



Organización y
Digitalización

Q7

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA



Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

09-36953

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

BENZOILPIRAZOLES, SU USO COMO HERBICIDAS Y

COMPUESTOS INTERMEDIOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

BAYER CROPSCIENCE AG

DOMICILIO

MONHEIM, ALEMANIA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO
C.C. 438.019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,

AD/



PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-036953- -00000-0000

Fecha: 2009-04-13 16:48:16 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 111

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-Nobel-Strasse 50,
40789 Monheim,
Alemania

Domicilio: Monheim,
Alemania

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: **EMILIO FERRERO**
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@cavelier.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

438.019

T.P

31.929

4

INVENTOR (ES)
(72)

1. **Shinichi NARABU**
13850 Ohashi-machi,
Yuki-shi,
Ibaraki 307-0001,
Japón

2. **Yasushi YONETA**
1-10-3 Dote,
Kazo-shi,
Saitama 347-0056,
Japón

3. **Akihiko YANAGI**
2-40-11 Higashijonan,
Oyama-shi,
Tochigi 323-0825,
Japón

4. **Shinichi SHIRAKURA**
2-6-3 Ekihigashi-dori,
Oyama-shi,
Tochigi 323-0022,
Japón

5. **Seiji UKAWA**
06 Nishijonan,
Oyama City,
Tochigi Pref,
Japón

6. **Teruyuki ICHIHARA**
1-15-14 Ekiminami-cho,
Oyama-shi,
Tochogi 323-0822,
Japón

7. **Shin NAKAMURA**
4-4-8 Joto,
Oyama-shi,
Tochigi 323-0807,
Japón

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

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

10. **Jan DITTGEN**
Burgstrasse 26,
60316 Frankfurt a. M.,
Alemania

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

12. **Christopher ROSINGER**
Am Hochfeld 33,
65719 Hofheim,
Alemania

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2007/008551 Fecha: 2 de octubre de 2007
Publicación Internacional No. WO 2008/043456 A1 Fecha: 17 de abril de 2008

6

Título (54)

BENZOILPIRAZOLES, SU USO COMO HERBICIDAS Y COMPUESTOS
INTERMEDIOS

7

Clasificación Internacional (51)

C07D 403/012

8

Prioridad

SI☒ NO☐

(33) País de Origen

JP

(32) Fecha

13 de octubre de 2006

(31) Número de Solicitud

2006-279533

9

Comprobante de pago No.: 09-26,845 Fecha: 6 de abril de 2009

10

Anexos:

☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 540.000.oo.

☐ Comprobante de pago por reivindicaciones adicionales después de la decimoquinta reivindicación por.

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

☒ Poderes, si fuere el caso.

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

☐ Declaraciones.

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

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

☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.

☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.

☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.

☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.

☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.

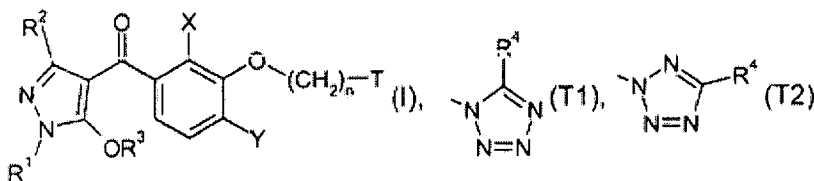
☒ Arte final 12x12

☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.

☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

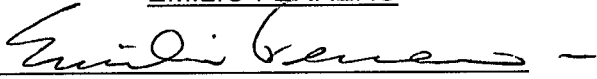
FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : 

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

JGG

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2008/043456 A1

Descripción:

Páginas 40 en el idioma original

Páginas 38 en español

Reivindicaciones: Número (s) 5

Figuras: Número (s)

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

3. ☒ Extracto de publicación.

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



ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

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

REPRESENTACION Y PODER

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, 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.

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

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

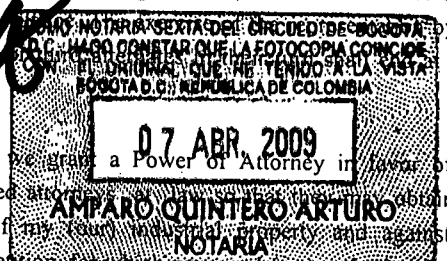
No. 03.005.574 filed by Emilio FERRERO on January 28, 2003 and

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 párrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

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

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 4^a N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will not constitute a new representation. In witness whereof, I have signed the original and the copy of this instrument, in Bogotá, D. C., Republic of Colombia, on the 1st day of the month of January, 1964.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys to act on our behalf and 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
ounales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes
suntos: 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.

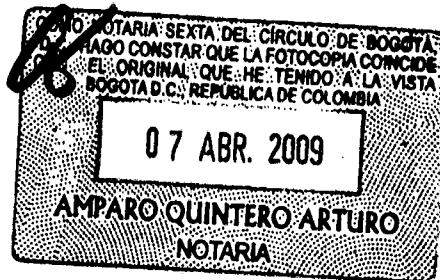
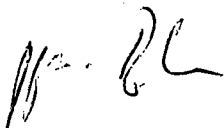
with or without jurisdiction, specially those administrative,
administrative contentious and judicial, as well as before
Arbitration Court, in all matters concerning the following: a)
Obtainment of patents, utility models and industrial designs;
the registration of trademarks, collective, defensive and 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



AUTENTICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

El Notario Certifica: Que la firma que antecede de
Dr. Axel Bader y Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

, auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo
de Secretarias
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.

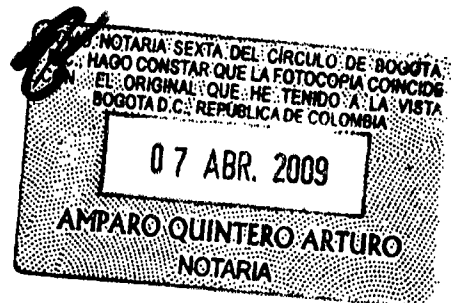
The Notary Public is aware and attests to the above facts upon
examination of the corresponding documents.

Given and signed in Leverkusen

On 12th of February, 2003

El Notario Público
(Firma-sello)

The Notary Public
(Signature-seal)



URNr. 242/2003

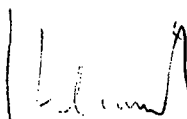
Ich beglaube die vor mir vollzogenen Unterschriften :

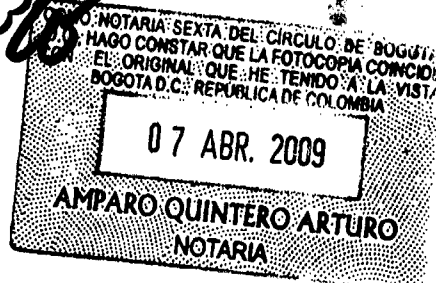
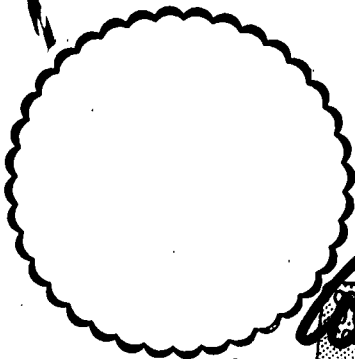
1. des Herrn Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,
2. des Herrn Dr. Axel Bader, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,

- 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



(Convention de La Haye du 5 octobre 1981)

