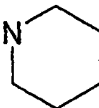
Tabelle A:

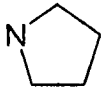
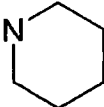


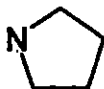
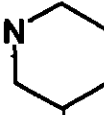
Nr.	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-NMR: δ[CDCl ₃]
1	NHMe	Me	Me	H	0.54 (m,2H), 0.78 (m,2H), 1.01 (m,1H), 2.33 (s,3H), 3.00 (s,3H), 3.08 (s,3H), 3.62 (s,3H), 7.00 (d,1H), 7.80 (d,1H)
2	NHEt	Me	Me	H	0.55 (m,2H), 0.77 (m,2H), 1.00 (m,1H), 1.20 (t,3H), 2.30 (s,3H), 3.07 (s,3H), 3.27 (q,2H), 3.59 (s,3H), 6.98 (d,1H), 7.80 (d,1H)
3	NH(n-Pr)	Me	Me	H	0.53 (m,2H), 0.78 (m,2H), 0.98 (m,1H), 1.02 (t,3H), 1.7 (m,2H), 2.3 (s,3H), 3.1 (s,3H), 3.18 (t,2H), 3.6 (s,3H), 6.95 (d,1H), 7.8 (d,1H)
4	NH(n-Bu)	Me	Me	H	0.53 (m,2H), 0.78 (m,2H), 0.95 (t,3H), 0.98 (m,1H), 1.45 (m,2H), 1.65 (m,2H), 2.3 (s,3H), 3.1 (s,3H), 3.2 (t,2H), 3.6 (s,3H), 6.95 (d,1H), 7.8 (d,1H)
5	NHCH ₂ CH=CH ₂	Me	Me	H	0.53 (m,2H), 0.78 (m,2H), 0.98 (m,1H), 2.3 (s,3H), 3.1 (s,3H), 3.6 (s,3H), 3.85 (d,2H), 5.22 (m,1H), 5.35 (m,1H), 6.0 (m,1H), 7.02 (d,1H), 7.82 (d,1H)

Nr.	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-NMR: δ[CDCl ₃]
6	NHCH ₂ C≡CH	Me	Me	H	
7	NHCH ₂ cPr	Me	Me	H	0.3 (m,2H), 0.53 (m,2H), 0.6 (m,2H), 0.78 (m,2H), 0.98 (m,1H), 1.1 (m,1H), 2.3 (s,3H), 3.08 (d,2H), 3.1 (s,3H), 3.6 (s,3H), 6.95 (d,1H), 7.81 (d,1H)
8	NH(CH ₂) ₂ OH	Me	Me	H	0.53 (m,2H), 0.78 (m,2H), 0.98 (m,1H), 2.3 (s,3H), 3.2 (s,3H), 3.38 (t,2H), 3.6 (s,3H), 3.85 (t,2H), 7.02 (d,1H), 7.82 (d,1H)
9	NH(CH ₂) ₂ OMe	Me	Me	H	0.53 (m,2H), 0.78 (m,2H), 0.98 (m,1H), 2.3 (s,3H), 3.18 (s,3H), 3.4 (t,2H), 3.4 (s,3H), 3.6 (t,2H), 3.6 (s,3H), 6.98 (d,1H), 7.82 (d,1H)
10	N NH(CH ₂) ₂ OEt	Me	Me	H	0.53 (m,2H), 0.78 (m,2H), 0.98 (m,1H), 1.22 (t,3H), 2.3 (s,3H), 3.2 (s,3H), 3.4 (t,2H), 3.58 (q,2H), 3.6 (s,3H), 3.62 (t,2H), 6.95 (d,1H), 7.82 (d,1H)
11	NHCHMeCH ₂ OMe	Me	Me	H	0.53 (m,2H), 0.78 (m,2H), 1.02 (m,1H), 1.22 (d,3H), 2.25 (s,3H), 3.18 (s,3H), 3.3 (s,3H), 3.4 (m,2H), 3.6 (s,3H), 3.82 (m,1H), 6.95 (d,1H), 7.82 (d,1H)
12	NHCHMeCH ₂ OEt	Me	Me	H	
13	NH(CH ₂) ₃ OMe	Me	Me	H	0.54 (m,2H), 0.77 (m,2H), 0.99 (m,1H), 1.94 (m,2H), 2.32 (s,3H), 3.11 (s,3H), 3.29 (t,2H), 3.37 (s,3H), 3.55 (t,2H), 3.60 (s,3H), 6.99 (d,1H), 7.82 (d,1H)
14		Me	Me	H	0.53 (m,2H), 0.78 (m,2H), 0.9 (m,1H), 2.05 (m,4H), 2.3 (s,3H), 3.25 (s,3H), 3.3 (m,4H), 3.6 (s,3H), 7.35 (d,1H), 8.02 (d,1H)
15		Me	Me	H	0.53 (m,2H), 0.78 (m,2H), 0.9 (m,1H), 1.65-1.95 (m,6H), 2.4 (s,3H), 3.1 (m,2H), 3.3 (m,2H), 3.35 (s,3H), 3.6 (s,3H), 7.3 (d,1H), 8.03 (d,1H)
16	NMe ₂	Me	Me	H	0.50 (m,2H), 0.77 (m,2H), 0.90 (m,1H), 2.37 (s,3H), 2.93 (s,6H), 3.28 (s,3H), 3.61 (s,3H), 7.33 (d,1H), 8.02 (d,1H)
17	NMeEt	Me	Me	H	0.51 (m,2H), 0.77 (m,2H), 0.92 (m,1H), 1.23 (t,3H), 2.34 (s,3H), 2.87 (s,3H), 3.07-3.37 (m,2H), 3.32 (s,3H), 3.60 (s,3H), 7.33 (d,1H), 8.04 (d,1H)

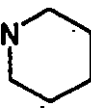
Nr.	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-NMR: δ[CDCl ₃]
18	NMe(n-Pr)	Me	Me	H	0.52 (m,2H), 0.78 (m,2H), 0.89 (m,1H), 0.92 (t,3H), 1.67 (m,2H), 2.35 (s,3H), 2.88 (s,3H), 2.93-3.18 (m,2H), 3.30 (s,3H), 3.61 (s,3H), 7.31 (d,1H), 8.03 (d,1H)
19	NMe(n-Bu)	Me	Me	H	
20	NMeCH ₂ CH=CH ₂	Me	Me	H	
21	NMeCH ₂ C≡CH	Me	Me	H	
22	NMeCH ₂ cPr	Me	Me	H	0.10-0.28 (m,2H), 0.42-0.54 (m,3H), 0.63 (m,1H), 0.76 (m,2H), 0.92 (m,1H), 1.12 (m,1H), 2.33 (s,3H), 2.71 (m,1H), 2.97 (s,3H), 3.28 (m,1H), 3.36 (s,3H), 3.61 (s,3H), 7.32 (d,1H), 8.04 (d,1H)
23	NMe(CH ₂) ₂ OH	Me	Me	H	
24	NMe(CH ₂) ₂ OMe	Me	Me	H	0.50 (m,2H), 0.77 (m,2H), 0.91 (m,1H), 2.36 (s,3H), 2.94 (s,3H), 3.20-3.28 (m,1H), 3.35 (s,3H), 3.37 (s,3H), 3.39-3.47 (m,2H), 3.61 (s,3H), 3.66 (m,2H), 7.33 (d,1H), 8.03 (d,1H)
25	NMe(CH ₂) ₂ OEt	Me	Me	H	0.50 (m,2H), 0.76 (m,2H), 0.90 (m,1H), 1.09 (t,3H), 2.37 (s,3H), 2.95 (s,3H), 3.18-3.28 (m,1H), 3.36 (s,3H), 3.39-3.47 (m,1H), 3.50 (q,2H), 3.61 (s,3H), 3.70 (m,2H), 7.32 (d,1H), 8.03 (d,1H)
26	NMeCHMeCH ₂ OMe	Me	Me	H	
27	NMeCHMeCH ₂ OEt	Me	Me	H	
28	NMe(CH ₂) ₃ OMe	Me	Me	H	0.52 (m,2H), 0.78 (m,2H), 0.91 (m,1H), 1.96 (m,2H), 2.36 (s,3H), 2.88 (s,3H), 3.04-3.17 (m,1H), 3.23-3.34 (m,1H), 3.27 (s,3H), 3.32 (s,3H), 3.37-3.47 (m,2H), 3.60 (s,3H), 7.32 (d,1H), 8.03 (d,1H)
29	NHMe	Et	Me	H	0.54 (m,2H), 0.78 (m,2H), 0.99 (m,1H), 1.28 (t,3H), 2.33 (s,3H), 2.96 (s,3H), 3.12 (q,2H), 3.61 (s,3H), 6.98 (d,1H), 7.75 (d,1H)
30	NHEt	Et	Me	H	
31	NH(n-Pr)	Et	Me	H	
32	NH(n-Bu)	Et	Me	H	
33	NHCH ₂ CH=CH ₂	Et	Me	H	
34	NHCH ₂ C≡CH	Et	Me	H	
35	NHCH ₂ cPr	Et	Me	H	

Nr.	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-NMR: δ[CDCl ₃]
36	NH(CH ₂) ₂ OH	Et	Me	H	
37	NH(CH ₂) ₂ OMe	Et	Me	H	
38	NH(CH ₂) ₂ OEt	Et	Me	H	
39	NHCHMeCH ₂ OMe	Et	Me	H	
40	NHCHMeCH ₂ OEt	Et	Me	H	
41	NH(CH ₂) ₃ OMe	Et	Me	H	
42		Et	Me	H	
43		Et	Me	H	
44	NMe ₂	Et	Me	H	
45	NMeEt	Et	Me	H	
46	NMe(n-Pr)	Et	Me	H	
47	NMe(n-Bu)	Et	Me	H	
48	NMeCH ₂ CH=CH ₂	Et	Me	H	
49	NMeCH ₂ C≡CH	Et	Me	H	
50	NMeCH ₂ cPr	Et	Me	H	
51	NMe(CH ₂) ₂ OH	Et	Me	H	
52	NMe(CH ₂) ₂ OMe	Et	Me	H	
53	NMe(CH ₂) ₂ OEt	Et	Me	H	
54	NMeCHMeCH ₂ OMe	Et	Me	H	
55	NMeCHMeCH ₂ OEt	Et	Me	H	
56	NHMe	Me	Et	H	
57	NHEt	Me	Et	H	
58	NH(n-Pr)	Me	Et	H	
59	NH(n-Bu)	Me	Et	H	
60	NHCH ₂ CH=CH ₂	Me	Et	H	
61	NHCH ₂ C≡CH	Me	Et	H	
62	NHCH ₂ cPr	Me	Et	H	
63	NH(CH ₂) ₂ OH	Me	Et	H	

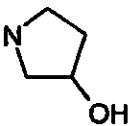
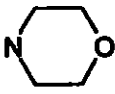
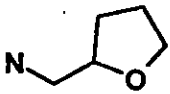
Nr.	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-NMR: δ[CDCl ₃]
64	NH(CH ₂) ₂ OMe	Me	Et	H	0.52 (m,2H), 0.77 (m,2H), 1.00 (m,1H), 1.40 (t,3H), 2.31 (s,3H), 3.18 (s,3H), 3.40 (m,5H), 3.61 (m,2H), 3.97 (q,2H), 7.00 (d,1H), 7.83 (d,1H)
65	NH(CH ₂) ₂ OEt	Me	Et	H	
66	NHCHMeCH ₂ OMe	Me	Et	H	
67	NHCHMeCH ₂ OEt	Me	Et	H	
68	NH(CH ₂) ₃ OMe	Me	Et	H	
69		Me	Et	H	
70		Me	Et	H	
71	NMe ₂	Me	Et	H	
72	NMeEt	Me	Et	H	
73	NMe(n-Pr)	Me	Et	H	
74	NMe(n-Bu)	Me	Et	H	
75	NMeCH ₂ CH=CH ₂	Me	Et	H	
76	NMeCH ₂ C≡CH	Me	Et	H	
77	NMeCH ₂ cPr	Me	Et	H	
78	NMe(CH ₂) ₂ OH	Me	Et	H	
79	NMe(CH ₂) ₂ OMe	Me	Et	H	
80	NMe(CH ₂) ₂ OEt	Me	Et	H	
81	NMeCHMeCH ₂ OMe	Me	Et	H	
82	NHCHMeCH ₂ OEt	Me	Et	H	
83	NHMe	Et	Et	H	
84	NHEt	Et	Et	H	
85	NH(n-Pr)	Et	Et	H	
86	NH(n-Bu)	Et	Et	H	
87	NHCH ₂ CH=CH ₂	Et	Et	H	
88	NHCH ₂ C≡CH	Et	Et	H	
89	NHCH ₂ cPr	Et	Et	H	
90	NH(CH ₂) ₂ OH	Et	Et	H	

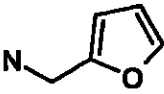
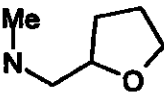
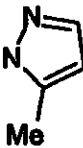
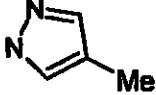
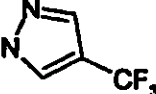
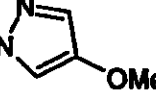
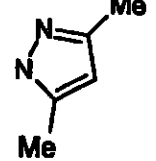
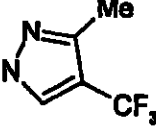
Nr.	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-NMR: δ[CDCl ₃]
91	NH(CH ₂) ₂ OMe	Et	Et	H	
92	NH(CH ₂) ₂ OEt	Et	Et	H	
93	NHCHMeCH ₂ OMe	Et	Et	H	
94	NHCHMeCH ₂ OEt	Et	Et	H	
95	NH(CH ₂) ₃ OMe	Et	Et	H	
96		Et	Et	H	
97		Et	Et	H	
98	NMe ₂	Et	Et	H	
99	NMeEt	Et	Et	H	
100	NMe(n-Pr)	Et	Et	H	
101	NMe(n-Bu)	Et	Et	H	
102	NMeCH ₂ CH=CH ₂	Et	Et	H	
103	NMeCH ₂ C≡CH	Et	Et	H	
104	NMeCH ₂ cPr	Et	Et	H	
105	NMe(CH ₂) ₂ OH	Et	Et	H	
106	NMe(CH ₂) ₂ OMe	Et	Et	H	
107	NMe(CH ₂) ₂ OEt	Et	Et	H	
108	NMeCHMeCH ₂ OMe	Et	Et	H	
109	NMeCHMeCH ₂ OEt	Et	Et	H	
110	NMe(CH ₂) ₃ OMe	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
111	NHEt	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
112	NH(n-Pr)	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
113	NH(n-Bu)	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
114	NHCH ₂ CH=CH ₂	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
115	NHCH ₂ C≡CH	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
116	NHCH ₂ cPr	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
117	NH(CH ₂) ₂ OH	Me	Me	SO ₂ n-Pr	

Nr.	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-NMR: δ[CDCl ₃]
118	NH(CH ₂) ₂ OMe	Me	Me	SO ₂ n-Pr	0.65 (m,2H), 0.85 (m,2H), 1.1 (t,3H), 1.58 (m,1H), 1.95 (m,2H), 2.3 (s,3H), 3.18 (s,3H), 3.3 (m,2H), 3.4 (m,2H), 3.4 (s,3H), 3.6 (m,2H), 3.78 (s,3H), 7.0 (d,1H), 7.8 (d,1H)
119	NH(CH ₂) ₂ OEt	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
120	NHCHMeCH ₂ OMe	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
121	NHCHMeCH ₂ OEt	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
122	NH(CH ₂) ₃ OMe	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
123		Me	Me	SO ₂ n-Pr	
124		Me	Me	SO ₂ n-Pr	
125	NMe ₂	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
126	NMeEt	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
127	NMe(n-Pr)	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
128	NMe(n-Bu)	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
129	NMeCH ₂ CH=CH ₂	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
130	NMeCH ₂ C≡CH	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
131	NMeCH ₂ cPr	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
132	NMe(CH ₂) ₂ OH	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
133	NMe(CH ₂) ₂ OMe	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
134	NMe(CH ₂) ₂ OEt	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
135	NMeCHMeCH ₂ OMe	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
136	NMe(CH ₂) ₃ OMe	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
137	NHMe	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
138	NHEt	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
139	NH(n-Pr)	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
140	NH(n-Bu)	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
141	NHCH ₂ CH=CH ₂	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
142	NHCH ₂ C≡CH	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
143	NHCH ₂ cPr	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
144	NH(CH ₂) ₂ OH	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	

Nr.	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-NMR: δ[CDCl ₃]
145	NH(CH ₂) ₂ OMe	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	0.82 (m,2H), 0.9 (m,2H), 2.08 (m,1H), 2.32 (s,3H), 2.45 (s,3H), 3.18 (s,3H), 3.38 (t,2H), 3.4 (s,3H), 3.6 (t,2H), 3.6 (s,3H), 6.9 (d,1H), 7.35 (d,2H), 7.5 (d,2H), 7.65 (d,1H)
146	N NH(CH ₂) ₂ OEt	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
147	NHCHMeCH ₂ OMe	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
148	NHCHMeCH ₂ OEt	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
149	NH(CH ₂) ₃ OMe	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
150		Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
151		Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
152	NMe ₂	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
153	NMeEt	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
154	NMe(n-Pr)	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
155	NMe(n-Bu)	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
156	NMeCH ₂ CH=CH ₂	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
157	NMeCH ₂ C≡CH	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
158	NMeCH ₂ cPr	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
159	NMe(CH ₂) ₂ OH	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
160	NMe(CH ₂) ₂ OMe	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
161	NMe(CH ₂) ₂ OEt	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
162	NMeCHMeCH ₂ OMe	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
163	NMe(CH ₂) ₃ OMe	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
164	NHMe	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
165	NHEt	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
166	NH(n-Pr)	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
167	NH(n-Bu)	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
168	NHCH ₂ CH=CH ₂	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
169	NHCH ₂ C≡CH	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
170	NHCH ₂ cPr	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
171	NH(CH ₂) ₂ OH	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	