Diese öffentliche Urkunde

2. ist unterschrieben von

Dirk Heiderhoff

3. in seiner Flüssigkeit die Kette

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

Notars Dirk Heiderhoff

in Leberknoten

Bestätigt 17. FEB. 2003

5. in 45th

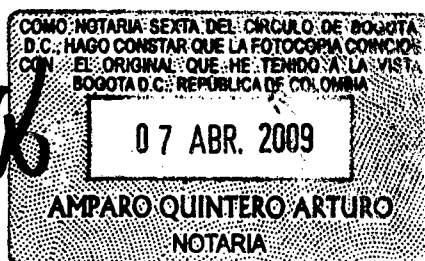
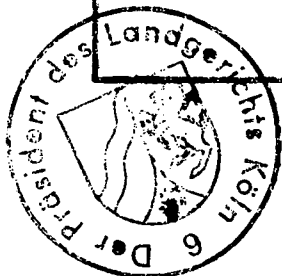
Th. Dr. Christian Vizepräsident des Landgerichts Köln

S. unter Nr. 482/03

9. Stempel/Steget:

10. Unterschrift:

Le 1.1.6 Caliche



206 150

Q. 3.

534

[illegible]

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.-

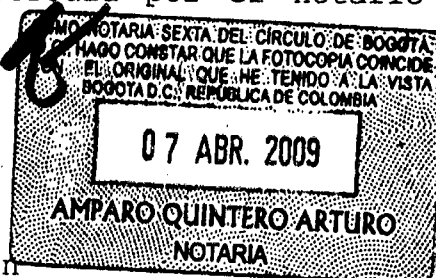
Traducción de los sellos y autenticaciones que aparecen en el documento de representación y poder, escrito en español e inglés, por medio del cual la firma Bayer CropScience AG, domiciliada en Alfred-Nobel-Str. 50, D 40789 Monheim, Alemania, otorga poder a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, 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 certificació 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
Resolución del Ministerio de Justicia
599 del 6 de marzo 1978

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

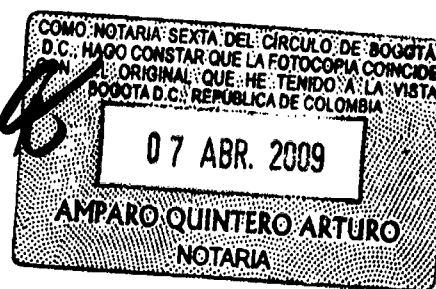
Costas

Art. 141, 154 KostO

Valor EUROS 3.000,-

Derechos Art. 32,45

EUROS 10,-



ATZ AMPLIO DE HONOR
REGISTRADO EN OFICIAL
[Signature]
Resolución No. 100/2003

11

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 en
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

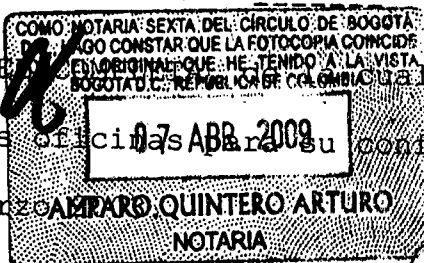
Caliebe

ES TRADUCCIÓN FIEL

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA
DEBO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE
CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D. C. REPUBLICA DE COLOMBIA 2003

se deja copia en los
archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 14 de marzo



ANEXA APOSTILLA DEL TRIBUNAL
TRANSSCRIPCION DEL OFICIO DEL OFICIAL
Registrado en el libro de Apostillas

[Firma]

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

208993

Alfonso de la
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

03 MAR 18 P 12:24

JEFES DE LEGACIONES
BOGOTA D.C.

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTA FE DE
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE ES(S) ANTERIOR(ES) FIR-
MA(S) PUESTA(S) POR *Alfonso de la*
Quintero
IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s)
ES(SON) AUTENTICAS
SANTA FE DE BOGOTA, 18 MAR 2003



COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA
D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE
CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA
07 ABR. 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

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

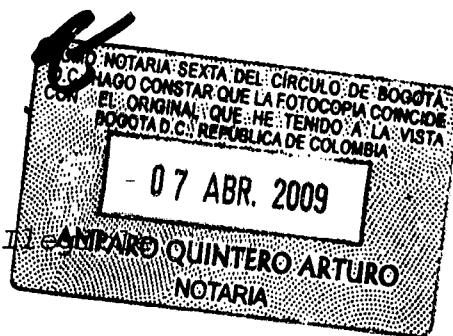
en Leverkusen

por Dr. Axel Brader, 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
DIEGO F. VARGAS Z.

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE FNFR 4 DE 1999

13.

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
Notario Público

Sello

Se anexa autenticación notarial en alemán de las firmas anteriores.

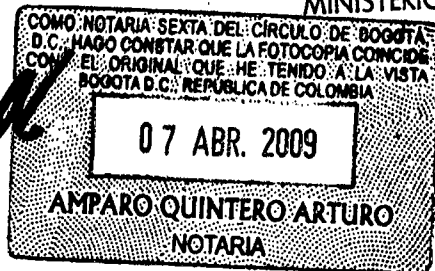
Respaldo:

Apostilla expedida por Alemania y certificado el 17 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 Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2003 MAR 18 P 12:24

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

208992

D.F. JORDAN
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) ANTERIORES FIRMA(S) PUESTA(S) POR D. JORDAN

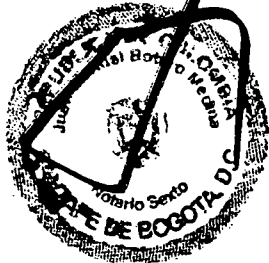
IDENTIFICADOS CON C.E. No.(s) _____

SANTAFE DE BOGOTA, 18 MAR 2003 ES(SON) AUTENTICA(S)

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

07 ABR. 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA



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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
17 April 2008 (17.04.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/043456 A1

(51) International Patent Classification:
C07D 403/12 (2006.01) *A01N 43/713* (2006.01)
A01N 43/56 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/EP2007/008551

(22) International Filing Date: 2 October 2007 (02.10.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
2006-279533 13 October 2006 (13.10.2006) JP

(71) Applicant (for all designated States except US): **BAYER CROPSCIENCE AG** [DE/DE]; Alfred-Nobel-Strasse 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **NARABU, Shinichi** [JP/JP]; 13850, Ohashi-machi, Yuki-shi, Ibaraki 307-0001 (JP). **YONETA, Yasushi** [JP/JP]; 1-10-3, Dote, Kazo-shi, Saitama 347-0056 (JP). **YANAGI, Akihiko** [JP/JP]; 2-40-11, Higashijonan, Oyama-shi, Tochigi 323-0825 (JP). **SHIRAKURA, Shinichi** [JP/JP]; 2-6-3, Ekihiyashi-dori, Oyama-shi, Tochigi 323-0022 (JP). **UKAWA, Seiji** [JP/JP]; 06 Nishijonan, Oyama City, Tochigi Pref (JP). **ICHIHARA, Teruyuki** [JP/JP]; 1-15-14, Ekiminami-cho, Oyama-shi, Tochigi 323-0822 (JP). **NAKAMURA, Shin**

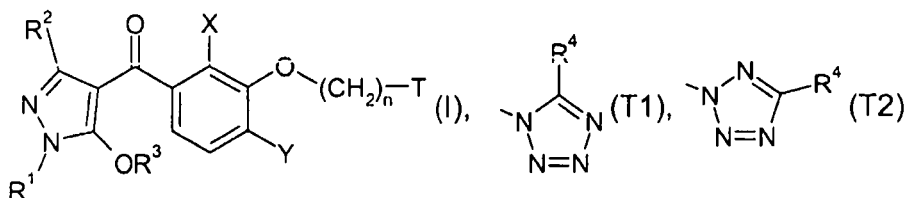
[JP/JP]; 4-4-8, Joto, Oyama-shi, Tochigi 323-0807 (JP). **HILLS, Martin** [DE/DE]; Am Itzelgrund 5b, 65510 Idstein (DE). **KEHNE, Heinz** [DE/DE]; Iltisweg 7a, 65719 Hofheim (DE). **DITTGEN, Jan** [DE/DE]; Burgstrasse 26, 60316 Frankfurt a. M. (DE). **FEUCHT, Dieter** [DE/DE]; Am Burggraben 7A, 65760 Eschborn (DE). **ROSINGER, Christopher** [GB/DE]; Am Hochfeld 33, 65719 Hofheim (DE).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, 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).

Published:
— with international search report

(54) Title: BENZOYLPYRAZOLES, THEIR USE AS AS HERBICIDES, AND INTERMEDIATES



(57) Abstract: Benzoylpyrazoles represented by the following formula (I), and use thereof as herbicides. R^1 represents alkyl; R^2 represents alkyl or cycloalkyl; R^3 represents hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, aralkyl, alkylsulfonyl, optionally substituted phenylsulfonyl, acyl or acylalkyl; X represents halogen or alkyl; Y represents halogen; n represents 2 or 3, and T represents the above group T1 or T2, wherein R^4 represents hydrogen, alkyl, alkoxy or alkylthio.

WO 2008/043456 A1

Description

5 BENZOYLPIRAZOLES, THEIR USE AS HERBICIDES, AND INTERMEDIATES

Technical Field

The present invention relates to novel benzoylpyrazoles, their use as herbicides, to
0 process for their preparation and to their novel intermediates.

Background Art

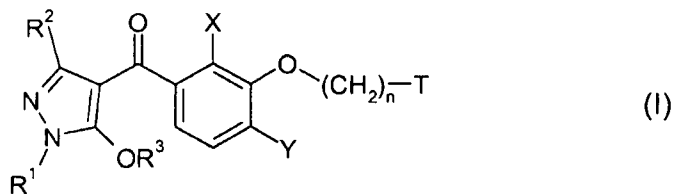
It has already been known that a certain kind of benzoylpyrazoles exhibits an action
5 as herbicides (e.g., PCT International Publications WO03/66607, WO01/10850 and
WO01/53275).

Disclosure of the invention

10 However, compounds disclosed in the above publications are not satisfactory
enough from the viewpoints of efficacy as herbicides and/or their safety.

The present inventors have intensively studied to create novel compounds having
higher efficacy as herbicides and being safer. As a result, the present inventors
15 have found novel benzoylpyrazoles represented by the formula set forth below which
exhibit superior herbicidal activity and safety against crops.

Benzoylpyrazoles represented by the formula (I):



wherein

R¹ represents alkyl;

R² represents alkyl or cycloalkyl;

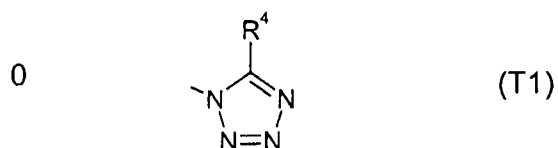
R³ represents hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, aralkyl, alkylsulfonyl, optionally substituted phenylsulfonyl, acyl or acylalkyl;

X represents halogen or alkyl;

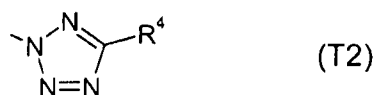
Y represents halogen;

n represents 2 or 3, and

T represents a group T1:



or a group T2:



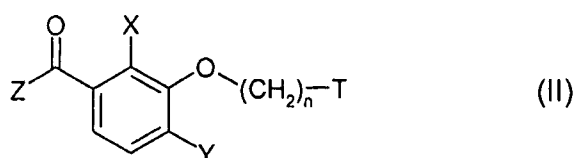
15 wherein R⁴ represents hydrogen, alkyl, alkoxy or alkylthio.

The compounds of the above formula (I) of the present invention can be synthesized, for example, by either of the preparation process (a) or (b) set forth below.

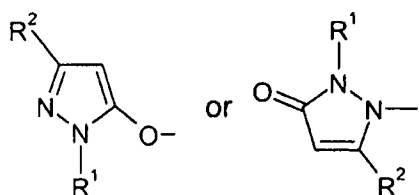
Preparation process (a): compounds of formula (I) wherein R³ represents hydrogen:

20

A process of rearranging compounds represented by the formula (II):



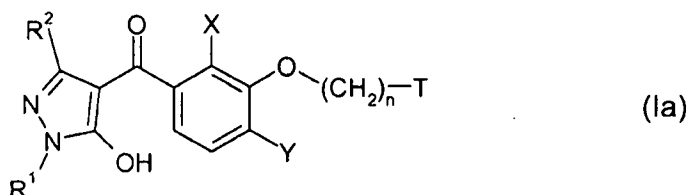
wherein X, Y, n and T are as defined above and Z represents a group:



wherein R^1 and R^2 are as defined above.

Preparation process (b): compounds of formula (I) wherein R^3 represents alkyl,
 5 alkenyl, alkynyl, aralkyl, alkylsulfonyl, optionally substituted phenylsulfonyl, acyl or
 acylalkyl:

A process of reacting compounds represented by the formula (Ia):



wherein R^1 , R^2 , X, Y, n and T are as defined above,
 with compounds represented by the formula (III):



15 wherein
 R^3 is as defined above and
 L represents halogen.

The benzoylpyrazoles of the formula (I) provided by the present invention have a
 20 more potent herbicidal activity than the compounds described in the above prior art
 documents while exhibiting extremely superior efficacy as selective herbicides
 without substantially no phytotoxicity to crops. Particularly, the benzoylpyrazoles of
 the formula (I) exhibit extremely superior efficacy as herbicides for Leguminous dry
 field crops such as soy beans and Poaceae dry field crops such as wheat, barley,
 25 oats and corn.

L8

Accordingly, the benzoylpyrazoles of the formula (I) of the present invention are particularly useful as herbicides for dry field.

Best Mode for Carrying out the Invention

5

In the present specification, the term "halogen" means fluorine, chlorine, bromine or iodine, and preferably chlorine and bromine.

0

The term "alkyl" may be those of a linear or branched chain, and means for example C₁₋₆ alkyl. Specifically, examples of "alkyl" include methyl, ethyl, n- or iso-propyl, n-, iso-, sec- or tert-butyl, n-, iso-, neo- or tert-pentyl, n- or iso-hexyl and the like.

5

Examples of "cycloalkyl" include cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl and the like.

10

Examples of "alkenyl" include allyl, 1-methylallyl, 1,1-dimethylallyl, 2-butenyl, 2-pentenyl, 2-hexenyl, 2-heptenyl and the like.

15

Examples of "alkynyl" include ethynyl, 2-propynyl, 1-methyl-2-propynyl, 1,1-dimethyl-2-propynyl, 2-butyne, 2-pentyne, 2-hexyne, 2-heptyne and the like.

20

The term "aralkyl" means, for example, an arylalkyl group the alkyl moiety of which has the above meaning, and the "aryl" means, for example, phenyl, naphthyl and the like, and specifically, benzyl.

The term "alkoxy" means, for example, an alkyl-O- group the alkyl moiety of which has the above meaning, and can be, for example, C₁₋₆ alkoxy. Specifically, examples of "alkoxy" include methoxy, ethoxy, n- or iso-propoxy, n-, iso-, sec- or tert-butoxy, n-pentyloxy, n-hexyloxy and the like.