Nr.	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-NMR: δ[CDCl ₃]
172	NH(CH ₂) ₂ OMe	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	0.58 (m,2H), 0.78 (m,2H), 1.42 (m,1H), 2.32 (s,3H), 3.18 (s,3H), 3.4 (t,2H), 3.4 (s,3H), 3.42 (s,2H), 3.6 (t,2H), 6.92 (m,2H), 7.02 (d,1H), 7.35 (m,1H), 7.8 (d,1H)
173	NH(CH ₂) ₂ OEt	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
174	NHCHMeCH ₂ OMe	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
175	NHCHMeCH ₂ OEt	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
176	NH(CH ₂) ₃ OMe	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
177		Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
178		Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
179	NMe ₂	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
180	NMeEt	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
181	NMe(n-Pr)	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
182	NMe(n-Bu)	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
183	NMeCH ₂ CH=CH ₂	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
184	NMeCH ₂ C≡CH	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
185	NMeCH ₂ cPr	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
186	NMe(CH ₂) ₂ OH	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
187	NMe(CH ₂) ₂ OMe	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
188	NMe(CH ₂) ₂ OEt	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
189	NMeCHMeCH ₂ OMe	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
190	NMe(CH ₂) ₂ OMe	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
191	NH(c-Pr)	Me	Me	H	0.48-0.64 (m,4H), 0.74-0.82 (m,4H), 1.05 (m,1H), 2.48 (s,3H), 2.83 (m,1H), 2.98 (s,3H), 3.61 (s,3H), 6.89 (d,1H), 7.76 (d,1H)
192	NH(i-Pr)	Me	Me	H	0.53 (m,2H), 0.78 (m,2H), 1.02 (m,1H), 1.22 (d,6H), 2.27 (s,3H), 3.10 (s,3H), 3.60 (s,3H), 3.77 (m,1H), 6.96 (d,1H), 7.82 (d,1H)
193	NH(l-Bu)	Me	Me	H	0.54 (m,2H), 0.78 (m,2H), 1.01 (m,1H), 1.04 (d,6H), 1.94 (m,1H), 2.30 (s,3H), 3.02 (d,2H), 3.07 (s,3H), 3.61 (s,3H), 6.97 (d,1H), 7.80 (d,1H)

Nr.	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-NMR: δ[CDCl ₃]
194	NH(s-Bu)	Me	Me	H	0.54 (m,2H), 0.78 (m,2H), 0.95-1.06 (m,4H), 1.15 (d,3H), 1.49 (m,1H), 1.64 (m,1H), 2.27 (s,3H), 3.08 (s,3H), 3.56 (m,1H), 3.61 (s,3H), 6.94 (d,1H), 7.79 (d,1H)
195	NH(c-Pentyl)	Me	Me	H	0.53 (m,2H), 0.77 (m,2H), 1.03 (m,1H), 1.46-1.67 (m,4H), 1.69-1.85 (m,2H), 1.88-2.01 (m,2H), 2.32 (s,3H), 3.07 (s,3H), 3.60 (s,3H), 3.96 (m,1H), 6.90 (d,1H), 7.78 (d,1H)
196	NH-βzl	Me	Me	H	0.54 (m,2H), 0.78 (m,2H), 0.98 (m,1H), 2.40 (s,3H), 2.70 (s,3H), 3.61 (s,3H), 4.38 (s,2H), 7.03 (d,1H), 7.24-7.38 (m,5H), 7.80 (d,1H)
197	NH(CH ₂) ₂ OAc	Me	Me	H	0.54 (m,2H), 0.78 (m,2H), 0.98 (m,1H), 2.12 (s,3H), 2.32 (s,3H), 3.14 (s,3H), 3.47 (m,2H), 3.61 (s,3H), 4.32 (m,2H), 7.06 (d,1H), 7.84 (d,1H)
198	NH(CH ₂) ₂ O(i-Pr)	Me	Me	H	0.54 (m,2H), 0.77 (m,2H), 1.00 (m,1H), 1.22 (d,6H), 2.30 (s,3H), 3.18 (s,3H), 3.37 (m,2H), 3.60 (s,3H), 3.62-3.73 (m,3H), 6.99 (d,1H), 7.83 (d,1H)
199	NHCH(Me)(c-Pr)	Me	Me	H	0.10-0.24 (m,2H), 0.38-0.59 (m,4H), 0.77 (m,2H), 0.91-1.05 (m,2H), 1.24 (d,3H), 2.23 (s,3H), 3.00 (m,1H), 3.16 (s,3H), 3.60 (s,3H), 6.97 (d,1H), 7.81 (d,1H)
200	NHCH(Et)(c-Pr)	Me	Me	H	0.02 (m,1H), 0.21 (m,1H), 0.34 (m,1H), 0.48-0.60 (m,3H), 0.78 (m,2H), 0.91 (m,1H), 0.98-1.11 (m,4H), 1.69 (m,2H), 2.22 (s,3H), 2.75 (m,1H), 3.16 (s,3H), 3.62 (s,3H), 6.95 (d,1H), 7.80 (d,1H)
201		Me	Me	H	0.52 (m,2H), 0.78 (m,2H), 0.91 (m,1H), 2.03-2.15 (m,1H), 2.18-2.35 (m,1H), 2.32 (s,3H), 3.28 (s,3H), 3.31-3.42 (m,2H), 3.46-3.58 (m,2H), 3.61 (s,3H), 4.58 (m,1H), 7.36 (d,1H), 8.02 (d,1H)
202		Me	Me	H	0.49 (m,2H), 0.78 (m,2H), 0.89 (m,1H), 2.46 (s,3H), 2.97 (m,2H), 3.35 (s,3H), 3.55-3.66 (m,2H), 3.62 (s,3H), 3.80-3.97 (m,4H), 7.36 (d,1H), 8.06 (d,1H)
203		Me	Me	H	0.54 (m,2H), 0.77 (m,2H), 0.99 (m,1H), 1.59-1.73 (m,1H), 1.88-2.12 (m,3H), 2.30 (s,3H), 3.18 (m,1H), 3.22 (s,3H), 3.41 (m,1H), 3.60 (s,3H), 3.74-3.84 (m,1H), 3.87-3.96 (m,1H), 4.05 (m,1H), 6.98 (d,1H), 7.83 (d,1H)

Nr.	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-NMR: δ[CDCl ₃]
204		Me	Me	H	0.53 (m,2H), 0.78 (m,2H), 1.01 (m,1H), 2.38 (s,3H), 2.86 (s,3H), 3.61 (s,3H), 4.39 (s,2H), 6.23 (m,1H), 6.31 (m,1H), 7.03 (d,1H), 7.33 (m,1H), 7.82 (d,1H)
205		Me	Me	H	
206		Me	Me	H	0.58 (m,2H), 0.82 (m,2H), 0.97 (m,1H), 1.99 (s,3H), 2.62 (s,3H), 3.61 (s,3H), 6.41 (m,2H), 6.78 (m,2H), 7.58 (d,1H), 8.18 (d,1H)
207		Me	Me	H	0.60 (b,2H), 0.82 (b,2H), 0.99 (m,1H), 1.95 (s,3H), 2.88 (s,3H), 3.61 (s,3H), 6.57 (m,1H), 7.67 (d,1H), 7.71 (d,1H), 7.82 (d,1H), 8.17 (d,1H)
208		Me	Me	H	0.44-0.80 (m,4H), 1.03 (m,1H), 1.98 (s,3H), 2.41 (s,3H), 2.89 (s,3H), 3.62 (s,3H), 6.38 (d,1H), 7.62 (d,1H), 7.67 (d,1H), 8.17 (d,1H)
209		Me	Me	H	0.60 (b,2H), 0.82 (b,2H), 1.00 (m,1H), 1.96 (s,3H), 2.22 (s,3H), 2.89 (s,3H), 3.62 (s,3H), 7.48 (s,1H), 7.64 (s,1H), 7.66 (d,1H), 8.16 (d,1H)
210		Me	Me	H	0.50-0.89 (m,2H), 0.84 (m,2H), 0.96 (m,1H), 1.98 (s,3H), 2.97 (s,3H), 3.63 (s,3H), 7.71 (d,1H), 7.98 (s,1H), 8.01 (s,1H), 8.19 (d,1H)
211		Me	Me	H	0.59 (b,2H), 0.82 (b,2H), 0.97 (m,1H), 1.98 (s,3H), 2.93 (s,3H), 3.62 (s,3H), 3.83 (s,3H), 7.38 (s,1H), 7.57 (s,1H), 7.64 (d,1H), 8.16 (d,1H)
212		Me	Me	H	0.48-0.81 (m,3H), 0.88 (m,1H), 1.04 (m,1H), 1.92 (s,3H), 2.08 (s,3H), 2.35 (s,3H), 3.08 (s,3H), 3.62 (s,3H), 6.11 (s,1H), 7.70 (d,1H), 8.18 (d,1H)
213		Me	Me	H	0.56 (b,1H), 0.64 (b,1H), 0.84 (b,2H), 0.96 (m,1H), 2.01 (s,3H), 2.44 (s,3H), 2.98 (s,3H), 3.61 (s,3H), 7.68 (d,1H), 7.86 (s,1H), 8.16 (d,1H)

B. Formulierungsbeispiele**1. Stäubemittel**

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

2. Dispergierbares Pulver

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

3. Dispersionskonzentrat

Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), 6 Gew.-Teile Alkylphenolpolyglykolether (®Triton X 207), 3 Gew.-Teile Isotridecanolpolyglykolether (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),

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

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

C. Biologische Beispiele

1. Wirkung gegen Schadpflanzen beziehungsweise Schädigung von Kulturpflanzen im Voraufbau

Samen von mono- und dikotylen Schadpflanzen sowie Samen von Mais, Sojabohne und Weizen werden in Papptöpfen in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von benetzbaren Pulvern oder Emulsionskonzentraten formulierten erfindungsgemäßen und die aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen werden dann als wäßrige Suspension bzw. Emulsion mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha in einer in den Tabellen 1 bis 10 angegebenen Dosierung auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert. Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Schad- und Kulturpflanzen gehalten. Die optische Bonitur der Pflanzen- bzw. Auflaufschäden erfolgt nach dem Auflaufen der Pflanzen nach einer Versuchszeit von 3 bis 4 Wochen. Dabei wird festgestellt, daß die

erfindungsgemäßen Verbindungen bei gleicher oder besserer herbizider Wirkung eine geringere Schädigung an Kulturpflanzen bewirken, als die aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen (Vergleichstabellen 1 bis 4, 6 bis 10).

2. Wirkung gegen Schadpflanzen beziehungsweise Schädigung von Kulturpflanzen im Nachauflauf

Samen von mono- und dikotylen Schadpflanzen sowie Samen von Mais, Sojabohne und Weizen 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 Schad- und Kulturpflanzen im Dreiblattstadium behandelt. Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen und die aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen werden mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha in einer in den Tabellen 1 bis 10 angegebenen Dosierung 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 im Vergleich zu Verbindungen, die im Stand der Technik offenbart sind, bonitiert. Dabei wird festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen bei gleicher oder besserer herbizider Wirkung eine geringere Schädigung an Kulturpflanzen bewirken, als die aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen (Vergleichstabellen 1 bis 4, 6 bis 10).

3. Wirkung gegen Schadpflanzen beziehungsweise Schädigung von Reis
Reispflanzen und in Reiskulturen typische Schadpflanzen werden im Gewächshaus unter Paddyreis-Bedingungen (Anstauhöhe des Wassers: 2 – 3 cm) angezogen. Nach der Behandlung mit den erfindungsgemäßen und den aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen werden die Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen aufgestellt und während der gesamten Versuchszeit so gehalten. Etwa drei Wochen nach der Applikation erfolgt die Auswertung mittels optischer Bonitur der Pflanzenschäden. Dabei wird festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen bei gleicher oder besserer herbizider

Wirkung eine geringere Schädigung an Reispflanzen bewirken, als die aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen (Vergleichstabellen 2 und 5).

Tabelle B: Erfindungsgemäße Verbindungen

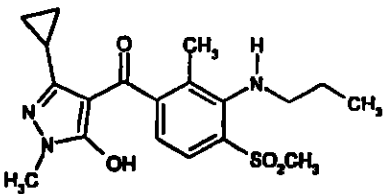
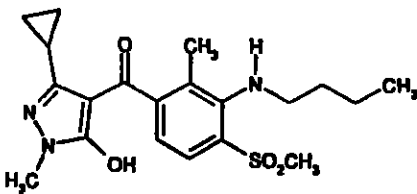
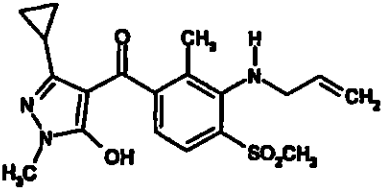
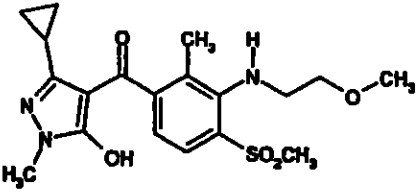
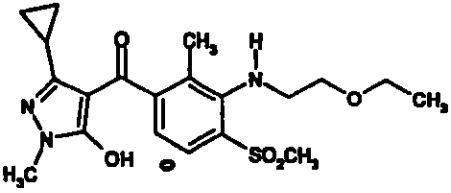
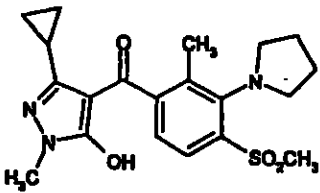
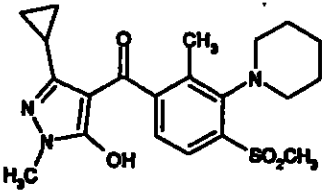
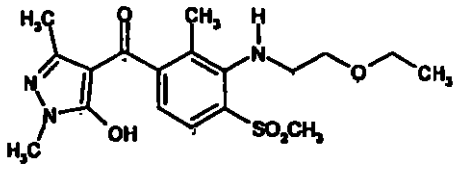
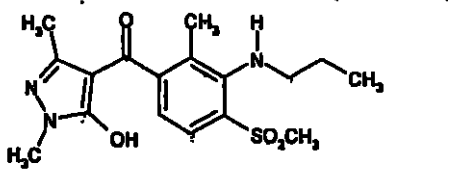
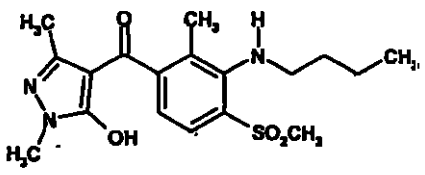
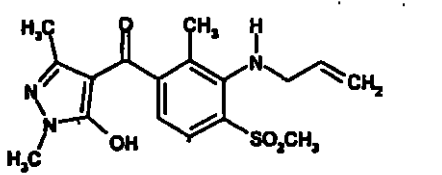
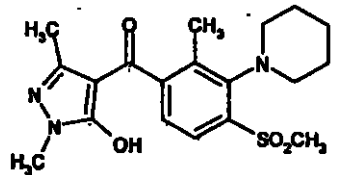
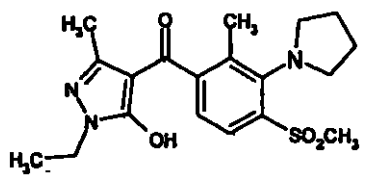
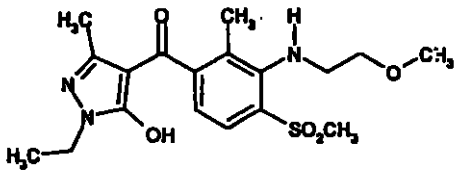
Struktur	Struktur
 Nr. 3 der Tabelle A	 Nr. 4 der Tabelle A
 Nr. 5 der Tabelle A	 Nr. 9 der Tabelle A
 Nr. 10 der Tabelle A	 Nr. 14 der Tabelle A
 Nr. 15 der Tabelle A	

Tabelle C: Aus dem Stand der Technik bekannte Verbindungen

Struktur	Struktur
 S1	 S2
 S3	 S4
 S5	 S6
 S7	

Die in folgenden Vergleichstabellen verwendeten Abkürzungen bedeuten:

(Schadpflanzen)

AVEFA Avena fatua

ECHCG Echinochloa crus galli

MATIN Matricaria inodora

SETVI Setaria viridis

VERPE Veronica persica

DIGSA Digitaria sanguinalis

GALAP Galium aparine

PHBPU Pharbitis purpureum

STEME Stellaria media

VIOTR Viola tricolor

(Kulturpflanzen)

GLXMA	Glycine max (Sojabohne)	ORYSA	Oryza sativa (Reis)
TRZAS	Triticum aestivum (Weizen)	ZEAMX	Zea mays (Mais)

Vergleichstabelle 1: Nachauflauf

Verbindung	Dosierung [g a.i./ha]	Herbizide Wirkung				Schädigung der Kulturpflanzen
		DIGSA	ECHCG	MATIN	VIGTR	
Nr. 3	80	90%	90%	70%	90%	30%
S2	80	80%	80%	30%	80%	60%

Vergleichstabelle 2: Nachauflauf

Verbindung	Dosierung [g a.i./ha]	Herbizide Wirkung		Schädigung der Kulturpflanzen	
		GALAP	VERPE	GLXMA	ORYSA
Nr. 4	20	80%	60%	0%	0%
S3	20	40%	20%	20%	30%

Vergleichstabelle 3: Nachauflauf

Verbindung	Dosierung [g a.i./ha]	Herbizide Wirkung			Schädigung der Kulturpflanzen	
		GALAP	MATIN	STEME	GLXMA	ZEAMX
Nr. 5	80	80%	50 %	100%	0%	10%
S4	80	80%	30%	100%	50%	30%