The term "alkylthio" means an alkyl-S- group the alkyl moiety of which has the above meaning, and can be, for example, C₁₋₆ alkylthio. Specifically, examples of

"alkylthio" include methylthio, ethylthio, n- or iso-propylthio, n-, iso-, sec- or tert-butylthio, n-pentylthio, n-hexylthio and the like.

The term "alkylsulfonyl" means an alkyl-SO₂- group the alkyl moiety of which has the above meaning, and can be, for example, C₁₋₆ alkylsulfonyl. Specifically, examples of "alkylsulfonyl" include methylsulfonyl, ethylsulfonyl, n- or iso-propylsulfonyl, n-, iso-, sec- or tert-butylsulfonyl, n-pentylsulfonyl, n-hexylsulfonyl and the like.

"Acyl" is an acyl group derived from aliphatic saturated monocarboxylic acid, or aliphatic or aromatic hydrocarbon ring carboxylic acid, and means for example, a C₁₋₆ alkyl-CO- group the alkyl moiety of which has the above meaning, or an aryl-CO- group the aryl moiety of which is as defined above. Specifically, examples of "acyl" include acetyl, propionyl, butyryl, isobutyryl, valeryl, isovaleryl, pivaloyl, n-pentylcarbonyl, n-hexylcarbonyl, benzoyl and the like.

"Acylalkyl" is an acylalkyl group the acyl and alkyl moieties of which have the above meaning, and means for example, a benzoyl-C₁₋₆ alkyl group, and specifically, includes phenacyl and the like.

A preferable group of compounds of the invention includes those of the formula (I), wherein

R¹ represents C₁₋₆ alkyl;

R² represents C₁₋₆ alkyl or C₃₋₇ cycloalkyl;

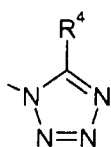
R³ represents hydrogen, C₁₋₆ alkyl, C₃₋₇ alkenyl, C₃₋₇ alkynyl, C₇₋₁₂ aralkyl, C₁₋₆ alkylsulfonyl, optionally C₁₋₆ alkyl-substituted phenylsulfonyl, C₁₋₆ alkyl-carbonyl, benzoyl or benzoyl-C₁₋₆ alkyl;

X represents halogen or C₁₋₆ alkyl;

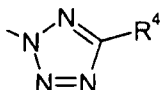
Y represents halogen;

n represents 2 or 3; and

T represents a group represented by



(T1) or

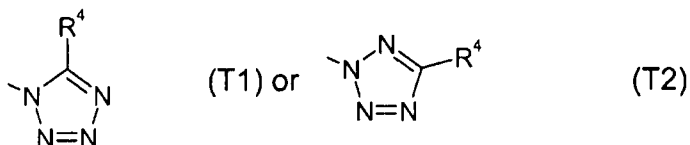


(T2)

wherein R^4 represents hydrogen, C_{1-6} alkyl, C_{1-6} alkoxy or C_{1-6} alkylthio.

A more preferable group of the compounds of the invention includes those of the formula (I), wherein

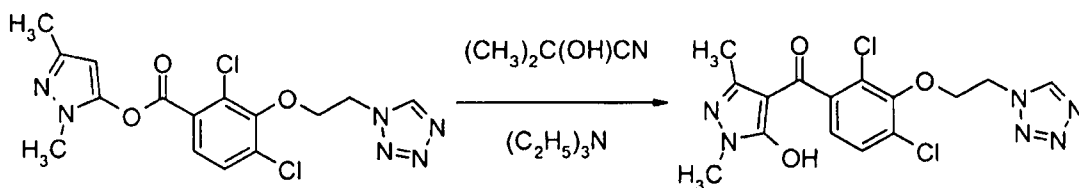
- 5 R^1 represents methyl or ethyl;
 R^2 represents methyl, ethyl or cyclopropyl;
 R^3 represents hydrogen, methyl, allyl, propargyl, benzyl, methanesulfonyl, n-propanesulfonyl, optionally methyl-substituted phenylsulfonyl, acetyl, benzoyl or phenacyl;
 0 X represents chlorine, bromine or methyl;
 Y represents chlorine or bromine;
 n represents 2 or 3; and
 T represents a group represented by



5

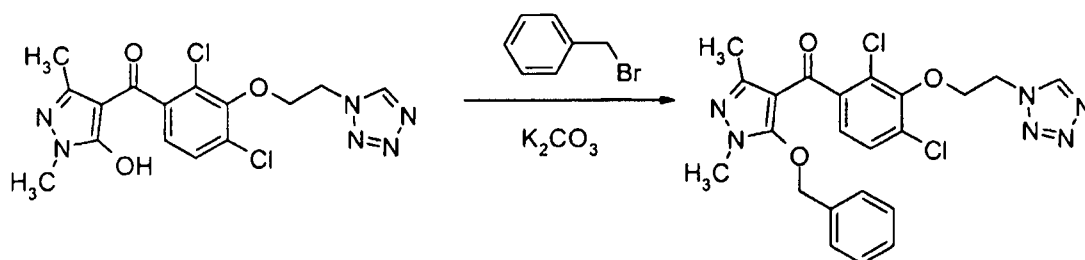
wherein R^4 represents hydrogen, methyl, ethyl, methoxy or methylthio.

Using, for example, 5-{2,4-dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethoxy]benzoyloxy}-1,3-dimethylpyrazole, acetone cyanohydrine as a cyanide, and triethylamine as a base,
 10 the preparation process (a) mentioned above is represented by the following reaction scheme:

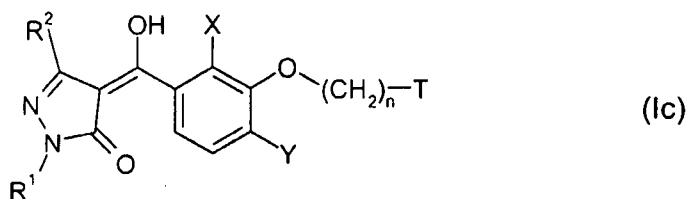
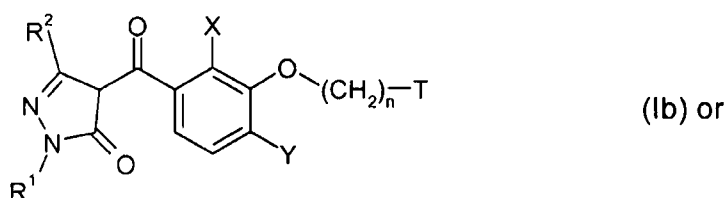
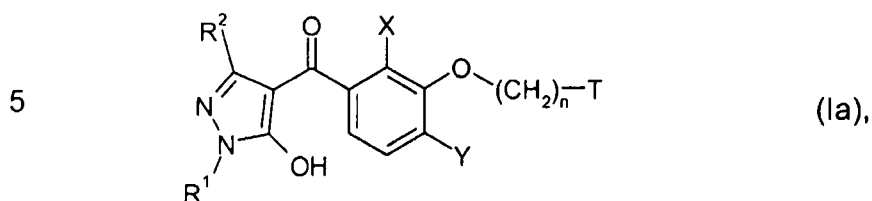


Using, for example, 4-{2,4-dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethoxy]benzoyl}-1,3-dimethyl-5-hydroxypyrazole, benzyl bromide and potassium carbonate as an acid coupling agent, the preparation process (b) mentioned above is represented by the following reaction scheme:

25



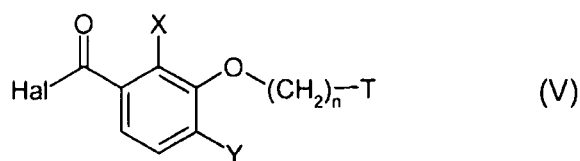
The compounds of the formula (I) of the present invention can exist as tautomers when R^3 represents hydrogen, as shown by the following formulae (Ia), (Ib) and (Ic).