Vergleichstabelle 4: Nachauflauf

Verbindung	Dosierung [g a.i./ha]	Herbizide Wirkung		Schädigung der Kulturpflanzen
		MATIN	STEME	
Nr. 15	80	60%	70%	0%
S5	80	40%	20%	10%

Vergleichstabelle 5: Nachauflauf

Verbindung	Dosierung [g a.i./ha]	Herbizide Wirkung		Schädigung der Kulturpflanzen
		SETVI		ORYSA
Nr. 14	320	100%		10%
S6	320	90%		20%

Vergleichstabelle 6: Nachauflauf

Verbindung	Dosierung [g a.i./ha]	Herbizide Wirkung		Schädigung der Kulturpflanzen	
		ECHCG	MATIN	GLXMA	TRZAS
Nr. 14	320	80%	50%	10%	0%
S6	320	50%	0%	20%	10%

Vergleichstabelle 7: Voraufbau

Verbindung	Dosierung [g a.i./ha]	Herbizide Wirkung		Schädigung der Kulturpflanzen
		GALAP		ZEAMX
Nr. 9	320	80%		0%
S7	320	70%		20%

Vergleichstabelle 8: Nachauflauf

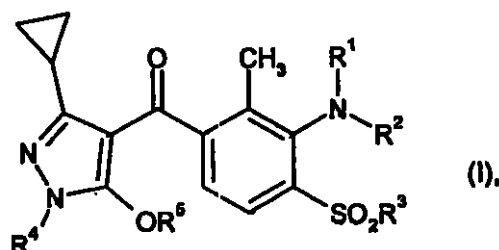
Verbindung	Dosierung [g a.i./ha]	Herbizide Wirkung		Schädigung der Kulturpflanzen	
		AVEFA	MATIN	GLXMA	ZEAMX
Nr. 9	320	70%	80%	20%	0%
S7	320	50%	70%	60%	20%

Vergleichstabelle 9: Nachauflauf

Verbindung	Dosierung [g a.i./ha]	Herbizide Wirkung			Schädigung der Kulturpflanzen
		MATIN	PHBPU	VERPE	GLXMA
Nr. 10	320	100%	100%	100%	20%
S1	320	60%	90%	100%	90%

Vergleichstabelle 10: Nachauflauf

Verbindung	Dosierung (g a.i./ha)	Herbizide Wirkung				Schädigung der Kulturpflanzen	
		ECHCG	MATIN	PHBPU	VERPE	GLXMA	ZEAMX
Nr. 10	320	100%	100%	100%	100%	20%	0%
S7	320	90%	70%	40%	90%	60%	20%

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

worin

R^1 und R^2 bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, Furan-2-yl, Tetrahydrofuran-2-yl-methyl, oder durch m Reste aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy und (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkoxy substituiertes (C₁-C₄)-Alkyl, (C₃-C₄)-Alkenyl, (C₃-C₄)-Alkynyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkenyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-alkyl oder (C₃-C₆)-Cycloalkenyl-(C₁-C₄)-alkyl, wobei R^1 und R^2 nicht beide gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,

oder

NR^1R^2 bedeutet einen 4- bis 7-gliedrigen gesättigten, teilweise gesättigten, vollständig ungesättigten oder aromatischen Ring enthaltend als Ringatome n Heteroatome aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, der durch m Reste aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Hydroxy, Trifluormethyl, Nitro, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Fluor-(C₁-C₃)-alkyl, Fluor-(C₁-C₃)-alkoxy oder (C₁-C₃)-Alkoxymethyl substituiert ist;

R^3 bedeutet Methyl, Ethyl oder iso-Propyl;

R^4 bedeutet (C₁-C₄)-Alkyl, (C₃-C₄)-Alkenyl oder (C₃-C₄)-Alkynyl;

R^5 bedeutet Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, (C₃-C₄)-Alkenylsulfonyl, (C₃-C₄)-Alkynylsulfonyl,

oder durch m Reste aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Trifluormethyl, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy und Ethoxy substituiertes Phenylsulfonyl oder Benzyl,

m bedeutet 0, 1, 2 oder 3;

n bedeutet 1, 2 oder 3.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin

R¹ und R² bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, oder durch m Reste aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy und (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkoxy substituiertes (C₁-C₄)-Alkyl, (C₃-C₄)-Alkenyl, (C₃-C₄)-Alkynyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkenyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-alkyl oder (C₃-C₆)-Cycloalkenyl-(C₁-C₄)-alkyl, wobei R¹ und R² nicht beide gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,

oder

NR¹R² bedeutet einen 4- bis 7-gliedrigen gesättigten, teilweise gesättigten, vollständig ungesättigten oder aromatischen Ring enthaltend als Ringatome n Heteroatome aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, der durch m Reste aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Trifluormethyl, Nitro, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Fluor-(C₁-C₃)-alkyl, Fluor-(C₁-C₃)-alkoxy oder (C₁-C₃)-Alkoxyethyl substituiert ist.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, worin

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Butyl, Ethyl, Propyl, Propenyl, Propinyl, Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl, 2-Methoxy-1-methylethyl, 2-Ethoxy-1-methylethyl, Hydroxyethyl oder Ethoxyethyl bedeuten,

oder

NR¹R² bilden einen Rest aus der Gruppe 1-Pyrrolyl, 1-Pyrrolidiny, 1-Pyrazoly, 1-Piperidin, 1-Morpholinyl und 1-Piperazinyl, der durch m Reste aus der Gruppe

Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Trifluormethyl, (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Alkoxy substituiert ist.

4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin
R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Butyl, Ethyl, Propyl, Propenyl, Propinyl, Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl, 2-Methoxy-1-methylethyl, 2-Ethoxy-1-methylethyl, Hydroxyethyl oder Ethoxyethyl bedeuten,

oder

NR¹R² bilden einen Rest aus der Gruppe 1-Pyrrolyl, 1-Pyrrolidinyll, 1-Pyrazolyl, 1-Piperidin, 1-Morpholinyll und 1-Piperazinyl, und

R⁵ Wasserstoff, Propylsulfonyl, Tosyl oder 2,6-Difluorbenzyl bedeutet.

5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin

R³ Methyl oder Ethyl bedeutet;

R⁴ Methyl oder Ethyl bedeutet, und

R⁵ Wasserstoff bedeutet.

6. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen herbizid wirksamen Gehalt an mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) gemäß einem der 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 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 Bekämpfung unerwünschter Pflanzen.

10. Verwendung nach Anspruch 9, worin die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen in Kulturen von Nutzpflanzen eingesetzt werden.

11. Verwendung nach Anspruch 9 oder 10, worin die Nutzpflanzen transgene Nutzpflanzen sind.

Memoria descriptiva

3-Ciclopropil-4-(3-amino-2-metilbenzoi)pirazoles y su utilización como herbicidas

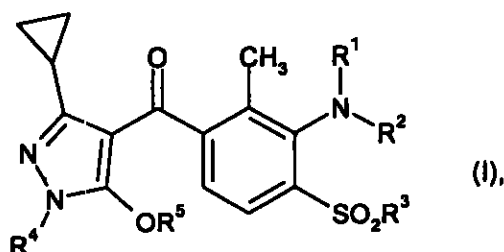
- 5 El invento se refiere al sector técnico de los herbicidas, en particular al de los herbicidas destinados a la represión selectiva de malezas y malas hierbas en cultivos de plantas útiles.

- 10 A partir de diferentes documentos ya es conocido que determinados benzoi)pirazoles con un sustituyente amino en la posición 3 del anillo de benzoi)lo poseen propiedades herbicidas. Así en el documento de patente japonesa JP 11 292849 se describen 3-alquil-4-(3-aminobenzoi)-pirazoles, cuyo grupo amino está sustituido con diferentes radicales. El documento de patente de los EE.UU. US 5.824.802 describe asimismo benzoi)pirazoles con un sustituyente amino en la posición 3 del anillo de benzoi)lo.

- 15 Los compuestos conocidos a partir de estos documentos muestran sin embargo con frecuencia una insuficiente actividad herbicida y/o una insuficiente compatibilidad frente a plantas cultivadas. En particular, los compuestos allí divulgados no muestran ninguna suficiente compatibilidad frente a importantes plantas cultivadas tales como
20 maíz, arroz, cereales y soja.

- Es misión del presente invento por lo tanto la puesta a disposición de compuestos eficaces como herbicidas con propiedades herbicidas mejoradas – en comparación con las de los compuestos conocidos a partir del estado de la técnica – así como una
25 mejorada compatibilidad frente a plantas cultivadas, en particular frente a maíz, arroz, cereales y soja.

- Se encontró, por fin, que determinados 3-ciclopropil-4-(3-amino-2-metil-benzoi)-pirazoles son especialmente bien apropiados como herbicidas. Un objeto del presente
30 invento lo constituyen, por lo tanto, compuestos de la fórmula (I) o sus sales



en la que

R^1 y R^2 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, furan-2-ilo, tetrahidrofuran-2-il-metilo,

o alquilo (C_1-C_4), alquenilo (C_3-C_4), alquinilo (C_3-C_4), cicloalquilo (C_3-C_6), cicloalquenilo (C_3-C_6), cicloalquil (C_3-C_6)-alquilo (C_1-C_4) o cicloalquenil (C_3-C_6)-alquilo (C_1-C_4) sustituido con m radicales seleccionados entre el conjunto formado por fluoro, cloro, bromo, ciano, hidroxil, alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4) y alcoxi (C_1-C_4)-alcoxi (C_1-C_4), no significando R^1 y R^2 hidrógeno ambos al mismo tiempo,

o

- 10 NR^1R^2 significa un anillo de 4 a 7 miembros, saturado, parcialmente saturado, totalmente insaturado o aromático, que contiene como átomos de anillo n heteroátomos seleccionados entre el conjunto formado por nitrógeno, oxígeno y azufre, que está sustituido con m radicales seleccionados entre el conjunto formado por fluoro, cloro, bromo, yodo, ciano, hidroxil, trifluorometilo, nitro, alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), fluoro-alquilo (C_1-C_3), fluoro-alcoxi (C_1-C_3) o alcoxi (C_1-C_3)-metilo;
- 15

R^3 significa metilo, etilo o iso-propilo:

R^4 significa alquilo (C_1-C_4), alquenilo (C_3-C_4) o alquinilo (C_3-C_4):

20

R^5 significa hidrógeno, alquil (C_1-C_4)-sulfonilo, alquenil (C_3-C_4)-sulfonilo, alquinil (C_3-C_4)-sulfonilo,

o fenilsulfonilo o bencilo sustituido con m radicales seleccionados entre el conjunto formado por fluoro, cloro, bromo, ciano, trifluorometilo, nitro, metilo, etilo, metoxi y etoxi,

25

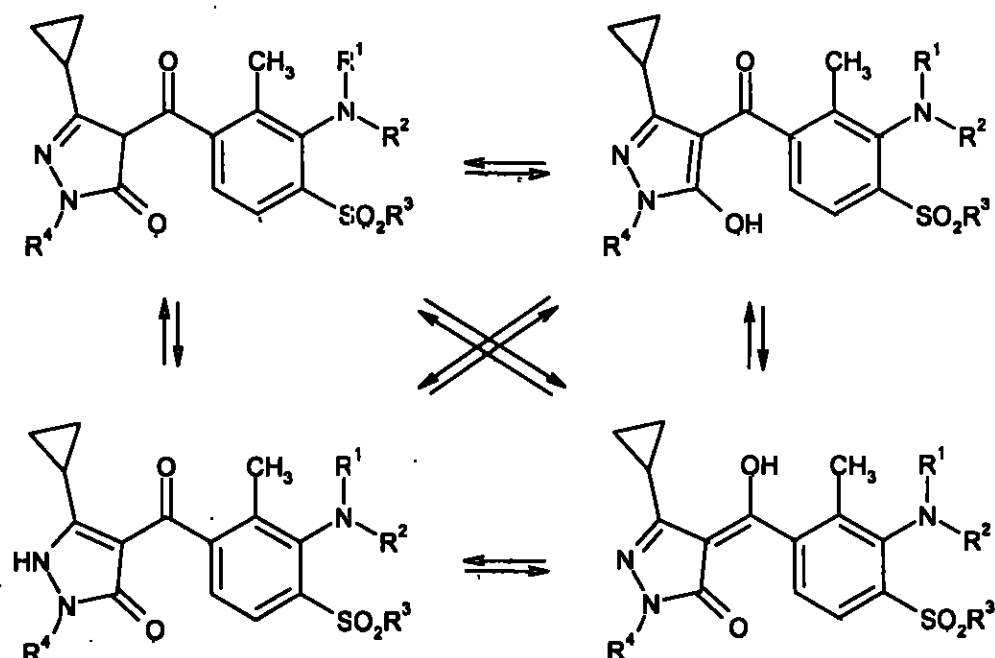
m significa 0, 1, 2 ó 3;

n significa 1, 2 ó 3.

30

Para el caso de que R^5 signifique hidrógeno, los compuestos conformes al invento de la fórmula (I), en dependencia de condiciones externas, tales como los disolventes y el valor del pH, pueden aparecer en diferentes estructuras tautómeras:

3



Según sea el tipo de los sustituyentes, los compuestos de la fórmula general (I) contienen un protón de carácter ácido, que se puede eliminar por reacción con una base. Como bases se adecuan por ejemplo hidruros, hidróxidos y carbonatos de 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-dimetilbutilo. Un halógeno representa fluoro, cloro, bromo o yodo. El tosilo representa 4-metilfenilsulfonilo.

En radicales insaturados tales como alquenilo y alquinilo, el enlace múltiple puede encontrarse en una posición arbitraria del radical. Así, por ejemplo, el radical propinilo puede representar 1-propinilo o 2-propinilo.

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

Los compuestos de la fórmula general (I), según sean el tipo y el modo de unión de los sustituyentes, pueden presentarse como estereoisómeros. Si están presentes, por ejemplo, uno o varios átomos de carbono asimétricos, entonces pueden aparecer enantiómeros y diastereoisómeros. Los estereoisómeros se pueden obtener a partir de las mezclas que resultan en la preparación de acuerdo con usuales métodos de separación, por ejemplo por medio de métodos de separación por cromatografía. Asimismo se pueden preparar selectivamente estereoisómeros mediante empleo de reacciones estereoselectivas, mediante utilización de sustancias de partida y 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.

El anillo de 4 a 7 miembros, formado por el grupo NR^1R^2 , representa en particular 1-pirrolidinilo, 2-isoxazolidinilo, 2-isotiazolidinilo, 1-pirazolidinilo, 3-oxazolidinilo, 3-tiazolidinilo, 1-imidazolidinilo, 1,2,4-oxadiazolidin-2-ilo, 1,2,4-oxadiazolidin-4-ilo, 1,2,4-tiadiazolidin-2-ilo, 1,2,4-tiadiazolidin-4-ilo, 1,2,4-triazolidin-1-ilo, 1,2,4-triazolidin-2-ilo, 1,3,4-oxazolidin-3-ilo, 1,3,4-tiadiazolidin-3-ilo, 1,3,4-triazolidin-3-ilo, 2,3-dihidropirrol-1-ilo, 2,5-dihidropirrol-1-ilo, 2,3-dihidroisoxazol-2-ilo, 2,5-dihidroisoxazol-2-ilo, 2,3-dihidroisotiazol-2-ilo, 2,5-dihidroisotiazol-2-ilo, 2,3-dihidrooxazol-3-ilo, 2,3-dihidrotiazol-3-ilo, 2,3-dihidroimidazol-3-ilo, 2,5-dihidroimidazol-3-ilo, 1-morfolinilo, 1-piperidinilo, 1-tetrahidropiridazinilo, 1-tetrahidropirimidinilo, 1-tetrahidropirazinilo, tetrahydro-1,3,5-triazin-1-ilo, tetrahydro-1,2,4-triazin-1-ilo, tetrahydro-1,2,4-triazin-2-ilo, 1,3-dihidrooxazin-2-ilo, 1-pirrolilo, 1-pirazolilo, 3-imidazolilo, 1,2,4-triazolil-1-ilo, 1,3,4-triazol-1-ilo, 1-piperidinilo, 1-morfolinilo, 1-piperazinilo y 1,4-diazepanos (homopiperazinas), 1,4-oxazepanos (homomorfolinas), 1,4-tiazepanos, 1,2,5-triazepanos, 1,2-oxazepanos, 1,2-tiazepanos, 1,2-tiazepano-1-óxido, 1,2-tiazepano-1,1-dióxido.

Son de mayor interés compuestos de la fórmula general (I), en la que

R^1 y R^2 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno,

o alquilo (C_1-C_4), alquenilo (C_3-C_4), alquinilo (C_3-C_4), cicloalquilo (C_3-C_6), cicloalquenilo (C_3-C_6), cicloalquil (C_3-C_6)-alquilo (C_1-C_4) o cicloalquenil (C_3-C_6)-alquilo (C_1-C_4) sustituido con m radicales seleccionados entre el conjunto formado por fluoro, cloro, bromo, ciano, hidroxilo, alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4) y alcoxi (C_1-C_4)-alcoxi (C_1-C_4), no significando R^1 y R^2 hidrógeno ambos al mismo tiempo,

o

NR¹R² significa un anillo de 4 a 7 miembros, saturado, parcialmente saturado, totalmente insaturado o aromático, que contiene como átomos de anillo n heteroátomos seleccionados entre el conjunto formado por nitrógeno, oxígeno y azufre, que está sustituido con m radicales seleccionados entre el conjunto formado por fluoro, cloro, bromo, yodo, ciano, trifluorometilo, nitro, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), fluoro-alquilo (C₁-C₃), fluoro-alcoxi (C₁-C₃) o alcoxi (C₁-C₃)-metilo; y los demás sustituyentes e índices tienen los significados arriba mencionados.

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

- 10 R¹ y R², independientemente uno de otro, significan hidrógeno, metilo, butilo, etilo, propilo, properilo, propinilo, ciclopropilo, ciclopropilmetilo, metoxietilo, metoxipropilo, 2-metoxi-1-metiletilo, 2-etoxi-1-metiletilo, hidroxietilo o etoxietilo,

o

- 15 NR¹R² forman un radical seleccionado entre el conjunto formado por 1-pirrolilo, 1-pirrolidinilo, 1-pirazolilo, 1-piperidinilo, 1-morfolinilo y 1-piperazinilo, que está sustituido con m radicales seleccionados entre el conjunto formado por fluoro, cloro, bromo, yodo, ciano, trifluorometilo, alquilo (C₁-C₄) y alcoxi (C₁-C₄), y los demás sustituyentes e índices tienen los significados arriba mencionados.

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

R¹ y R², independientemente uno de otro, significan hidrógeno, metilo, butilo, etilo, propilo, properilo, propinilo, ciclopropilo, ciclopropilmetilo, metoxietilo, metoxipropilo, 2-metoxi-1-metiletilo, 2-etoxi-1-metiletilo, hidroxietilo o etoxietilo,

o

- 25 NR¹R² forman un radical seleccionado entre el conjunto formado por 1-pirrolilo, 1-pirrolidinilo, 1-pirazolilo, 1-piperidinilo, 1-morfolinilo y 1-piperazinilo:

R⁵ significa hidrógeno, propilsulfonilo, tosilo o 2,6-difluorobencilo,

y los demás sustituyentes e índices tienen los significados arriba mencionados.

30

Son muy preferidos los compuestos de la fórmula general (I), en la que

R³ significa metilo o etilo;

R⁴ significa metilo o etilo;

R⁵ significa hidrógeno,

- 35 y los demás sustituyentes e índices tienen los significados arriba mencionados.

En todas las fórmulas seguidamente mencionadas, los sustituyentes y símbolos, siempre y cuando que no se definan de otro modo distinto, tienen los mismos significados que se han descrito bajo la fórmula (I).

5

Los compuestos conformes al invento, en los que R^5 representa hidrógeno, se pueden preparar p.ej. de acuerdo con el procedimiento indicado en el Esquema 1 y conocido a partir del documento de publicación de solicitud de patente alemana DOS 25.13.750

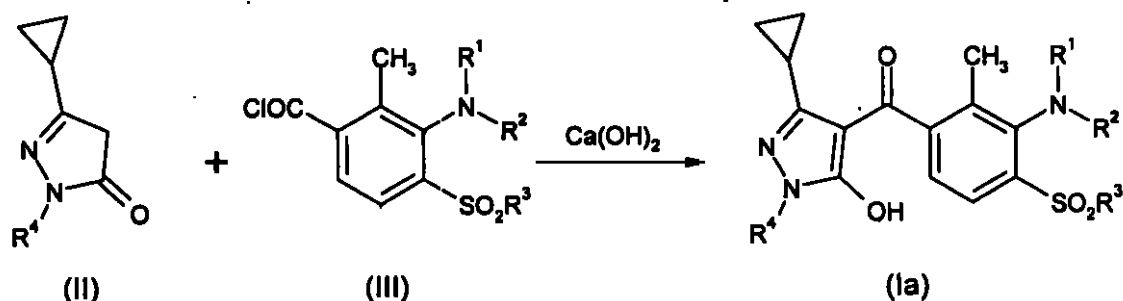
10

mediante una reacción catalizada por una base de un halogenuro de ácido benzoico con una pirazolona, o de acuerdo con el procedimiento indicado en el Esquema 2 y conocido por ejemplo a partir del documento de solicitud de patente europea EP-A 0.186.117, mediante una reacción catalizada por una base de un halogenuro de ácido benzoico con una pirazolona y subsiguiente transposición en presencia de una base

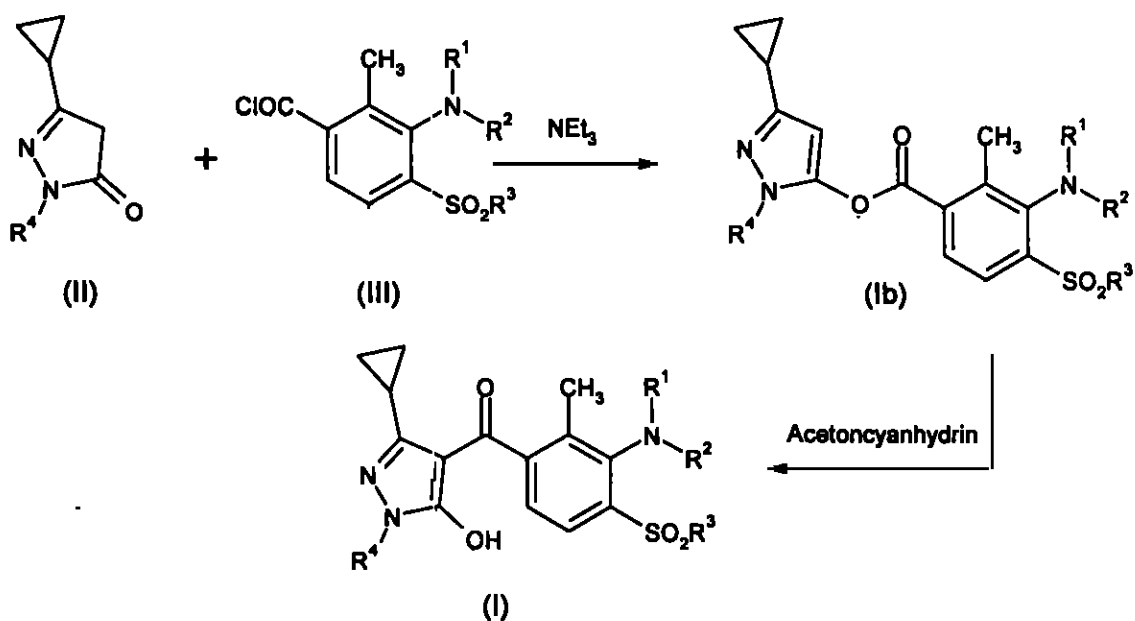
15

tal como trietilamina y de una fuente de cianuro tal como cianhidrina de acetona, cianuro de trimetilsililo o cianuro de potasio.

Schema 1



Schema 2

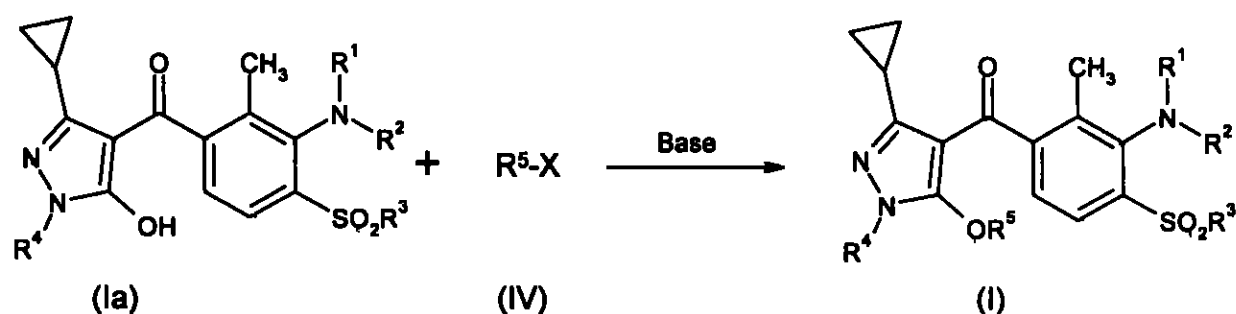


Schema = Esquema

Acetoncyanhydrin = cianhidrina de acetona

- 5 Asimismo, los compuestos de la fórmula general (Ib) se pueden preparar también directamente a partir de los correspondientes ácidos benzoicos (IV) en presencia de reactivos substractores de agua tales como DCC o EDAÇ. Estos métodos son conocidos para un experto en la especialidad.
- 10 Los compuestos conformes al invento, en los que R⁵ 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 una reacción catalizada por una base con un apropiado agente de acilación R⁵-X, en el que X representa un grupo lábil tal como un halógeno. Tales métodos son conocidos por ejemplo a partir del
- 15 documento DOS 25 13 750.

Schema 3



(Schema = Esquema)

5 Los compuestos de partida, utilizados en los esquemas anteriores, o bien son obtenibles en el comercio o se pueden preparar según métodos de por sí conocidos. Las pirazolonas de la fórmula (II), utilizadas en los esquemas anteriores, se pueden preparar según métodos conocidos a partir del documento de solicitud de patente internacional WO 97/41106,

10

Los halogenuros de ácidos benzoicos de la fórmula general (III) se pueden preparar mediante un apropiado agente de halogenación tal como cloruro de oxalilo o cloruro de tionilo, según métodos de por sí conocidos, a partir de los correspondientes ácidos benzoicos (IIIa).

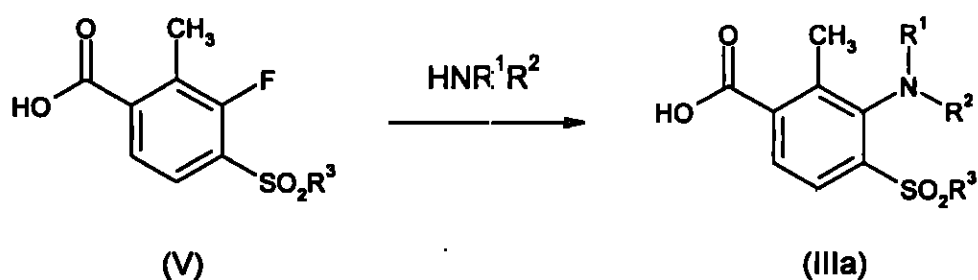
15

Los ácidos benzoicos de la fórmula general (IIIa) se pueden preparar, por ejemplo, a partir de los correspondientes ácidos benzoicos sustituidos con fluoro en posición 3 de la fórmula general (V), haciendo reaccionar a éstos con las correspondientes aminas HNR¹R² (Esquema 4). Condiciones apropiadas son p.ej. el calentamiento durante

20

varias horas en un exceso de la amina. Tales reacciones son conocidas para un experto en la especialidad.

Schema 4

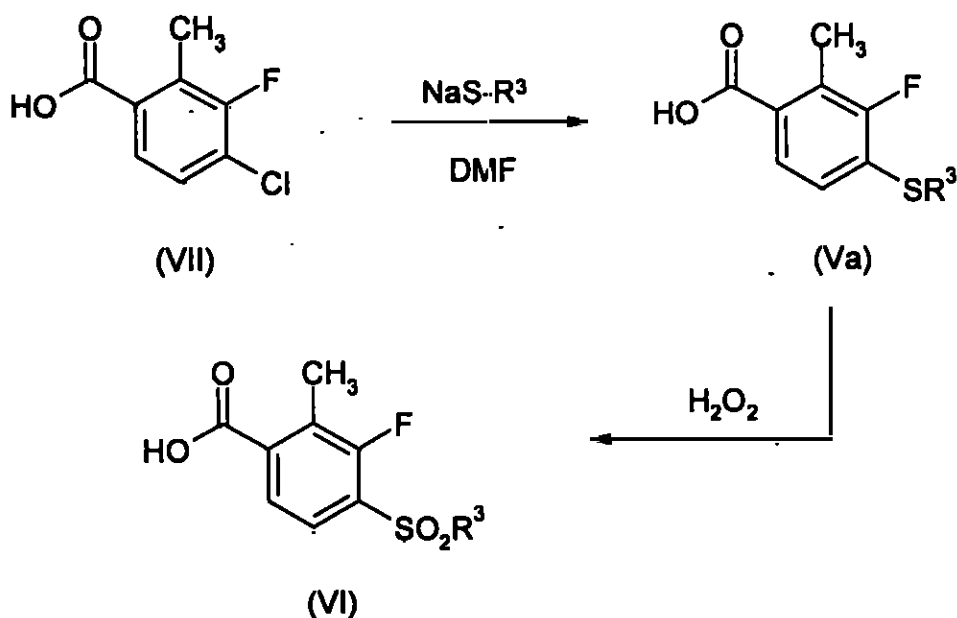


(Schema = Esquema)

Por lo demás, el grupo $-NR^1R^2$, también después de su introducción, se puede todavía derivatizar p.ej. mediante una aminación en condiciones reductoras.

Los ácidos 4-alkilsulfonil-3-fluoro-2-metil-benzoicos de la fórmula general (VI) se pueden preparar según el Esquema 5 a partir de ácidos 4-cloro-3-fluoro-2-metil-benzoicos (VII) o sus ésteres por reacción con tioalquilatos de sodio y subsiguiente oxidación con un apropiado agente de oxidación. Como agente de oxidación es apropiado p.ej. peróxido de hidrógeno en ácido acético glacial o ácido 3-cloroperbenzoico.

Schema 5



(Schema = Esquema)

- 15 El ácido 4-cloro-3-fluoro-2-metil-benzoico (VII) es conocido y se puede preparar p.ej. según el método descrito en el documento US 5.334.753.

- 20 Los compuestos de la fórmula (I) conformes al invento presentan una excelente actividad herbicida contra un amplio espectro de plantas dañinas mono- y dicotiledóneas, importantes económicamente. También malezas perennes difícilmente reprimibles, que brotan a partir de rizomas, cepellones de raíces u otros órganos permanentes, se abarcan perfectamente por las sustancias activas. En tales casos,

por regla general carece de importancia que las sustancias se esparzan según el procedimiento de antes de la siembra, de antes del brote o de después del brote. En particular, se han de mencionar a modo de ejemplo algunos representantes de la flora de malezas mono- y di-cotiledóneas, que se pueden reprimir mediante los compuestos conformes al invento, sin que por la mención tenga que efectuarse ninguna limitación a determinadas especies. Por el lado de las especies de malezas monocotiledóneas se abarcan p.ej. Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, Digitaria, Setaria así como especies de Cyperus tomadas entre el conjunto 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 las 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. Echinochloa, Sagittaria, Alisma, Eleocharis, Scirpus y Cyperus, se reprimen asimismo sobresalientemente por las sustancias activas de acuerdo con el invento. Si los compuestos conformes al invento se aplican sobre la superficie del terreno antes de la germinación, entonces o bien se impide totalmente el brote de las plántulas de malezas, o las malezas crecen hasta llegar al estadio de cotiledones, pero entonces cesan en su crecimiento y al final mueren por completo después de 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 asimismo 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 totalmente después de un cierto período de tiempo, por lo que de esta manera se elimina de manera muy temprana y persistente una competencia por malezas, que es perjudicial para las plantas cultivadas. En particular los compuestos conformes al muestran un sobresaliente efecto contra *Apera spica venti*, *Chenopodium album*, *Lamium purpureum*, *Polygonum convulvulus*, *Stellaria media*, *Veronica hederifolia*, *Veronica persica*, *Viola tricolor* así como contra especies de *Amaranthus*, *Galium* y *Kochia*.

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, remolacha azucarera, algodón y soja, son dañadas sólo insignificadamente o no son dañadas nada en absoluto. En particular ellos presentan una excelente compatibilidad en maíz, arroz, cereales y soja. Estos compuestos son muy bien
5 apropiados, por estas razones, para la represión selectiva de una vegetación indeseada de plantas en plantaciones útiles agrícolas o en plantaciones ornamentales.

Por causa de sus propiedades herbicidas, estos compuestos se pueden emplear también para la represión de plantas dañinas en presencia de cultivos de plantas
10 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 ejemplo por resistencias frente a determinados plaguicidas, sobre todo a determinados herbicidas, resistencias frente a enfermedades de plantas o agentes
15 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 el almacenamiento, la composición y las sustancias constitutivas especiales. Así, se conocen plantas transgénicas con un contenido aumentado de almidón o con una calidad modificada del almidón, o las que tienen una distinta
20 composición de ácidos grasos del material cosechado.

Se prefiere la aplicación de los compuestos de la fórmula (I) conformes al invento, o de sus sales, en cultivos transgénicos económicamente importantes de plantas útiles y ornamentales, p.ej. de cereales tales como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz,
25 mandioca y maíz, así como en 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 resistentes o respectivamente han sido hechos resistentes, por vía de la tecnología genética, frente a los efectos fitotóxicos de los
30 herbicidas, en particular los de soja y maíz.

Vías habituales para la producción de nuevas plantas, que en comparación con las plantas hasta ahora existentes presentan propiedades modificadas, consisten por ejemplo en procedimientos clásicos de cultivación y en la producción de mutantes.
35 Alternativamente, se pueden producir nuevas plantas con propiedades modificadas

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

- modificaciones por tecnología genética de plantas cultivadas, con la finalidad de conseguir la 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 (p.ej., los documentos EP-A-0.242.236, EP-A-0.242.246) o de glifosato (documento 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 EP-A-0.142.924, EP-A-0.193.259),
- 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. 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.

La producción de células de plantas con una actividad disminuida de un producto génico se puede conseguir p.ej. mediante la expresión de por lo menos 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.

5 Para esto se pueden utilizar, por una parte, moléculas de ADN, que abarcan la secuencia codificadora total de un producto génico, inclusive secuencias
10 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
15 homología con respecto a las secuencias codificadoras de un producto génico, pero no son totalmente idénticas.

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
20 vegetal. Sin embargo, con el fin de conseguir la localización en un compartimiento 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.
25 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
30 tratar en principio de plantas de cualquier especie vegetal arbitraria, es decir plantas tanto monocotiledóneas como también dicotiledóneas. De esta manera, son obtenibles 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).