The compounds of the formula (II) used as raw materials in the above preparation process (a) are novel compounds not described in prior literatures. They may be prepared in accordance with the processes described in, for example, Japanese Patent KOKAI Publication No. 2-173 (hereinafter "Japanese Patent KOKAI Publication No." is referred to as "JP-A-"), WO93/18031 and the like. Namely, they can be prepared by reacting compounds represented by the formula (IV):



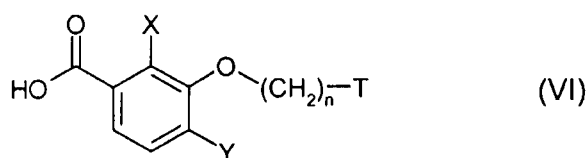
wherein Z is as defined above with compounds represented by the formula (V):



wherein X, Y, n and T are as defined above and Hal represents halogen, preferably chlorine or bromine, in the presence of a suitable acid coupling agent, for example, triethylamine in a suitable diluent, for example, dichloromethane.

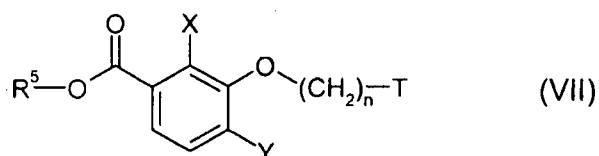
The compounds represented by the above formula (IV) per se are known and can be prepared according to the processes described in literatures, for example, JP-A-61-257974, JP-A-10-109976 and the like.

A part of the compounds represented by the above formula (V) are novel compounds not described in prior literatures and can be prepared in accordance with the processes described in literatures, for example, JP-A-2-173, WO93/18031, WO03/66607 and the like. Namely, they can be prepared by reacting compounds represented by the formula (VI):



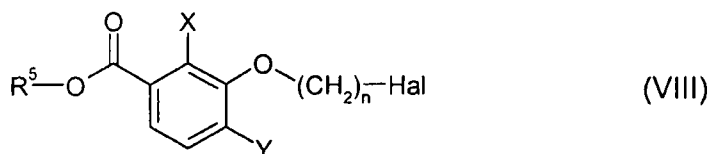
wherein X, Y, n and T are as defined above with halogenating agents such as, for example, phosphorus oxychloride, phosphorus oxybromide, phosphorus trichloride, phosphorus tribromide, phosgene, oxalyl dichloride, thionyl chloride and thionyl bromide.

A part of the compounds represented by the above formula (VI) are novel compounds not described in prior literatures and can be prepared in accordance with the processes described in literatures, for example, JP-A-2-173, WO03/66607 and the like. Namely, they can be prepared by hydrolyzing compounds represented by the formula (VII):



wherein X, Y, n and T are as defined above and R⁵ represents C₁₋₄ alkyl, preferably methyl or ethyl in the presence of a suitable base, for example, sodium hydroxide in a diluent, for example, aqueous dioxane.

A part of the compounds represented by the above formula (VII) are novel compounds not described in prior literatures and can be prepared in accordance with the processes described in literatures, for example, German Patent No.10039723, WO03/66607 and the like. Namely, they can be prepared by reacting compounds represented by the formula (VIII):



wherein X, Y and n and are as defined above and R⁵ represents C₁₋₄ alkyl, preferably methyl or ethyl, and Hal represents halogen, preferably chlorine or bromine with the compounds represented by the formula (IX)



wherein T is as defined above, in the presence of a suitable condensing agent, for example, potassium carbonate in a suitable diluent, for example, N,N-dimethylformamide.

The compounds represented by the above formula (VIII) per se are known and can be easily prepared by the processes described in, for example, JP-A-6-247891, JP-A-7-206808, European Patent No.369803 and the like.

The compounds represented by the above formula (IX) per se are known and can be easily prepared by the processes described in, for example, Journal of the American

Chemical Society, Vol. 80, p. 3908-3911 (1958), Journal of Organic Chemistry, Vol. 22, p. 1142-1145 (1957), Journal of Organic Chemistry, Vol. 56, p. 2395-2400 (1991), JP-A-9-309883 and the like.

- 5 Representative examples of the compounds of the formula (II) used as raw materials in the above preparation process (a) include those described below.

5-{2,4-Dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]-benzoyloxy}-1,3-dimethylpyrazole,
5-{2,4-dichloro-3-[2-(2H-tetrazol-2-yl)ethyloxy]-benzoyloxy}-1,3-dimethylpyrazole,
10 5-{2,4-dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]-benzoyloxy}-1-methyl-3-cyclopropylpyrazole,
5-{2-methyl-3-[2-(5-methyl-1H-tetrazol-1-yl)-ethyloxy]-4-bromobenzoyloxy}-1,3-dimethylpyrazole,
5-{2-methyl-3-[2-(5-methyl-2H-tetrazol-2-yl)-ethyloxy]-4-bromobenzoyloxy}-1,3-
15 dimethylpyrazole,
5-{2-methyl-3-[2-(5-methyl-1H-tetrazol-1-yl)-ethyloxy]-4-chlorobenzoyloxy}-1,3-dimethylpyrazole,
5-{2-methyl-3-[2-(5-ethyl-1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]-4-bromobenzoyloxy}-1,3-dimethylpyrazole,
20 5-{2,4-dichloro-3-[2-(5-methylthio-1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]benzoyloxy}-1,3-dimethylpyrazole,
5-{2-methyl-3-[2-(5-methoxy-1H-tetrazol-1-yl)-ethyloxy]-4-bromobenzoyloxy}-1,3-dimethylpyrazole,
5-{2-methyl-3-[2-(2H-tetrazol-2-yl)ethyloxy]-4-bromobenzoyloxy}-1-methyl-3-
25 ethylpyrazole,
5-{2,4-dichloro-3-[3-(1H-tetrazol-1-yl)propyloxy]-benzoyloxy}-1,3-dimethylpyrazole,
1-{2,4-dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]-benzoyl}-2,5-dimethyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one, and etc.

- 30 Representative examples of the compounds of the formula (IV) used as raw materials in the preparation of the compounds of the above formula (II) include those described below.

- 1,3-Dimethyl-5-hydroxypyrazole,
1-methyl-3-ethyl-5-hydroxypyrazole,
1-methyl-3-cyclopropyl-5-hydroxypyrazole,
1-ethyl-3-methyl-5-hydroxypyrazole,
5 1-ethyl-3-cyclopropyl-5-hydroxypyrazole, and etc.

Representative examples of the compounds of the formula (V) used as raw materials in the preparation of the compounds of the above formula (II) include those described below.

10

- 2,4-Dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]benzoyl chloride,
2,4-dichloro-3-[2-(2H-tetrazol-2-yl)ethyloxy]benzoyl chloride,
2-methyl-3-[2-(5-methyl-1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]-4-bromobenzoyl chloride,
2-methyl-3-[2-(5-methyl-2H-tetrazol-2-yl)ethyloxy]-4-bromobenzoyl chloride,
15 2-methyl-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]-4-chlorobenzoyl chloride,
2,4-dichloro-3-[2-(5-thiomethyl-1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]benzoyl chloride,
2-methyl-3-[2-(5-methoxy-1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]-4-bromobenzoyl chloride,
2,4-dichloro-3-[3-(1H-tetrazol-1-yl)propyloxy]benzoyl chloride, and etc.