35 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 invento, por lo tanto, también la
5 utilización de los compuestos conformes al invento como herbicidas para la represión de plantas dañinas en presencia de plantas cultivadas transgénicas

Además de esto, las sustancias conformes al invento presentan sobresalientes reguladoras del crecimiento en el caso de plantas cultivadas. Ellas intervienen en el
10 metabolismo propio de las plantas en el sentido de regularlo, y por consiguiente se pueden emplear para influir deliberadamente sobre las sustancias constitutivas de las plantas y para facilitar las cosechas, tal como p.ej. por provocación de una desecación y un sofocamiento de la vegetación. Además, ellas son apropiadas también para la regulación y la inhibición generales de un crecimiento vegetativo indeseado, sin
15 aniquilar en tal caso a las plantas. Una inhibición del crecimiento vegetativo desempeña un gran cometido en los casos de muchos cultivos de plantas mono- y dicotiledóneas, puesto que con esto se puede disminuir o impedir totalmente el tumbamiento.

20 Los compuestos conformes al invento se pueden aplicar en forma de polvos para 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 compuestos de la fórmula (I). Los compuestos de la fórmula (I) se pueden formular de diferentes modos,
25 dependiendo de cuáles sean los parámetros biológicos y/o químico-físicos que estén preestablecidos. Como posibilidades de formulación entran en cuestión, p.ej.: 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
30 para suspensión (SC), dispersiones sobre la base de aceites o de agua, soluciones miscibles con aceites, agentes para espolvorear (DP), suspensiones para encapsular (CS), agentes desinfectantes de semillas, granulados para la aplicación por esparcimiento y sobre el suelo, granulados (GR) en forma de microgranulados o de granulados formados por atomización, extensión y adsorción, granulados dispersables
35 en agua (WG), granulados solubles en agua en agua (SG), formulaciones ULV (de

volumen ultra-bajo), microcápsulas y ceras. 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 Valkenburg, "Pesticide Formulations" (Formulaciones plaguicidas), Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook (Manual del secado por atomización), 3ª edición de 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 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 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" (Aductos 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,

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. alquil-fenoles 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 un ácido lignina-sulfónico, una sal de sodio de ácido dibutilnaftaleno-sulfónico o también una sal de sodio de ácido oleoil-metil-táurico. Para la preparación de los polvos para proyectar, las sustancias activas herbicidas se muelen finamente, por ejemplo, en usuales equipos, tales como molinos de martillos, molinos de soplante y molinos de chorros de aire, y al mismo tiempo o a continuación se mezclan con los agentes coadyuvantes de formulaciones.

- Los concentrados emulsionables se producen por disolución de la sustancia activa en un disolvente orgánico, p.ej. butanol, ciclohexanona, DMF (dimetil-formamida), xileno o también compuestos aromáticos o hidrocarburos de punto de ebullición más alto, o
- 5 mezclas de estos disolventes, 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
- 10 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 o poli(oxietilen)-ésteres de sorbitán, tales como p.ej. poli(oxietilen)-ésteres con ácidos grasos de sorbitán.
- 15 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 suspensión pueden estar constituidos sobre la base de agua o de un aceite. Ellos se pueden preparar por ejemplo por molienda en húmedo mediante molinos de perlas usuales en
- 20 el comercio, y eventualmente por adición de agentes tensioactivos, tales como los que se han señalado p.ej. ya arriba en los casos de los otros tipos de formulaciones.
- 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
- 25 utilización de disolventes orgánicos acuosos y eventualmente de agentes tensioactivos, tales como los que ya se han señalado p.ej. en los casos de los otros tipos de formulaciones.
- Los granulados se pueden producir o bien por inyección de la sustancia activa sobre
- 30 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
- 35 producción de granallas de agentes fertilizantes - en caso deseado en mezcla con

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

5

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
10 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, 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 malas hierbas como ciencia), John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1961, páginas
15 81-96 y J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook" (Manual de la represión de malas hierbas), 5ª edición, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103,

20

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 se compone de los usuales constituyentes de formulaciones. En el caso de los concentrados emulsionables, la concentración de sustancia activa puede ser de aproximadamente 1
25 a 90, de modo preferido de 5 a 80 % en peso. Las formulaciones en forma de polvos finos contienen de 1 a 30 % en peso de una sustancia activa, de modo preferido en la mayor parte de los casos de 5 a 20 % en peso de una sustancia activa, las soluciones atomizables contienen de aproximadamente 0,05 a 80 %, de modo preferido de 2 a 50 % en peso, de una sustancia activa. En el caso de granulados dispersables en
30 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 granulaciones, materiales de carga y relleno, etc., que se utilicen. En el caso de los granulados dispersables en agua, el contenido de una sustancia activa está comprendido entre 1 y 95 % en peso, de modo preferido entre 10 y 80 % en peso.

35

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 eficaces como herbicidas, 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 una 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], 13ª edición, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 2003 y la bibliografía allí citada. Como herbicidas conocidos, 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):

acetocloro; acifluorofeno; aclonifeno; AKH 7088, es decir ácido [[[1-[5-[2-cloro-4-(trifluorometil)-fenoxi]-2-nitrofenil]-2-metoxietiliden]-amino]-oxi]-acético y su éster metílico; alacloro; aloxidim; ametrin; amidosulfurón; amitrol; AMS, es decir sulfamato de amonio; anilofos; asulam; atrazina; azimsulfurón (DPX-A8947); aziprotrin; barbán; BAS 516 H, es decir 5-fluoro-2-fenil-4H-3,1-benzoxazin-4-ona; benazolina; benfluralina; benfuresato; bensulfurón-metilo; bensulida; bentazona; benzofenap; benzofluoro; benzoilprop-etilo; benzotiazurón; bialafos; bifenox; bromacilo; bromobutida; bromofenoxima; bromoxinilo; bromurón; buminafos; busoxinone; butacloro; butamifos; butenaclo; butidazol; butralina; 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 dietilditio-

- carbámico; clometoxifeno; clorambeno; clorazifop-butilo, cloromesulón (ICI-A0051); clorobromurón; clorobufam; clorofenaco; cloroflurecol-metilo; cloridazona; clorimurón etilo; cloronitrofenó; clorotolurón; cloroxurón; cloroprofám; clorosulfurón; clortal-dimetilo; clorotiamid; cinmetilina; cinosulfurón; cletodim; clodinafop y sus derivados ésteres (p.ej. clodinafop-propargilo); clomazona; clomeprop; cloproxidim; clopiralida; cumilurón (JC 940); cianazina; cicloato; ciclosulfamurón (AC 104); cicloxidim; ciclurón; cihalofop y sus derivados ésteres (p.ej. el éster butílico, DEH-112); ciperquat; ciprazina; ciprazol; daimurón; 2,4-DB; dalapón; desmedifam; desmetrin; di-alato; dicamba; diclobenilo; dicloroprop; diclofop y sus ésteres tales como diclofop-metilo; dietatilo; difenoxurón; difenzoquat; diflufenican; dimefurón; dimetacoloro; dimetametrin; dimetenamida (SAN-582H); dimetazona, clomazona; dimetipina; dimetrasulfurón, dinitramina; dinoseb; dinoterb; difenamida; dipropetrin; 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-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; fenoxidim; fenurón; flamprop-metilo; flazasulfurón; fluazifop y fluazifop-P y sus ésteres, p.ej. fluazifop-butilo y fluazifop-P-butilo; flucloralina; flumetsulam; flumeturón; flumicloraco y sus ésteres (p.ej. el éster pentílico, S-23031); flumioxazina (S-482); flumipropin; 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; imazaquin y sales tales como la sal de amonio; ioxinilo; imazetametapir; imazetapir; imazosulfurón; isocarbamida; isopropalina; isoproturón; isourón; isoxabeno; isoxapirifop; karbutilato; lactofeno; lenacilo; linurón; MCPA; MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidida; metamitrón; metazacloro; metam; metabenzotiazurón; metazol; metoxifenona; metildimurón; metabenzurón, metobenzurón; metobromurón; metolacoloro; metosulam (XRD 511); metoxurón; metribuzina; metsulfurón-metilo; MH; molinato; monalida; 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-diclorobenzoil)-1-metil-5-benciloxipirazol; neburón; nicosulfurón; nipiraclofeno; nitralina; nitrofenó; nitrofluorofeno; norflurazona; orbencarb; orizalina; oxadiargilo (RP-020630); oxadiazona; oxifluorofeno; paraquat; pebulato; pendimetalina; 5 perfluidona; fenisofam; fenmedifam; picloram; pinoxadeno; piperofos; piributicarb; pirifenop-butilo; pretilacloro; primisulfurón-metilo; prociazina; prodiamina; profluralina; proglinazina-etilo; prometón; prometrin; propacloro; propanilo; propaquizafop y sus ésteres; propazina; profam; propisocloro; propizamida; prosulfalina; prosulfocarb; prosulfurón (CGA-152005); prinacloro; pirazolinato; pirazona; pirazosulfurón-etilo; 10 pirazoxifeno; piridato; piritiobaco (KIH-2031); piroxofop y sus ésteres (p.ej. el éster propargílico); quincloraco; quinmeraco; quinofof y sus derivados ésteres, quizalofop y quizalofop-P y sus derivados ésteres p.ej. quizalofop-etilo; quizalofop-P-tefurilo y -etilo; renridurón; rimsulfurón (DPX-E 9636); S 275, es decir 2-[4-cloro-2-fluoro-5-(2-propinilo)-fenil]-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol; sebumetona; setoxidima; sidurón; 15 simazina; simetrin; SN 106279, es decir ácido 2-[[7-[2-cloro-4-(trifluoro-metil)-fenoxi]-2-naftalenil]-oxi]-propanoico y su éster metílico; sulfentrazona (FMC-97285, F-6285); sulfazurón; sulfometurón-metilo; sulfosato (ICI-A0224); TCA; tebutam (GCP-5544); tebutiurón; terbacilo; terbutcarb; terbutcloro; terbumetona; terbutilazine; terbutrin; TFH 450, es decir N,N-dietil-3-[(2-etil-6-metilfenil)-sulfonil]-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamida; 20 tenilcloro (NSK-850); tiazaflurón; tiazopir (Mon-13200); tidiazimina (SN-24085); tiobencarb; tifensulfurón-metilo; tiocarbazilo; tralkoxidima; tri-alato; triasulfurón; triazofenamida; tribenurón-metilo; triclopir; tridifano; trietazina; trifluralina; triflusulfurón y sus ésteres (p.ej. el éster metílico, DPX-66037); trimeturón; tsitodef; vernolato; WL 110547, es decir 5-fenoxi-1-[3-(trifluorometil)-fenil]-1H-tetrazol; UBH-509; D-489; LS 25 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 y KIH-2023,

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 30 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., 35 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 sustancia activa, de manera preferida, está situada sin embargo entre 0,005 y 750 g/ha, en particular 0,005 y 250 g/ha.

5 Los siguientes Ejemplos explican el invento.

A. Ejemplos Químicos

1. Preparación de (3-ciclopropil-5-hidroxi-1-metil-1H-pirazol-4-il)-[3-[(3-metoxipropil)amino]-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil]metanona (Ejemplo 13).

10 Etapa 1: Éster metílico de ácido 2-fluoro-2-metil-4-(metiltio)-benzoico

43,3 g (0,214 moles) del éster metílico de ácido 4-cloro-3-fluoro-2-metil-benzoico se disolvieron en 250 ml de DMF y se mezclaron a la temperatura ambiente (TA) con 17,34 g (0,235 moles) de tiometilato de sodio. La tanda se calentó a 65°C y se agitó posteriormente durante 4 h a una temperatura del baño de 50°C. A continuación, el disolvente se eliminó ampliamente, el residuo se ajustó a carácter ácido con H₂SO₄ al 10 % y se extrajo con AE (acetato de etilo). La fase orgánica se secó sobre MgSO₄ y se concentró por evaporación. Se obtuvo un aceite coloreado con una pureza de aproximadamente 60 %.

Rendimiento bruto: 46 g

20 ¹H-RMN: δ[CDCl₃] 2,47 (s,3H), 2,5 (d,3H), 3,85 (s,3H), 7,0 (t,1H), 7,65 (d,1H)

Etapa 2: Éster metílico de ácido 2-fluoro-2-metil-4-(metilsulfonil)-benzoico

40 g del éster metílico de ácido 2-fluoro-2-metil-4-(metiltio)-benzoico bruto se mezclaron en 250 ml de ácido acético glacial a 50°C lentamente con 58 g (0,6 moles) de H₂O₂ al 35 %. A continuación se agitó posteriormente durante 3 h a 100°C. Se dejó enfriar, se vertió sobre 1 l de una mezcla de agua y hielo y se extrajo posteriormente con AE. Las fases orgánicas reunidas se secaron sobre MgSO₄ y se concentraron por evaporación.

Rendimiento bruto: 46,8 g, pureza de aproximadamente 60 % (HPLC = cromatografía en fase líquida de alto rendimiento)

30

¹H-RMN: δ[CDCl₃] 2,5 (d,3H), 3,21 (s,3H), 3,92 (s,3H), 7,78 (m,2H)

Etapa 3: Ácido 2-fluoro-2-metil-4-(metilsulfonil)-benzoico

53,8 g del éster metílico de ácido 2-fluoro-2-metil-4-(metilsulfonil)-benzoico bruto se dispusieron previamente en 500 ml de THF y se mezclaron con 10,5 g de NaOH

35

disueltos en 500 ml de H₂O. Se dejó en agitación durante 3 h a la TA y se eliminó después de esto la mayor parte del THF. Se lavó con dietil-éter y la fase acuosa, a continuación, se ajustó a carácter ácido con H₂SO₄ al 10 %. Los cristales precipitados se filtraron con succión, se lavaron con agua fría y se secaron. Se obtuvieron cristales

5 incoloros.

Rendimiento bruto: 49,8 g, pureza de aproximadamente 70 % (HPLC)

¹H-RMN: δ[CDCl₃] 2,52 (d,3H), 3,2 (s,3H), 7,78 (m,2H)

Etapas 4: Ácido 3-[(3-metoxipropil)amino]-2-metil-4-(metilsulfonil)-benzoico

10 1 g del ácido 2-fluoro-2-metil-4-(metilsulfonil)-benzoico bruto y 11,9 g (133 mmol) de 3-metoxipropilamina se mezclaron y se calentaron a 120°C mediando agitación durante 24 h. Se dejó enfriar, la tanga se vertió sobre 100 ml de agua, se acidificó con H₂SO₄ al 10 % y se extrajo múltiples veces con AE. Las fases orgánicas se secaron sobre MgSO₄ y se concentraron por evaporación. Se obtuvieron cristales incoloros.

15 Rendimiento bruto: 1,07 g, pureza de aproximadamente 88 % (HPLC)

¹H-RMN: δ[CDCl₃] 1,95 (m,2H), 2,52 (d,3H), 3,12 (s,3H), 3,25 (t,2H), 3,39 (s,3H), 3,58 (t,2H), 7,58 (d,2H), 7,8 (d,2H)

Etapas 5: (3-Ciclopropil-5-hidroxi-1-metil-1H-pirazol-4-il)[3-[(3-metoxipropil)-amino]-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil]metanona

20 0,53 g del ácido 3-[(3-metoxipropil)amino]-2-metil-4-(metilsulfonil)-benzoico bruto se disolvieron bajo nitrógeno en 30 ml de CH₃CN y a continuación se mezclaron con 0,32 g (2 mmol) de 5-hidroxi-3-ciclopropil-1-metilpirazol y con 0,41 g (2 mmol) de EDAC. Se dejó en agitación durante un día a la TA. A continuación se mezcló con 0,36 g (4 mmol) de NEt₃, con 0,07 g (1 mmol) de Me₃SiCN y con una pizca de espátula de KCN

25 y se dejó en agitación durante dos días a la TA. Después de esto se concentró por evaporación, el residuo se recogió en 100 ml de CH₂Cl₂ y se lavó con H₂SO₄ al 10 %. La fase orgánica se secó sobre MgSO₄, se concentró por evaporación, se purificó por cromatografía (en SiO₂, con una mezcla de AE y n-heptano = 1:1 + 5 % ácido acético)

30 y se cristalizó a partir de dietil-éter. Se obtuvieron cristales incoloros.

Rendimiento: 52 mg, (0,12 mmol) 7 %, pureza de 96 % (HPLC)

¹H-RMN: δ[CDCl₃] 0,53 (m,2H), 0,78 (m,2H), 0,98 (m,1H), 1,95 (m,2H), 2,3 (s,3H), 3,1 (s,3H), 3,28 (t,2H), 3,38 (s,3H), 3,58 (t,2H), 3,6 (s,3H), 6,99 (d,1H), 7,82 (d,1H)

2. Preparación de (3-ciclopropil-5-hidroxi-1-metil-1H-pirazol-4-il)[3-[(2-metoxietil)-(metil)amino]-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil]metanona (Ejemplo 24).

Etapas 1: Ácido 3-[(2-metoxietil)(metil)amino]-2-metil-4-(metilsulfonil)-benzoico

1,0 g (3 mmol) de ácido 3-[(2-metoxietil)amino]-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoico se
 5 disolvió bajo nitrógeno en 150 ml de THF, se mezcló con 10 g de paraformaldehído y a
 continuación en porciones con 0,7 g (20 mmol) de NaBH_4 . Después de esto se
 añadieron gota a gota lentamente 15 ml de ácido trifluoroacético. La tanda se agitó
 posteriormente durante 3 días a la TA. Para el tratamiento, se mezcló con H_2SO_4 al
 10 %, se extrajo múltiples veces con AE y luego se secó sobre MgSO_4 y se concentró
 10 por evaporación. Se obtuvo un aceite de color parduzco.

Rendimiento bruto: 1,2 g, pureza de 98 % (HPLC)

^1H -RMN: $\delta[\text{CDCl}_3]$ 2,52 (d,3H), 2,92 (s,3H), 3,35 (s,6H), 3,42 (m,2H), 3,65 (m,2H), 7,8
 (d,2H), 7,98 (d,2H)

15 Etapas 2: (3-Ciclopropil-5-hidroxi-1-metil-1H-pirazol-4-il)[3-[(2-metoxietil)(metil)-
 amino]-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil]metanona

0,59 g del ácido 3-[(2-metoxietil)amino]-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoico bruto se
 disolvieron bajo nitrógeno en 30 ml de CH_3CN y a continuación se mezclaron con 0,35
 g (3 mmol) de 5-hidroxi-3-ciclopropil-1-metilpirazol y con 0,45 g (2 mmol) de EDAC. Se
 20 dejó en agitación durante un día a la TA. A continuación se mezcló con 0,36 g (4
 mmol) de NEt_3 , con 0,08 g (1 mmol) de Me_3SiCN y con una pizca de espátula de KCN
 y se dejó en agitación durante dos días a la TA. Después de esto se concentró por
 evaporación, el residuo se recogió en 100 ml de CH_2Cl_2 y se lavó con H_2SO_4 al 10 %.
 La fase orgánica se secó sobre MgSO_4 , se concentraron por evaporación y el residuo
 25 se purificó por cromatografía (en SiO_2 , con una mezcla de acetato de etilo y n-heptano
 = 1:1 + 5 % ácido acético). Se obtuvo un aceite de color pardo.

Rendimiento: 144 mg, (0,34 mmol) 16 %, pureza de 93 % (HPLC)

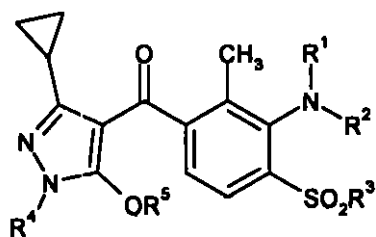
^1H -RMN: $\delta[\text{CDCl}_3]$ 0,53 (m,2H), 0,73 (m,2H), 0,9 (m,1H), 2,35 (s,3H), 2,95 (s,3H), 3,25
 (m,2H), 3,17 (s,3H), 3,18 (s,3H), 3,42 (m,2H), 3,6 (s,3H), 3,65 (m,2H), 7,32 (d,1H),
 30 8,02 (d,1H)

Los compuestos de los Ejemplos expuestos en la siguiente Tabla A se prepararon de
 una manera análoga a la de los métodos anteriores o respectivamente son obtenibles
 de una manera análoga a la de los métodos anteriores

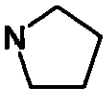
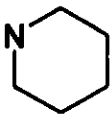
Las abreviaturas utilizadas significan:

Bu = Butilo Et = Etilo Me = Metilo Pr = Propilo
Ph = Fenilo

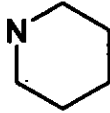
Tabla A:

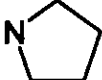
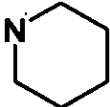


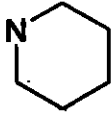
Nº	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-RMN: δ[CDCl ₃]
1	NHMe	Me	Me	H	0,54 (m,2H), 0,78 (m,2H), 1,01 (m,1H), 2,33 (s,3H), 3,00 (s,3H), 3,08 (s,3H), 3,62 (s,3H), 7,00 (d,1H), 7,80 (d,1H)
2	NHEt	Me	Me	H	0,55 (m,2H), 0,77 (m,2H), 1,00 (m,1H), 1,20 (t,3H), 2,30 (s,3H), 3,07 (s,3H), 3,27 (q,2H), 3,59 (s,3H), 6,98 (d,1H), 7,80 (d,1H)
3	NH(n-Pr)	Me	Me	H	0,53 (m,2H), 0,78 (m,2H), 0,98 (m,1H), 1,02 (t,3H), 1,7 (m,2H), 2,3 (s,3H), 3,1 (s,3H), 3,18 (t,2H), 3,6 (s,3H), 6,95 (d,1H), 7,8 (d,1H)
4	NH(n-Bu)	Me	Me	H	0,53 (m,2H), 0,78 (m,2H), 0,95 (t,3H), 0,98 (m,1H), 1,45 (m,2H), 1,65 (m,2H), 2,3 (s,3H), 3,1 (s,3H), 3,2 (t,2H), 3,6 (s,3H), 6,95 (d,1H), 7,8 (d,1H)
5	NHCH ₂ CH=CH ₂	Me	Me	H	0,53 (m,2H), 0,78 (m,2H), 0,98 (m,1H), 2,3 (s,3H), 3,1 (s,3H), 3,6 (s,3H), 3,85 (d,2H), 5,22 (m,1H), 5,35 (m,1H), 6,0 (m,1H), 7,02 (d,1H), 7,82 (d,1H)
6	NHCH ₂ C≡CH	Me	Me	H	
7	NHCH ₂ cPr	Me	Me	H	0,3 (m,2H), 0,53 (m,2H), 0,6 (m,2H), 0,78 (m,2H), 0,98 (m,1H), 1,1 (m,1H), 2,3 (s,3H), 3,08 (d,2H), 3,1 (s,3H), 3,6 (s,3H), 6,95 (d,1H), 7,81 (d,1H)
8	NH(CH ₂) ₂ OH	Me	Me	H	0,53 (m,2H), 0,78 (m,2H), 0,98 (m,1H), 2,3 (s,3H), 3,2 (s,3H), 3,38

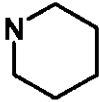
Nº	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-RMN: δ[CDCl ₃]
					(t,2H), 3,6 (s,3H), 3,85 (t,2H), 7,02 (d,1H), 7,82 (d,1H)
9	NH(CH ₂) ₂ OMe	Me	Me	H	0,53 (m,2H), 0,78 (m,2H), 0,98 (m,1H), 2,3 (s,3H), 3,18 (s,3H), 3,4 (t,2H), 3,4 (s,3H), 3,6 (t,2H), 3,6 (s,3H), 6,98 (d,1H), 7,82 (d,1H)
10	N NH(CH ₂) ₂ OEt	Me	Me	H	0,53 (m,2H), 0,78 (m,2H), 0,98 (m,1H), 1,22 (t,3H), 2,3 (s,3H), 3,2 (s,3H), 3,4 (t,2H), 3,58 (q,2H), 3,6 (s,3H), 3,62 (t,2H), 6,95 (d,1H), 7,82 (d,1H)
11	NHCHMeCH ₂ OMe	Me	Me	H	0,53 (m,2H), 0,78 (m,2H), 1,02 (m,1H), 1,22 (d,3H), 2,25 (s,3H), 3,18 (s,3H), 3,3 (s,3H), 3,4 (m,2H), 3,6 (s,3H), 3,82 (m,1H), 6,95 (d,1H), 7,82 (d,1H)
12	NHCHMeCH ₂ OEt	Me	Me	H	
13	NH(CH ₂) ₃ OMe	Me	Me	H	0,54 (m,2H), 0,77 (m,2H), 0,99 (m,1H), 1,94 (m,2H), 2,32 (s,3H), 3,11 (s,3H), 3,29 (t,2H), 3,37 (s,3H), 3,55 (t,2H), 3,60 (s,3H), 6,99 (d,1H), 7,82 (d,1H)
14		Me	Me	H	0,53 (m,2H), 0,78 (m,2H), 0,9 (m,1H), 2,05 (m,4H), 2,3 (s,3H), 3,25 (s,3H), 3,3 (m,4H), 3,6 (s,3H), 7,35 (d,1H), 8,02 (d,1H)
15		Me	Me	H	0,53 (m,2H), 0,78 (m,2H), 0,9 (m,1H), 1,65-1,95 (m,6H), 2,4 (s,3H), 3,1 (m,2H), 3,3 (m,2H), 3,35 (s,3H), 3,6 (s,3H), 7,3 (d,1H), 8,03 (d,1H)
16	NMe ₂	Me	Me	H	0,50 (m,2H), 0,77 (m,2H), 0,90 (m,1H), 2,37 (s,3H), 2,93 (s,6H), 3,28 (s,3H), 3,61 (s,3H), 7,33 (d,1H), 8,02 (d,1H)
17	NMeEt	Me	Me	H	0,51 (m,2H), 0,77 (m,2H), 0,92 (m,1H), 1,23 (t,3H), 2,34 (s,3H), 2,87 (s,3H), 3,07-3,37 (m,2H), 3,32 (s,3H), 3,60 (s,3H), 7,33 (d,1H), 8,04 (d,1H)
18	NMe(n-Pr)	Me	Me	H	0,52 (m,2H), 0,78 (m,2H), 0,89 (m,1H), 0,92 (t,3H), 1,67 (m,2H), 2,35 (s,3H), 2,88 (s,3H), 2,93-3,18 (m,2H), 3,30 (s,3H), 3,61 (s,3H),

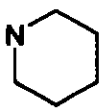
Nº	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-RMN: δ[CDCl ₃]
					7,31 (d,1H), 8,03 (d,1H)
19	NMe(n-Bu)	Me	Me	H	
20	NMeCH ₂ CH=CH ₂	Me	Me	H	
21	NMeCH ₂ C≡CH	Me	Me	H	
22	NMeCH ₂ cPr	Me	Me	H	0,10-0,28 (m,2H), 0,42-0,54 (m,3H), 0,63 (m,1H), 0,76 (m,2H), 0,92 (m,1H), 1,12 (m,1H), 2,33 (s,3H), 2,71 (m,1H), 2,97 (s,3H), 3,28 (m,1H), 3,36 (s,3H), 3,61 (s,3H), 7,32 (d,1H), 8,04 (d,1H)
23	NMe(CH ₂) ₂ OH	Me	Me	H	
24	NMe(CH ₂) ₂ OMe	Me	Me	H	0,50 (m,2H), 0,77 (m,2H), 0,91 (m,1H), 2,36 (s,3H), 2,94 (s,3H), 3,20-3,28 (m,1H), 3,35 (s,3H), 3,37 (s,3H), 3,39-3,47 (m,2H), 3,61 (s,3H), 3,66 (m,2H), 7,33 (d,1H), 8,03 (d,1H)
25	NMe(CH ₂) ₂ OEt	Me	Me	H	0,50 (m,2H), 0,76 (m,2H), 0,90 (m,1H), 1,09 (t,3H), 2,37 (s,3H), 2,95 (s,3H), 3,18-3,28 (m,1H), 3,36 (s,3H), 3,39-3,47 (m,1H), 3,50 (q,2H), 3,61 (s,3H), 3,70 (m,2H), 7,32 (d,1H), 8,03 (d,1H)
26	NMeCHMeCH ₂ OMe	Me	Me	H	
27	NMeCHMeCH ₂ OEt	Me	Me	H	
28	NMe(CH ₂) ₃ OMe	Me	Me	H	0,52 (m,2H), 0,78 (m,2H), 0,91 (m,1H), 1,96 (m,2H), 2,36 (s,3H), 2,88 (s,3H), 3,04-3,17 (m,1H), 3,23-3,34 (m,1H), 3,27 (s,3H), 3,32 (s,3H), 3,37-3,47 (m,2H), 3,60 (s,3H), 7,32 (d,1H), 8,03 (d,1H)
29	NHMe	Et	Me	H	0,54 (m,2H), 0,78 (m,2H), 0,99 (m,1H), 1,28 (t,3H), 2,33 (s,3H), 2,96 (s,3H), 3,12 (q,2H), 3,61 (s,3H), 6,98 (d,1H), 7,75 (d,1H)
30	NHEt	Et	Me	H	
31	NH(n-Pr)	Et	Me	H	
32	NH(n-Bu)	Et	Me	H	
33	NHCH ₂ CH=CH ₂	Et	Me	H	
34	NHCH ₂ C≡CH	Et	Me	H	
35	NHCH ₂ cPr	Et	Me	H	

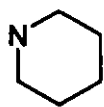
Nº	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-RMN: δ[CDCl ₃]
36	NH(CH ₂) ₂ OH	Et	Me	H	
37	NH(CH ₂) ₂ OMe	Et	Me	H	
38	NH(CH ₂) ₂ OEt	Et	Me	H	
39	NHCHMeCH ₂ OMe	Et	Me	H	
40	NHCHMeCH ₂ OEt	Et	Me	H	
41	NH(CH ₂) ₃ OMe	Et	Me	H	
42		Et	Me	H	
43		Et	Me	H	
44	NMe ₂	Et	Me	H	
45	NMeEt	Et	Me	H	
46	NMe(n-Pr)	Et	Me	H	
47	NMe(n-Bu)	Et	Me	H	
48	NMeCH ₂ CH=CH ₂	Et	Me	H	
49	NMeCH ₂ C≡CH	Et	Me	H	
50	NMeCH ₂ cPr	Et	Me	H	
51	NMe(CH ₂) ₂ OH	Et	Me	H	
52	NMe(CH ₂) ₂ OMe	Et	Me	H	
53	NMe(CH ₂) ₂ OEt	Et	Me	H	
54	NMeCHMeCH ₂ OMe	Et	Me	H	
55	NMeCHMeCH ₂ OEt	Et	Me	H	
56	NHMe	Me	Et	H	
57	NHEt	Me	Et	H	
58	NH(n-Pr)	Me	Et	H	
59	NH(n-Bu)	Me	Et	H	
60	NHCH ₂ CH=CH ₂	Me	Et	H	
61	NHCH ₂ C≡CH	Me	Et	H	
62	NHCH ₂ cPr	Me	Et	H	
63	NH(CH ₂) ₂ OH	Me	Et	H	

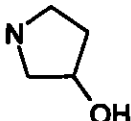
Nº	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-RMN: δ[CDCl ₃]
64	NH(CH ₂) ₂ OMe	Me	Et	H	0,52 (m,2H), 0,77 (m,2H), 1,00 (m,1H), 1,40 (t,3H), 2,31 (s,3H), 3,18 (s,3H), 3,40 (m,5H), 3,61 (m,2H), 3,97 (q,2H), 7,00 (d,1H), 7,83 (d,1H)
65	NH(CH ₂) ₂ OEt	Me	Et	H	
66	NHCHMeCH ₂ OMe	Me	Et	H	
67	NHCHMeCH ₂ OEt	Me	Et	H	
68	NH(CH ₂) ₃ OMe	Me	Et	H	
69		Me	Et	H	
70		Me	Et	H	
71	NMe ₂	Me	Et	H	
72	NMeEt	Me	Et	H	
73	NMe(n-Pr)	Me	Et	H	
74	NMe(n-Bu)	Me	Et	H	
75	NMeCH ₂ CH=CH ₂	Me	Et	H	
76	NMeCH ₂ C≡CH	Me	Et	H	
77	NMeCH ₂ cPr	Me	Et	H	
78	NMe(CH ₂) ₂ OH	Me	Et	H	
79	NMe(CH ₂) ₂ OMe	Me	Et	H	
80	NMe(CH ₂) ₂ OEt	Me	Et	H	
81	NMeCHMeCH ₂ OMe	Me	Et	H	
82	NHCHMeCH ₂ OEt	Me	Et	H	
83	NHMe	Et	Et	H	
84	NHEt	Et	Et	H	
85	NH(n-Pr)	Et	Et	H	
86	NH(n-Bu)	Et	Et	H	
87	NHCH ₂ CH=CH ₂	Et	Et	H	
88	NHCH ₂ C≡CH	Et	Et	H	
89	NHCH ₂ cPr	Et	Et	H	

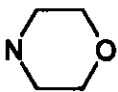
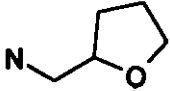
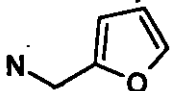
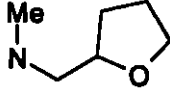
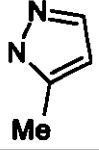
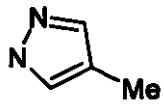
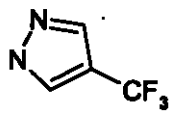
Nº	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-RMN: δ[CDCl ₃]
90	NH(CH ₂) ₂ OH	Et	Et	H	
91	NH(CH ₂) ₂ OMe	Et	Et	H	
92	NH(CH ₂) ₂ OEt	Et	Et	H	
93	NHCHMeCH ₂ OMe	Et	Et	H	
94	NHCHMeCH ₂ OEt	Et	Et	H	
95	NH(CH ₂) ₃ OMe	Et	Et	H	
96		Et	Et	H	
97		Et	Et	H	
98	NMe ₂	Et	Et	H	
99	NMeEt	Et	Et	H	
100	NMe(n-Pr)	Et	Et	H	
101	NMe(n-Bu)	Et	Et	H	
102	NMeCH ₂ CH=CH ₂	Et	Et	H	
103	NMeCH ₂ C≡CH	Et	Et	H	
104	NMeCH ₂ cPr	Et	Et	H	
105	NMe(CH ₂) ₂ OH	Et	Et	H	
106	NMe(CH ₂) ₂ OMe	Et	Et	H	
107	NMe(CH ₂) ₂ OEt	Et	Et	H	
108	NMeCHMeCH ₂ OMe	Et	Et	H	
109	NMeCHMeCH ₂ OEt	Et	Et	H	
110	NMe(CH ₂) ₃ OMe	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
111	NHEt	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
112	NH(n-Pr)	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
113	NH(n-Bu)	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
114	NHCH ₂ CH=CH ₂	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
115	NHCH ₂ C≡CH	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
116	NHCH ₂ cPr	Me	Me	SO ₂ n-Pr	