- 20 Representative examples of the compounds of the formula (VI) used as raw materials in the preparation of the compounds of the above formula (V) include those described below.

- 2,4-Dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]benzoic acid,
25 2,4-dichloro-3-[2-(2H-tetrazol-2-yl)ethyloxy]benzoic acid,
2-methyl-3-[2-(5-methyl-1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]-4-bromobenzoic acid,
2-methyl-3-[2-(5-methyl-2H-tetrazol-2-yl)ethyloxy]-4-bromobenzoic acid,
2-methyl-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]-4-chlorobenzoic acid,
2,4-dichloro-3-[2-(5-thiomethyl-1H-tetrazol-1-yl)-ethyloxy]benzoic acid,
30 2-methyl-3-[2-(5-methoxy-1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]-4-bromobenzoic acid,
2,4-dichloro-3-[3-(1H-tetrazol-1-yl)propyloxy]benzoic acid, and etc.

Representative examples of the compounds of the formula (VII) used as raw materials in the preparation of the compounds of the above formula (VI) include those described below.

- 5 Ethyl 2,4-dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]-benzoate,
ethyl 2,4-dichloro-3-[2-(2H-tetrazol-2-yl)ethyloxy]-benzoate,
ethyl 2-methyl-3-[2-(5-methyl-1H-tetrazol-1-yl)-ethyloxy]-4-bromobenzoate,
ethyl 2-methyl-3-[2-(5-methyl-2H-tetrazol-2-yl)-ethyloxy]-4-bromobenzoate,
methyl 2-methyl-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]-4-chlorobenzoate,
0 ethyl 2,4-dichloro-3-[2-(5-thiomethyl-1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]benzoate,
ethyl 2-methyl-3-[2-(5-methoxy-1H-tetrazol-1-yl)-ethyloxy]-4-bromobenzoate,
ethyl 2,4-dichloro-3-[3-(1H-tetrazol-1-yl)-propyloxy]benzoate, and etc.

Representative examples of the compounds of the formula (VIII) used as raw

- 15 materials in the preparation of the compounds of the above formula (VII) include those described below.

- Ethyl 2,4-dichloro-3-(2-bromoethoxy)benzoate,
ethyl 2-methyl-3-(2-bromoethoxy)-4-bromobenzoate,
20 methyl 2-methyl-3-(2-bromoethoxy)-4-chlorobenzoate,
ethyl 2,4-dichloro-3-(2-chloroethoxy)benzoate,
ethyl 2,4-dichloro-3-(2-iodoethoxy)benzoate,
ethyl 2,4-dichloro-3-(3-bromopropyloxy)benzoate, and etc.

- 25 Representative examples of the compounds of the formula (IX) used as raw materials in the preparation of the compounds of the above formula (VII) include those described below.

- 1H-tetrazole,
30 5-methyl-1H-tetrazole,
5-ethyl-1H-tetrazole,
5-methylthio-1H-tetrazole,
5-methoxy-1H-tetrazole, and etc.

The compounds of the formula (Ia), which are raw materials in the above preparation process (b), constitute a part of the compounds represented by the formula (I) of the present invention and can be easily prepared in accordance with the above
5 preparation process (a).

Representative examples of the compounds of the formula (Ia) used as raw materials in the preparation process (b) include those described below which are encompassed by the formula (I).

0

4-{2,4-Dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]-benzoyl}-1,3-dimethyl-5-hydroxypyrazole,

4-{2,4-dichloro-3-[2-(2H-tetrazol-2-yl)ethyloxy]-benzoyl}-1,3-dimethyl-5-hydroxypyrazole,

5 4-{2,4-dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]-benzoyl}-1-methyl-3-cyclopropyl-5-hydroxypyrazole,

4-{2-methyl-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]-4-bromobenzoyl}-1,3-dimethyl-5-hydroxypyrazole,

4-{2-methyl-3-[2-(2H-tetrazol-2-yl)ethyloxy]-4-bromobenzoyl}-1,3-dimethyl-5-hydroxypyrazole,

10 4-{2-methyl-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]-4-chlorobenzoyl}-1,3-dimethyl-5-hydroxypyrazole, and etc.

The compounds of the formula (III), which are raw materials in the above preparation
25 process (b), are halogenated alkyl, halogenated alkenyl, halogenated alkynyl, halogenated aralkyl, halogenated acyl, halogenated sulfonyl and acylalkyl halide that are well known themselves in the field of organic chemistry, and those described below can be exemplified.

30 Methyl iodide,
propargyl bromide,
benzyl bromide,
n-propane sulfonyl chloride,

4-methylbenzene sulfonyl chloride,
acetyl chloride,
phenacyl bromide and etc.

- 5 The reaction of the above preparation process (a) can be carried out in a suitable diluent and examples thereof that may be used during the process include aliphatic, alicyclic and aromatic hydrocarbons (which may be optionally chlorinated), for example, pentane, hexane, cyclohexane, petroleum ether, ligroin, toluene, xylene, dichloromethane, 1,2-dichloroethane and etc;

10

ethers such as for example, ethyl ether, methyl ethyl ether, isopropyl ether, butyl ether, dioxane, dimethoxyethane (DME), tetrahydrofuran (THF) and diethylene glycol dimethyl ether (DGM);

15

ketones such as for example, acetone, methyl ethyl ketone (MEK), methyl isopropyl ketone and methyl isobutyl ketone (MIBK);

nitriles such as for example, acetonitrile and propionitrile;

alcohols such as for example, methanol, ethanol and isopropanol;

20

esters such as for example, ethyl acetate, amyl acetate;

acid amides such as for example, dimethylformamide (DMF), dimethylacetamide (DMA), N-methylpyrrolidone and 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone;

25

sulfones and sulfoxides such as dimethylsulfoxide (DMSO) and sulfolane; and bases such as for example, pyridine.

The preparation process (a) can be carried out in the presence of a base.

Examples of the base includes, from inorganic bases, carbonates and bicarbonates

30

of alkali metal and alkali earth metal such as for example, sodium bicarbonate, potassium bicarbonate, sodium carbonate and potassium carbonate; and from organic bases, tertiary amines, dialkylaminoanilines and pyridines such as for example, triethylamine, 1,1,4,4-tetramethylethylenediamine (TMEDA), N,N-

29
dimethylaniline, N,N-diethylaniline, pyridine, 4-dimethylaminopyridine (DMAP), 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO) and 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene (DBU).

The preparation process (a) can be carried out in the presence of cyanide.

- 5 Examples of the catalysts include sodium cyanide, potassium cyanide, acetone cyanohydrin, hydrogen cyanide and the like.

When the above preparation process (a) is carried out in the presence of cyanide, it can also be carried out by a method using phase-transfer catalysts. Examples of a
10 diluent that may be used during the preparation include aliphatic, alicyclic and aromatic hydrocarbons (which may be optionally chlorinated), for example, pentane, hexane, cyclohexane, petroleum ether, ligroin, toluene, xylene, dichloromethane and the like;

- 15 ethers such as for example, ethyl ether, methyl ethyl ether, isopropyl ether, butyl ether, dioxane, dimethoxyethane (DME), tetrahydrofuran (THF) and diethylene glycol dimethyl ether (DGM);

nitriles such as for example, acetonitrile and propionitrile.