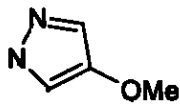
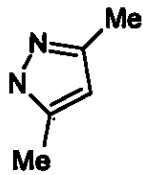
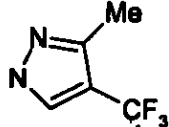
Nº	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-RMN: δ[CDCl ₃]
117	NH(CH ₂) ₂ OH	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
118	NH(CH ₂) ₂ OMe	Me	Me	SO ₂ n-Pr	0,65 (m,2H), 0,85 (m,2H), 1,1 (t,3H), 1,58 (m,1H), 1,95 (m,2H), 2,3 (s,3H), 3,18 (s,3H), 3,3 (m,2H), 3,4 (m,2H), 3,4 (s,3H), 3,6 (m,2H), 3,78 (s,3H), 7,0 (d,1H), 7,8 (d,1H)
119	NH(CH ₂) ₂ OEt	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
120	NHCHMeCH ₂ OMe	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
121	NHCHMeCH ₂ OEt	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
122	NH(CH ₂) ₃ OMe	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
123		Me	Me	SO ₂ n-Pr	
124		Me	Me	SO ₂ n-Pr	
125	NMe ₂	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
126	NMeEt	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
127	NMe(n-Pr)	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
128	NMe(n-Bu)	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
129	NMeCH ₂ CH=CH ₂	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
130	NMeCH ₂ C≡CH	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
131	NMeCH ₂ cPr	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
132	NMe(CH ₂) ₂ OH	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
133	NMe(CH ₂) ₂ OMe	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
134	NMe(CH ₂) ₂ OEt	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
135	NMeCHMeCH ₂ OMe	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
136	NMe(CH ₂) ₃ OMe	Me	Me	SO ₂ n-Pr	
137	NHMe	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
138	NHEt	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
139	NH(n-Pr)	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
140	NH(n-Bu)	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
141	NHCH ₂ CH=CH ₂	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
142	NHCH ₂ C≡CH	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	

N°	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-RMN: δ[CDCl ₃]
143	NHCH ₂ cPr	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
144	NH(CH ₂) ₂ OH	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
145	NH(CH ₂) ₂ OMe	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	0,82 (m,2H), 0,9 (m,2H), 2,08 (m,1H), 2,32 (s,3H), 2,45 (s,3H), 3,18 (s,3H), 3,38 (t,2H), 3,4 (s,3H), 3,6 (t,2H), 3,6 (s,3H), 6,9 (d,1H), 7,35 (d,2H), 7,5 (d,2H), 7,65 (d,1H)
146	N NH(CH ₂) ₂ OEt	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
147	NHCHMeCH ₂ OMe	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
148	NHCHMeCH ₂ OEt	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
149	NH(CH ₂) ₃ OMe	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
150		Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
151		Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
152	NMe ₂	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
153	NMeEt	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
154	NMe(n-Pr)	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
155	NMe(n-Bu)	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
156	NMeCH ₂ CH=CH ₂	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
157	NMeCH ₂ C≡CH	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
158	NMeCH ₂ cPr	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
159	NMe(CH ₂) ₂ OH	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
160	NMe(CH ₂) ₂ OMe	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
161	NMe(CH ₂) ₂ OEt	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
162	NMeCHMeCH ₂ OMe	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
163	NMe(CH ₂) ₃ OMe	Me	Me	SO ₂ -(4-Me-Ph)	
164	NHMe	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
165	NHEt	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
166	NH(n-Pr)	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
167	NH(n-Bu)	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
168	NHCH ₂ CH=CH ₂	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	

N°	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-RMN: δ[CDCl ₃]
169	NHCH ₂ C≡CH	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
170	NHCH ₂ cPr	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
171	NH(CH ₂) ₂ OH	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
172	NH(CH ₂) ₂ OMe	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	0,58 (m,2H), 0,78 (m,2H), 1,42 (m,1H), 2,32 (s,3H), 3,18 (s,3H), 3,4 (t,2H), 3,4 (s,3H), 3,42 (s,2H), 3,6 (t,2H), 6,92 (m,2H), 7,02 (d,1H), 7,35 (m,1H), 7,8 (d,1H)
173	NH(CH ₂) ₂ OEt	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
174	NHCHMeCH ₂ OMe	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
175	NHCHMeCH ₂ OEt	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
176	NH(CH ₂) ₃ OMe	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
177		Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
178		Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
179	NMe ₂	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
180	NMeEt	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
181	NMe(n-Pr)	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
182	NMe(n-Bu)	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
183	NMeCH ₂ CH=CH ₂	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
184	NMeCH ₂ C≡CH	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
185	NMeCH ₂ cPr	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
186	NMe(CH ₂) ₂ OH	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
187	NMe(CH ₂) ₂ OMe	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
188	NMe(CH ₂) ₂ OEt	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
189	NMeCHMeCH ₂ OMe	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
190	NMe(CH ₂) ₂ OMe	Me	Me	CH ₂ -(2,6-F ₂ -Ph)	
191	NH(c-Pr)	Me	Me	H	0,48-0,64 (m,4H), 0,74-0,82 (m,4H), 1,05 (m,1H), 2,48 (s,3H), 2,83 (m,1H), 2,98 (s,3H), 3,61 (s,3H), 6,89 (d,1H), 7,76 (d,1H)
192	NH(i-Pr)	Me	Me	H	0,53 (m,2H), 0,78 (m,2H), 1,02 (m,1H), 1,22 (d,6H), 2,27 (s,3H), 3,10 (s,3H), 3,60 (s,3H), 3,77

N°	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-RMN: δ[CDCl ₃]
					(m,1H), 6,96 (d,1H), 7,82 (d,1H)
193	NH(i-Bu)	Me	Me	H	0,54 (m,2H), 0,78 (m,2H), 1,01 (m,1H), 1,04 (d,6H), 1,94 (m,1H), 2,30 (s,3H), 3,02 (d,2H), 3,07 (s,3H), 3,61 (s,3H), 6,97 (d,1H), 7,80 (d,1H)
194	NH(s-Bu)	Me	Me	H	0,54 (m,2H), 0,78 (m,2H), 0,95-1,06 (m,4H), 1,15 (d,3H), 1,49 (m,1H), 1,64 (m,1H), 2,27 (s,3H), 3,08 (s,3H), 3,56 (m,1H), 3,61 (s,3H), 6,94 (d,1H), 7,79 (d,1H)
195	NH(c-pentil)	Me	Me	H	0,53 (m,2H), 0,77 (m,2H), 1,03 (m,1H), 1,46-1,67 (m,4H), 1,69-1,85 (m,2H), 1,88-2,01 (m,2H), 2,32 (s,3H), 3,07 (s,3H), 3,60 (s,3H), 3,96 (m,1H), 6,90 (d,1H), 7,78 (d,1H)
196	NH-Bzl	Me	Me	H	0,54 (m,2H), 0,78 (m,2H), 0,98 (m,1H), 2,40 (s,3H), 2,70 (s,3H), 3,61 (s,3H), 4,38 (s,2H), 7,03 (d,1H), 7,24-7,38 (m,5H), 7,80 (d,1H)
197	NH(CH ₂) ₂ OAc	Me	Me	H	0,54 (m,2H), 0,78 (m,2H), 0,98 (m,1H), 2,12 (s,3H), 2,32 (s,3H), 3,14 (s,3H), 3,47 (m,2H), 3,61 (s,3H), 4,32 (m,2H), 7,06 (d,1H), 7,84 (d,1H)
198	NH(CH ₂) ₂ O(i-Pr)	Me	Me	H	0,54 (m,2H), 0,77 (m,2H), 1,00 (m,1H), 1,22 (d,6H), 2,30 (s,3H), 3,18 (s,3H), 3,37 (m,2H), 3,60 (s,3H), 3,62-3,73 (m,3H), 6,99 (d,1H), 7,83 (d,1H)
199	NHCH(Me)(c-Pr)	Me	Me	H	0,10-0,24 (m,2H), 0,38-0,59 (m,4H), 0,77 (m,2H), 0,91-1,05 (m,2H), 1,24 (d,3H), 2,23 (s,3H), 3,00 (m,1H), 3,16 (s,3H), 3,60 (s,3H), 6,97 (d,1H), 7,81 (d,1H)
200	NHCH(Et)(c-Pr)	Me	Me	H	0,02 (m,1H), 0,21 (m,1H), 0,34 (m,1H), 0,48-0,60 (m,3H), 0,78 (m,2H), 0,91 (m,1H), 0,98-1,11 (m,4H), 1,69 (m,2H), 2,22 (s,3H), 2,75 (m,1H), 3,16 (s,3H), 3,62 (s,3H), 6,95 (d,1H), 7,80 (d,1H)
201		Me	Me	H	0,52 (m,2H), 0,78 (m,2H), 0,91 (m,1H), 2,03-2,15 (m,1H), 2,18-2,35 (m,1H), 2,32 (s,3H), 3,28 (s,3H), 3,31-3,42 (m,2H), 3,46-3,58 (m,2H),

N°	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-RMN: δ[CDCl ₃]
					3,61 (s,3H), 4,58 (m,1H), 7,36 (d,1H), 8,02 (d,1H)
202		Me	Me	H	0,49 (m,2H), 0,78 (m,2H), 0,89 (m,1H), 2,46 (s,3H), 2,97 (m,2H), 3,35 (s,3H), 3,55-3,66 (m,2H), 3,62 (s,3H), 3,80-3,97 (m,4H), 7,36 (d,1H), 8,06 (d,1H)
203		Me	Me	H	0,54 (m,2H), 0,77 (m,2H), 0,99 (m,1H), 1,59-1,73 (m,1H), 1,88-2,12 (m,3H), 2,30 (s,3H), 3,18 (m,1H), 3,22 (s,3H), 3,41 (m,1H), 3,60 (s,3H), 3,74-3,84 (m,1H), 3,87-3,96 (m,1H), 4,05 (m,1H), 6,98 (d,1H), 7,83 (d,1H)
204		Me	Me	H	0,53 (m,2H), 0,78 (m,2H), 1,01 (m,1H), 2,38 (s,3H), 2,86 (s,3H), 3,61 (s,3H), 4,39 (s,2H), 6,23 (m,1H), 6,31 (m,1H), 7,03 (d,1H), 7,33 (m,1H), 7,82 (d,1H)
205		Me	Me	H	
206		Me	Me	H	0,58 (m,2H), 0,82 (m,2H), 0,97 (m,1H), 1,99 (s,3H), 2,62 (s,3H), 3,61 (s,3H), 6,41 (m,2H), 6,78 (m,2H), 7,58 (d,1H), 8,18 (d,1H)
207		Me	Me	H	0,60 (b,2H), 0,82 (b,2H), 0,99 (m,1H), 1,95 (s,3H), 2,88 (s,3H), 3,61 (s,3H), 6,57 (m,1H), 7,67 (d,1H), 7,71 (d,1H), 7,82 (d,1H), 8,17 (d,1H)
208		Me	Me	H	0,44-0,90 (m,4H), 1,03 (m,1H), 1,98 (s,3H), 2,41 (s,3H), 2,89 (s,3H), 3,62 (s,3H), 6,38 (d,1H), 7,62 (d,1H), 7,67 (d,1H), 8,17 (d,1H)
209		Me	Me	H	0,60 (b,2H), 0,82 (b,2H), 1,00 (m,1H), 1,96 (s,3H), 2,22 (s,3H), 2,89 (s,3H), 3,62 (s,3H), 7,48 (s,1H), 7,64 (s,1H), 7,66 (d,1H), 8,16 (d,1H)
210		Me	Me	H	0,50-0,69 (m,2H), 0,84 (m,2H), 0,96 (m,1H), 1,98 (s,3H), 2,97 (s,3H), 3,63 (s,3H), 7,71 (d,1H), 7,98 (s,1H), 8,01 (s,1H), 8,19 (d,1H)

N°	NR ¹ R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-RMN: δ[CDCl ₃]
211		Me	Me	H	0,59 (b,2H), 0,82 (b,2H), 0,97 (m,1H), 1,98 (s,3H), 2,93 (s,3H), 3,62 (s,3H), 3,83 (s,3H), 7,36 (s,1H), 7,57 (s,1H), 7,64 (d,1H), 8,16 (d,1H)
212		Me	Me	H	0,48-0,81 (m,3H), 0,88 (m,1H), 1,04 (m,1H), 1,92 (s,3H), 2,08 (s,3H), 2,35 (s,3H), 3,08 (s,3H), 3,62 (s,3H), 6,11 (s,1H), 7,70 (d,1H), 8,18 (d,1H)
213		Me	Me	H	0,56 (b,1H), 0,64 (b,1H), 0,84 (b,2H), 0,96 (m,1H), 2,01 (s,3H), 2,44 (s,3H), 2,98 (s,3H), 3,61 (s,3H), 7,68 (d,1H), 7,86 (s,1H), 8,16 (d,1H)

B. Ejemplos de Formulación

1. Agentes para espolvorear

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

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.

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 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

- | | |
|----|---|
| 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, |
| 35 | 3 " " de un poli(alcohol vinílico), y |
| | 7 " " de caolín, |

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

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

- 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),
- 10 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.

15

C. Ejemplos Biológicos

1. Efecto contra plantas dañinas y respectivamente daño para plantas cultivadas antes del brote

20 Semillas de plantas dañinas mono- y dicotiledóneas, así como semillas de maíz, soja y trigo. se extienden en macetas de cartón dentro de tierra de légamo arenoso y se cubren con tierra. Los compuestos conformes al invento y los conocidos a partir del estado de la técnica, formulados en forma de polvos humectables o de concentrados para emulsión, se aplican luego como una suspensión o respectivamente una emulsión acuosa con una cantidad consumida de agua que, convertida por cálculo, es

25 de 600 a 800 l/ha, en una dosificación indicada en las Tablas 1 a 10, sobre la superficie de la tierra cubriente. Después del tratamiento, las macetas se colocan en un invernadero y se mantienen en buenas condiciones de crecimiento para las plantas dañinas y cultivadas. La valoración óptica de los daños para las plantas o respectivamente para el brote se efectúa después del brote de las plantas tras de un

30 período de tiempo de ensayo de 3 a 4 semanas. En tal caso se comprueba que los compuestos conformes al invento, con un efecto herbicida igual o mejor, producen un menor daño para las plantas cultivadas que los compuestos conocidos a partir del estado de la técnica (Tablas comparativas 1 a 4, 6 a 10).

2. Efecto contra plantas dañinas y respectivamente daño para plantas cultivadas después del brote

Semillas de plantas dañinas mono- y dicotiledóneas, así como semillas de maíz, soja y trigo, se extienden en macetas de cartón dentro de tierra de légamo arenoso, se cubren con tierra y se cultivan en un invernadero en buenas condiciones de crecimiento. De dos a tres semanas después de la siembra, las plantas dañinas y cultivadas se tratan en el estadio de tres hojas. Los compuestos conformes al invento y los conocidos a partir del estado de la técnica, formulados en forma de polvos humectables o de concentrados para emulsión, se rocían con una cantidad consumida de agua que, convertida por cálculo, es de 600 a 800 l/ha en una dosificación indicada en las Tablas 1 a 10, sobre la superficie de la tierra cubriente. Después de un período de tiempo de permanencia de 3 a 4 semanas de las plantas de ensayo en el invernadero en condiciones óptimas de crecimiento, se valora el efecto de los compuestos en comparación con el de compuestos, que se han divulgado en el estado de la técnica. En tal caso se comprueba que los compuestos conformes al invento, con un efecto herbicida igual o mejor, producen un menor daño para las plantas cultivadas que los compuestos conocidos a partir del estado de la técnica (Tablas comparativas 1 a 4, 6 a 10).

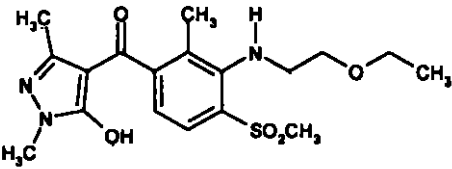
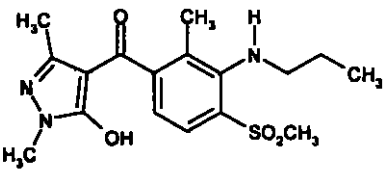
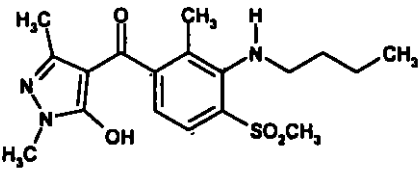
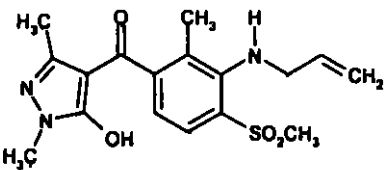
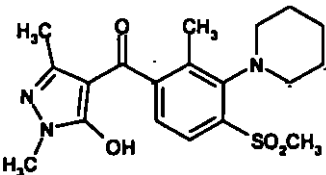
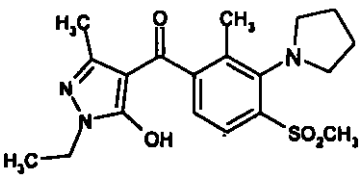
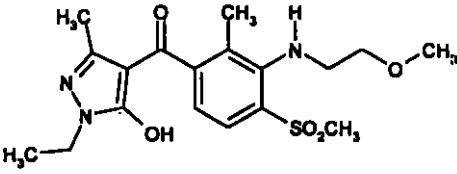
3. Efecto contra plantas dañinas y respectivamente daño para arroz

Plantas de arroz y plantas dañinas típicas en cultivos de arroz se cultivan en un invernadero en condiciones de arroz en cáscara (altura de acumulación del agua: 2 - 3 cm). Después del tratamiento con los compuestos conformes al invento y los conocidos a partir del estado de la técnica, las plantas de ensayo se colocan en el invernadero en condiciones óptimas de crecimiento y se mantienen de esta manera durante todo el tiempo de ensayo. Aproximadamente a las tres semanas después de la aplicación se efectúa la evaluación mediante valoración óptica de los daños para las plantas. En tal caso se comprueba que los compuestos conformes al invento, con un efecto herbicida igual o mejor, producen un menor daño para las plantas de arroz, que los compuestos conocidos a partir del estado de la técnica (Tablas comparativas 2 y 5).

Tabla B: Compuestos conformes al invento

Estructura	Estructura
N° 3 de la Tabla A	N° 4 de la Tabla A
N° 5 de la Tabla A	N° 9 de la Tabla A
N° 10 de la Tabla A	N° 14 de la Tabla A
N° 15 de la Tabla A	

Tabla C: Compuestos conocidos a partir del estado de la técnica

Estructura	Estructura
 S1	 S2
 S3	 S4
 S5	 S6
 S7	

Las abreviaturas utilizadas en las siguientes Tablas comparativas significan:
(plantas dañinas)

5	AVEFA	Avena fatua	DIGSA	Digitaria sanguinalis
	ECHCG	Echinochloa crus galli	GALAP	Galium aparine
	MATIN	Matricaria inodora	PHBPU	Pharbitis purpureum
	SETVI	Setaria viridis	STEME	Stellaria media
	VERPE	Veronica persica	VIOTR	Viola tricolor

(plantas cultivadas)

GLXMA	Glycine max (soja)	ORYSA	Oryza sativa (arroz)
TRZAS	Triticum aestivum (trigo)	ZEAMX	Zea mays (maíz)

5 Tabla comparativa 1: Después del brote

Compuesto	Dosificación [g de i.a. / ha]	Efecto herbicida				Daño para las plantas cultivadas
		DIGSA	ECHCG	MATIN	VIOTR	ZEAMX
Nº 3	80	90 %	90 %	70 %	90 %	30 %
S2	80	80 %	80 %	30 %	80 %	60 %

Tabla comparativa 2: Después del brote

Compuesto	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto herbicida		Daño para las plantas cultivadas	
		GALAP	VERPE	GLXMA	ORYSA
Nº 4	20	80 %	60 %	0 %	0 %
S3	20	40 %	20 %	20 %	30 %

Tabla comparativa 3: Después del brote

Compuesto	Dosificación [g de i.a. / ha]	Efecto herbicida			Daño para las plantas cultivadas	
		GALAP	MATIN	STEME	GLXMA	ZEAMX
Nº 5	80	80 %	50 %	100 %	0 %	10 %
S4	80	80 %	30 %	100 %	50 %	30 %

10

Tabla comparativa 4: Después del brote

Compuesto	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto herbicida		Daño para las plantas cultivadas
		MATIN	STEME	ZEAMX
Nº 15	80	60 %	70 %	0 %
S5	80	40 %	20 %	10 %

Tabla comparativa 5: Después del brote

Compuesto	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto herbicida	Daño para las plantas cultivadas
		SETVI	ORYSA
Nº 14	320	100 %	10 %
S6	320	90 %	20 %

Tabla comparativa 6: Después del brote

Compuesto	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto herbicida		Daño para las plantas cultivadas	
		ECHCG	MATIN	GLXMA	TRZAS
Nº 14	320	80 %	50 %	10 %	0 %
S6	320	50 %	0 %	20 %	10 %

5 Tabla comparativa 7: Antes del brote

Compuesto	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto herbicida	Daño para las plantas cultivadas
		GALAP	ZEAMX
Nº 9	320	80 %	0 %
S7	320	70 %	20 %

Tabla comparativa 8: Después del brote

Compuesto	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto herbicida		Daño para las plantas cultivadas	
		AVEFA	MATIN	GLXMA	ZEAMX
Nº 9	320	70 %	80 %	20 %	0 %
S7	320	50 %	70 %	60 %	20 %

Tabla comparativa 9: Después del brote

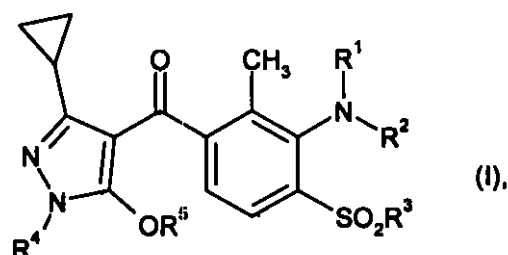
Compuesto	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto herbicida			Daño para las plantas cultivadas
		MATIN	PHBPU	VERPE	
Nº 10	320	100 %	100 %	100 %	20 %
S1	320	60 %	90 %	100 %	90 %

Tabla comparativa 10: Después del brote

Compuesto	Dosificación [g de i.a. / ha]	Efecto herbicida				Daño para las plantas cultivadas	
		ECHCG	MATIN	PHBPU	VERPE	GLXMA	ZEAMX
Nº 10	320	100 %	100 %	100 %	100 %	20 %	0 %
S7	320	90 %	70 %	40 %	90 %	60 %	20 %

Reivindicaciones de patente:

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



5

en la que

R^1 y R^2 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, furan-2-ilo, tetrahidrofuran-2-il-metilo,

10 o alquilo (C_1-C_4), alquenilo (C_3-C_4), alquinilo (C_3-C_4), cicloalquilo (C_3-C_6), cicloalquenilo (C_3-C_6), cicloalquil (C_3-C_6)-alquilo (C_1-C_4) o cicloalquenil (C_3-C_6)-alquilo (C_1-C_4) sustituido con m radicales seleccionados entre el conjunto formado por fluoro, cloro, bromo, ciano, hidroxilo, alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4) y alcoxil (C_1-C_4)-alcoxi (C_1-C_4), no significando R^1 y R^2 hidrógeno ambos al mismo tiempo,

15 o

NR^1R^2 significa un anillo de 4 a 7 miembros, saturado, parcialmente saturado, totalmente insaturado o aromático, que contiene como átomos de anillo n heteroátomos seleccionados entre el conjunto formado por nitrógeno, oxígeno y azufre, que está sustituido con m radicales seleccionados entre el conjunto formado por fluoro, cloro, bromo, yodo, ciano, hidroxilo, trifluorometilo, nitro, alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), fluoro-alquilo (C_1-C_3), fluoro-alcoxi (C_1-C_3) o alcoxi (C_1-C_3)-metilo;

20

R^3 significa metilo, etilo o iso-propilo:

25 R^4 significa alquilo (C_1-C_4), alquenilo (C_3-C_4) o alquinilo (C_3-C_4):

R^5 significa hidrógeno, alquil (C_1-C_4)-sulfonilo, alquenil (C_3-C_4)-sulfonilo, alquinil (C_3-C_4)-sulfonilo,

o fenilsulfonilo o bencilo sustituido con m radicales seleccionados entre el conjunto formado por fluoro, cloro, bromo, ciano, trifluorometilo, nitro, metilo, etilo, metoxi y etoxi,

30

m significa 0, 1, 2 ó 3;

n significa 1, 2 ó 3.

5

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

R^1 y R^2 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno,

o alquilo (C_1-C_4), alqueno (C_3-C_4), alquino (C_3-C_4), cicloalquilo (C_3-C_6), cicloalqueno (C_3-C_6), cicloalquil (C_3-C_6)-alquilo (C_1-C_4) o cicloalqueno (C_3-C_6)-alquilo (C_1-C_4)

10 sustituido con m radicales seleccionados entre el conjunto formado por fluoro, cloro, bromo, ciano, hidroxilo, alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4) y alcoxi (C_1-C_4)-alcoxi (C_1-C_4), no significando R^1 y R^2 hidrógeno ambos al mismo tiempo,

o

15 NR^1R^2 significa un anillo de 4 a 7 miembros, saturado, parcialmente saturado, totalmente insaturado o aromático, que contiene como átomos de anillo n heteroátomos seleccionados entre el conjunto formado por nitrógeno, oxígeno y azufre, que está sustituido con m radicales seleccionados entre el conjunto formado por fluoro, cloro, bromo, yodo, ciano, trifluorometilo, nitro, alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), fluoro-alquilo (C_1-C_3), fluoro-alcoxi (C_1-C_3) o alcoxi (C_1-C_3)-metilo.

20

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

R^1 y R^2 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, metilo, butilo, etilo, propilo, propenilo, propinilo, ciclopropilo, ciclopropilmetilo, metoxietilo, metoxipropilo, 2-metoxi-1-metiletilo, 2-etoxi-1-metiletilo, hidroxietilo o etoxietilo,

25

o

NR^1R^2 forman un radical seleccionado entre el conjunto formado por 1-pirrolilo, 1-pirrolidinilo, 1-pirazolilo, 1-piperidinilo, 1-morfolinilo y 1-piperazinilo, que está sustituido con m radicales seleccionados entre el conjunto formado por fluoro, cloro, bromo, yodo, ciano, trifluorometilo, alquilo (C_1-C_4) y alcoxi (C_1-C_4).

30

4. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que

R^1 y R^2 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, metilo, butilo, etilo, propilo, propenilo, propinilo, ciclopropilo, ciclopropilmetilo, metoxietilo, metoxipropilo, 2-metoxi-1-metiletilo, 2-etoxi-1-metiletilo, hidroxietilo o etoxietilo

35

o

NR¹R² forman un radical seleccionado entre el conjunto formado por 1-pirrolilo, 1-pirrolidinilo, 1-pirazolilo, 1-piperidinilo, 1-morfolinilo y 1-piperazinilo, y

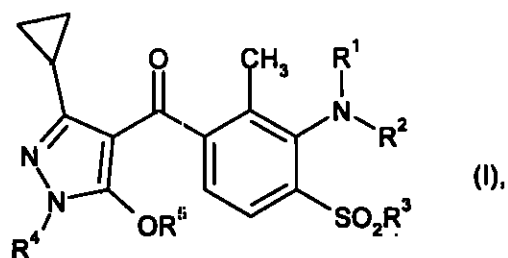
R⁵ significa hidrógeno, propilsulfonilo, tosilo o 2,6-difluorobencilo.

- 5 5. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en los que
R³ significa metilo o etilo;
R⁴ significa metilo o etilo, y
R⁵ significa hidrógeno.
- 10 6. Agentes herbicidas, caracterizado por un contenido eficaz como herbicida de
por lo menos un compuesto de la fórmula general (I) de acuerdo con una de las
reivindicaciones 1 a 5.
- 15 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 a 5 o de un agente herbicida de acuerdo
con la reivindicación 6 ó 7 se aplica sobre las plantas o sobre el sitio del crecimiento
indeseado de plantas.
- 25 9. Utilización de compuestos de la fórmula general (I) de acuerdo con una de las
reivindicaciones 1 a 5 o de agentes herbicidas de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7
para la represión de plantas indeseadas.
- 30 10. Utilización de acuerdo con la reivindicación 9, en la que los compuestos de la
fórmula general (I) se emplean para la represión de plantas indeseadas en cultivos de
plantas útiles.
11. Utilización de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10, en la que las plantas útiles
son plantas útiles transgénicas.

Resumen:

3-Ciclopropil-4-(3-amino-2-metilbenzoil)pirazoles y su utilización como herbicidas

- 5 Se describen 3-ciclopropil-4-(3-amino-2-metilbenzoil)pirazoles de la fórmula general (I) y su utilización como herbicidas.



- 10 En esta fórmula general (I) R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 representan diferentes radicales.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/012010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER A01N43/56 C07D231/20 C07D231/18 C07D403/12 C07D405/12		
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) A01N C07D		
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, WPI Data, BIOSIS, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 824 802 A (BENKO ET AL) 20 October 1998 (1998-10-20) cited in the application column 3, line 21; claim 1; table 1; compounds 86,1,3,32,34 column 2, line 60 - column 3, line 5; table 2	1-11
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 01, 31 January 2000 (2000-01-31) -& JP 11 292849 A (NIPPON SODA CO LTD), 26 October 1999 (1999-10-26) cited in the application abstract; claims; table 1; compounds 111-116 -/-	1-11
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.		
☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "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. "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 March 2006		Date of mailing of the international search report 04/04/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax (+31-70) 340-3018		Authorized officer Härtinger, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/012010

G(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97/41106 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD; MURAI, SHIGEO; KIKUGAWA, HIROSHI; NAKAYAMA) 6 November 1997 (1997-11-06) cited in the application claim 2; table 4a	1-11
P, A	WO 2005/097754 A (BAYER CROPSCIENCE GMBH; SCHMITT, MONIKA; VAN ALMSICK, ANDREAS; WILLMS,) 20 October 2005 (2005-10-20) page 30; claim 1; compounds 13,31,32	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

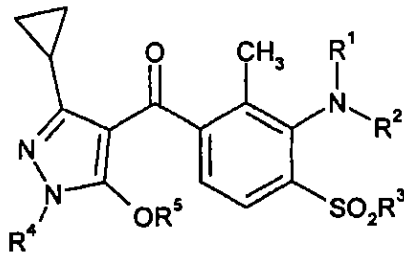
PCT/EP2005/012010

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
JP 11292849	A	26-10-1999	NONE	
WO 9741106	A	06-11-1997	BG 102858 A	30-11-1999
			BR 9701948 A	12-01-1999
			CA 2252451 A1	06-11-1997
			CN 1216535 A	12-05-1999
			CZ 9803421 A3	17-03-1999
			EP 0900205 A1	10-03-1999
			HR 970217 A1	30-04-1998
			HU 9901596 A2	30-08-1999
			PL 329558 A1	29-03-1999
			SI 9720024 A	30-06-1999
			SK 147198 A3	12-07-1999
			US 5998334 A	07-12-1999
WO 2005097754	A	20-10-2005	DE 102004016496 A1	20-10-2005
			US 2005221988 A1	06-10-2005

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: A01N 043/056	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) BAYER CROPSCIENCE AG	
(30) Prioridad	(31) Prioridad 102004059302.7	(32) Fecha 09/12/2004	(33) País DE
		(72) Inventor(es) MONIKA SCHMITT Y OTROS	
		(74) Apoderado: EMILIO FERRERO	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 09/07/2007	(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		(87) Publicación internacional
Fecha de presentación de la solicitud: 10/11/2005		Fecha: 15/06/2006	
No. de solicitud PCT/EP2005/012010		N° publicación: WO 2006/061074 A1	
(54) Título: 3-CICLOPROPIL-4-(3-AMINO-2-METILBENZOIL)PIRAZOLES Y SU UTILIZACION COMO HERBICIDAS.			

Reivindicación(es):

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



(1),

oxígeno y azufre, que está sustituido con m radicales seleccionados entre el conjunto formado por fluoro, cloro, bromo, yodo, ciano, hidroxí, trifluorometilo, nitro, alquilo (C1-C4), alcoxi (C1-C4), fluoro-alquilo (C1-C3), fluoro-alcoxi (C1-C3) o alcoxi (C1-C3)-metilo;
R3 significa metilo, etilo o iso-propilo:

R4 significa alquilo (C1-C4)-alquenilo (C3-C4) o alquilo (C3-C4):
R5 significa hidrógeno, alquil (C1-C4)-sulfonilo, alquenil (C3-C4)-sulfonilo, alquinil (C3-C4)-sulfonilo,
o fenilsulfonilo o bencilo sustituido con m radicales seleccionados entre el conjunto formado por fluoro, cloro, bromo, ciano, trifluorometilo, nitro, metilo, etilo, metoxi y etoxi,
m significa 0, 1, 2 ó 3;

en la que

R1 y R2 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, furan-2-ilo, tetrahidrofuran-2-il-metilo, o alquilo (C1-C4), alquenilo (C3-C4), alquinilo (C3-C4), cicloalquilo (C3-C6), cicloalquenilo (C3-C6), cicloalquil (C3-C6)-alquilo (C1-C4) o cicloalquenil (C3-C6)-alquilo (C1-C4) sustituido con m radicales seleccionados entre el conjunto formado por fluoro, cloro, bromo, ciano, hidroxí, alquilo (C1-C4), alcoxi (C1-C4) y alcoxi (C1-C4)-alcoxi (C1-C4), no significando R1 y R2 hidrógeno ambos al mismo tiempo,

o

NR1R2 significa un anillo de 4 a 7 miembros, saturado, parcialmente saturado, totalmente insaturado o aromático, que contiene como átomos de anillo n heteroátomos seleccionados entre el conjunto formado por nitrógeno,

n significa 1, 2 ó 3.

Expediente No		No de unidades	No de Folio
Item			
1	CD	07 0585 97	
2	DVD		
3	REVISTA		
4	LIBRO		
5	PERIODICO		
6	DISQUETES		
7	SOBRE DE MANILA		
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA		
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO		
10	OTROS:		

Observaciones:

Contiene Aite final

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-058591- -00000-0000

Fecha: 2007-06-08 16:18:21 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 89

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 42,921
FECHA : MAYO 29 DE 2007

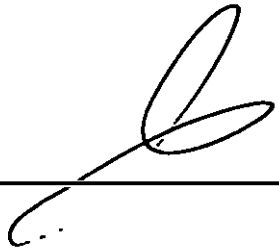
***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	55800356	29/05/2007	31,949,000.00

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

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
		TOTAL :	\$ 482,000.00

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

135491 841 202 8

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____ COLO 14138 841 602 51



No. 07-058591 - 00000-0000

Fecha: 2007-06-08 16:18:21

Dep. 2020 NUECREACIONES

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 379 FASENACIONALII

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 89

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION

[X]

MODELO DE UTILIDAD []

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

COMPLETA [X]

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

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

COMPLETA []

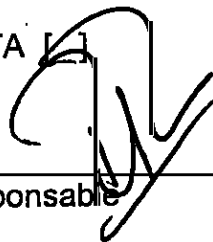
INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

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

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable 

Fecha _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10

Conmutador: 3 82 08 40

Fax: 350 52 20

E-mail: info@sic.gov.co

www.sic.gov.co

Bogotá, D.C., Colombia

97

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
BAYER CROPSCIENCE AG.

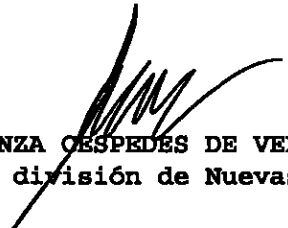
REFERENCIA	Radicación No.	7 58591
	Solicitud internacional	PCT/EP2005/012010
	Fecha inicio fase nacional	09/07/2007
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	10369

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. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, deben legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil.

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 Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA OESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 31 AGO. 2007
jfernand

17

17

17