20

Examples of the phase-transfer catalysts include crown ethers such as for example, dibenzo-18-crown-6, dicyclohexyl-18-crown-6, 18-crown-6 and 15-crown-5.

- 25 The preparation process (a) can be carried out within a substantially wide range of temperatures.

In general, the suitable range of temperatures is between about 5°C to about 200°C and preferably about 25°C to about 130°C. Further, the reaction is conducted desirably under normal pressure, but it can also be operated under elevated
30 pressure or reduced pressure.

In carrying out the preparation process (a), 0.5 to 2 mol of potassium carbonate are reacted per mole of the compound of the formula (II) in a diluent, for example, dioxane to give the objective compound of the formula (I).

- 5 When the preparation process (a) is carried out in the presence of cyanide, it can be carried out within a substantially wide range of temperatures.

In general, the suitable range of temperatures is between about -10°C to about 80°C and preferably about 5°C to about 40°C. Further, the reaction is conducted
0 desirably under normal pressure, but it can also be operated under elevated pressure or reduced pressure.

- In carrying out the preparation process (a) in the presence of cyanide, 1 to 4 mol of triethylamine is reacted per mole of the compound of the formula (II) in the presence
5 of 0.01 to 0.5 mol of acetone cyanohydrin in a diluent, for example, acetonitrile to give the objective compound of the formula (I).

In carrying out the preparation process (a), the compounds of the formula (I) can be obtained by starting from the compounds of the formula (VI) and continuously
!0 carrying out one pot reaction without isolating the compounds of the formula (V) and those of the formula (II).

The reaction of the above preparation process (b) can be carried out in a suitable diluent and examples thereof that may be used during the process include
!5 water;

aliphatic, alicyclic and aromatic hydrocarbons (which may be optionally chlorinated), for example, pentane, hexane, cyclohexane, petroleum ether, ligroin, benzene, toluene, xylene,
!0 dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene, dichlorobenzene and the like;

ethers such as for example, ethyl ether, methyl ethyl ether, isopropyl ether, butyl ether, dioxane, dimethoxyethane (DME), tetrahydrofuran (THF) and diethylene glycol dimethyl ether (DGM);

- 5 ketones such as for example, acetone, methyl ethyl ketone (MEK), methyl isopropyl ketone and methyl isobutyl ketone (MIBK);

nitriles such as for example, acetonitrile, propionitrile and acrylonitrile;

- 0 esters such as for example, ethyl acetate and amyl acetate;

acid amides such as for example, dimethylformamide (DMF), dimethylacetamide (DMA), N-methylpyrrolidone and 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, hexamethylphosphoric triamide (HMPA);

5

sulfones and sulfoxides such as for example, dimethylsulfoxide (DMSO) and sulfolane; and

bases such as for example, pyridine.

10

The preparation process (b) can be carried out in the presence of acid coupling agents. The acid coupling agents include, from inorganic bases, hydrides, hydroxides, carbonates and bicarbonates of alkali metal and alkali earth metal such as for example,

15

sodium hydride, lithium hydride, sodium bicarbonate, potassium bicarbonate, sodium carbonate, potassium carbonate, lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide and calcium hydroxide; and

- 20 from organic bases, alkoxides, tertiary amines, dialkylaminoanilines and pyridines such as for example, triethylamine, 1,1,4,4-tetramethylethylenediamine (TMEDA), N,N-dimethylaniline, N,N-diethylaniline, pyridine, 4-dimethylaminopyridine (DMAP),

1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO) and 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene (DBU).

The preparation process (b) can also be carried out by a process of using
5 phase-transfer catalysts. Examples of a diluent that may be used during the preparation include

water;

0 aliphatic, alicyclic and aromatic hydrocarbons (which may be optionally chlorinated), for example, pentane, hexane, cyclohexane, petroleum ether, ligroin, benzene, toluene, xylene,

dichloromethane, chlorobenzene, dichlorobenzene and the like;

5

ethers such as for example, ethyl ether, methyl ethyl ether, isopropyl ether, butyl ether, dioxane, dimethoxyethane (DME), tetrahydrofuran (THF) and diethylene glycol dimethyl ether (DGM);

10 nitriles such as for example, acetonitrile, propionitrile and acrylonitrile; and the like.

The examples of the phase-transfer catalysts include quaternary ions such as for example,

15 tetramethylammonium bromide,
tetrapropylammonium bromide,
tetrabutylammonium bromide,
tetrabutylammonium bisulfate,
tetrabutylammonium iodide,
20 trioctylmethylammonium chloride,
benzyltriethylammonium bromide,
butylpyridinium bromide,
heptylpyridinium bromide and

benzyltriethylammonium chloride;

crown ethers such as for example, dibenzo-18-crown-6, dicyclohexyl-18-crown-6 and 18-crown-6;

5

cryptands such as for example, [2.2.2]-cryptate, [2.1.1]-cryptate, [2.2.1]-cryptate, [2.2.B]-cryptate, [2O2O2S]-cryptate and [3.2.2]-cryptate.

0

The preparation process (b) can be carried out within a substantially wide range of temperatures.

15

In general, the suitable range of temperatures is between about -20°C to about 140°C and preferably about 0°C to about 100°C. Further, the reaction is conducted desirably under normal pressure, but it can also be operated under elevated pressure or reduced pressure.

20

In carrying out the preparation process (b), 1 mol to 5 mol of the compound of the formula (III) is reacted per mole of the compound of the formula (Ia) in the presence of potassium carbonate in a diluent, for example, DMF to give the objective compound.

25

The active compounds of the formula (I) according to the present invention exhibit superior herbicidal activity for various weeds as shown in Biological Test Examples to be described later and can be used as herbicides. In the present specification weeds mean, in the broadest sense, all plants that grow in locations where they are undesired. The compounds of the present invention act as selective herbicides depending on the application concentration. The active compounds according to the present invention can be used, for example, between the following weeds and cultures.

30

From the genus of dicotyledonous weeds: *Sinapis*, *Capsella*, *Leipidium*, *Galium*, *Stellaria*, *Chenopodium*, *Kochia*, *Urtica*, *Senecio*, *Amaranthus*, *Portulaca*, *Xanthium*, *Ipomoea*, *Polygonum*, *Ambrosia*, *Cirsium*, *Sonchus*, *Solanum*, *Rorippa*, *Lamium*,

Veronica, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Galinsoga, Rotala, Lindernia, Sesbania, Trifolium, Abutilon, Lamium, Matricaria, Artemisia, Sesbania, Pharbitis, Amaranthus, and the like.

- 5 From the genus of dicotyledonous cultures: *Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita, and the like.*

- From the genus of monocotyledonous weeds: *Echinochloa, Setaria, Panicum,*
0 *Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Agrostis, Alopecurus, Cynodon, Commelina, Brachiaria, Leptochloa, and the like.*

- 5 From the genus of monocotyledonous cultures: *Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium, and the like.*

However, the use of the active compounds of the formula (I) of the present invention
10 is not limited to the above species of weeds but can also be applied to other species of weeds similarly.

The use of the active compounds of the present invention is not limited to the above plants but can also be applied to other plants similarly. Further, the active
15 compounds of the present invention can non-selectively control weeds and can be used, for example, in industrial areas such as factories, railway tracks, roads, plantations, non plantation and the like, depending on the application concentration. Similarly, the compounds can also be used for controlling weeds in perennial plant cultivation such as, for example, afforestations, decorative tree plantings, orchards,
20 vineyards, citrus groves, nut orchards, banana plantations, coffee plantations, tee plantations, rubber plantations, oil palm plantations, cocoa plantations, soft fruit plantings and hopfields. The compounds of the present invention can also be applied for selectively controlling weeds in annual plant cultivation.

35.

The active compounds of the present invention can be made into the customary formulations for actual use. Examples of the formulation forms include solutions, wettable powders, emulsions, suspensions, dusts, water-dispersible granules, tablets, granules, suspended emulsifiable concentrates, microcapsules in a polymer substance and etc.

These formulations can be produced by known methods per se. For example, they can be prepared by mixing the active compounds with extenders, namely, liquid or solid diluents or carriers and, optionally, with surfactants, namely, emulsifiers and/or dispersants and/or foam formers.

Examples of the liquid diluents or carriers include aromatic hydrocarbons (for example, xylene, toluene, alkylnaphthalene and the like), chlorinated aromatic hydrocarbons or chlorinated aliphatic hydrocarbons (for example, chlorobenzenes, ethylene chlorides, methylene chloride and the like), aliphatic hydrocarbons [for example, cyclohexane and the like, paraffins (mineral oil fractions and the like)], alcohols (for example, butanol, glycol and the like), and ethers and esters thereof, ketones (for example, acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone and the like), strongly polar solvents (for example, dimethylformamide, dimethylsulfoxide and the like), water, etc. In case of using water as an extender, for example, organic solvents can be used as auxiliary solvents.

Examples of the solid diluents may include ground natural minerals (for example, kaolins, clays, talc, chalk, quartz, attapulgite, montmorillonite or diatomaceous earth) and ground synthetic minerals (for example, highly dispersed silicic acid, alumina and silicate).

Examples of the solid carriers for granules may include crushed and fractionated rocks (for example, calcite, marble, pumice, sepiolite and dolomite), synthetic granules of inorganic or organic powders, and organic materials (for example, sawdust, coconut shells, maize cobs and tobacco stalks).

Examples of the emulsifiers and/or foam formers may include nonionic and anionic emulsifiers [for example, polyoxyethylene fatty acid esters, polyoxyethylene fatty acid alcohol ethers (for example, alkylaryl polyglycol ether), alkyl sulfonates, alkyl sulfates and aryl sulfonates] and albumin hydrolysates.

The dispersants include lignin sulfite waste liquor and methylcellulose.

Binders may also be used in the formulations (powders, granules and emulsifiable concentrates). Examples of the binders may include carboxymethyl cellulose, natural or synthetic polymers (for example, gum arabic, polyvinyl alcohol and polyvinyl acetate).

Colorants may also be used. Examples of the colorants may include inorganic pigments (for example, iron oxide, titanium oxide and Prussian blue), organic colorants such as Alizarin colorants, azo colorants or metal phthalocyanine colorants, and further, trace nutrients such as salts of iron, manganese, boron, copper, cobalt, molybdenum or zinc.

The formulations can contain the active compounds of the formula (I) in a range of generally 0.1 to 95% by weight and preferably 0.5 to 90% by weight.

Further, the active compounds of the formula (I) of the present invention can be used for controlling weeds as such or in their formulation forms. The active compounds of the formula (I) of the present invention can be used also in combination with known herbicides. A mixed herbicide composition with known herbicides may be previously prepared as a final formulation form, or can be prepared by tank-mixing on occasion of application.

For example, the following herbicides shown in common names can be exemplified as specific examples of herbicides that can be used in combination with the active compounds of the formula (I) of the present invention.

- Sulfonylurea type herbicides: for example, chlorsulfuron, sulfometuron methyl, chlorimuron ethyl, triasulfuron, amidosulfuron, oxasulfuron, tribenuron ethyl, prosulfuron, ethametsulfuron methyl, triflusulfuron methyl, thifensulfuron methyl, flazasulfuron, rimsulfuron, nicosulfuron, flupyrsulfuron, bensulfuron methyl,
- 5 pyrazosulfuron ethyl, foramsulfuron, sulfosulfuron, cinosulfuron, azimsulfuron, metsulfuronmethyl, halosulfuron methyl, ethoxysulfuron, cyclosulfamuron and iodosulfuron;
- carbamate type herbicides: for example, phenmedipham, chloropropham, asulam,
- 0 bentiocarb, molinate, esprocarb, pyributicarb, dimepiperate and swep;
- chloroacetanilide type herbicides: for example, propachlor, metazachlor, alachlor, acetochlor, metolachlor, butachlor, pretilachlor and thenylchlor;
- 5 diphenylether type herbicides: for example, acifluorfen, oxyfluorfen, lactofen, fomesafen, aclonifen, chlomethoxynyl, bifenoX and CNP;
- triazine type herbicides: for example, simazine, atrazine, propazine, cyanazine, ametryn, simetryn, dimethametryn and prometryn;
- !0 phenoxy acid or benzoic acid type herbicides: for example, 2,3,6-TBA, dicamba, quinclorac, quinmerac, clopyralid, picloram, triclopyr, fluroxypyr, fenoxaprop, diclofop methyl, fluazifop butyl, haloxyfop methyl, quizalofop ethyl, cyhalofop butyl, 2,4-PA, MCP, MCPB and phenothiol;
- !5 acid amide or urea type herbicides: for example, isoxaben, diflufenican, daiuron, linuron, fluometuron, difenoxuron, methylglyphosate, isoproturon, isouron, tebuthiuron, methabenzothiazuron, propanil, mefenacet, chlomeprop, naproanilide, bromobutide, daimuron, cumyluron, etobenzanid and oxadichlomefon;
- !0 organic phosphorous type herbicides: for example, glyphosate, bialaphos, glufosinate, amiprofos methyl, anilophos, bensulide, piperophos and butamiphos;

dinitroaniline type herbicides: for example, trifluralin and prodiamine;

phenolic type herbicides: for example, bromoxynil, ioxynil and dinoseb;

- 5 cyclohexanedione type herbicides: for example, alloxydim, sethoxydim, cloproxydim, clethodim, cycloxydim and tralkoxydim;

imidazolinone type herbicides: for example, imazametabenz, imazapyr, imazamethapyr, imazethapyr, imazamox and imazaquin;

10

bipyridium type herbicides: for example, paraquat and diquat;

carbamoyltetrazolinone type herbicides: for example, fentrazamide;

- 15 nitrile type herbicides: for example, dichlobenil; and

other herbicides: for example, bentazone, tridiphan, indanofan, amitrol, carfentrazone ethyl, sulfentrazone, fenchlorazone ethyl, isoxaflutole, clomazone, maleic acid hydrazide, pyridate, chloridazon, norflurazon, pyriproxyfen, bromacil, terbacil, 20 metribuzin, oxaziclonofen, cinmethylin, flumiclorac pentyl, flumioxazin, fluthiacet methyl, azafenidin, benfuresate, oxadiazon, oxadiargyl, pentoxazone, cafenstrole, pyriminobac, bispyribac sodium, pyribenzoxim, pyriftalid, pyraflufen ethyl, benzobicyclon, dithiopyr, dalapon, and chlorthiamid.

- 25 The active compounds listed above are known herbicides described in "Pesticide Manual," 2000, published by British Crop Protection Council.

Further, the active compounds of the formula (I) of the present invention can be also mixed with safeners to reduce phytotoxicity and to provide wider weed-controlling 30 spectrum by the mixing, thereby their application as selective herbicides can be broadened.

As examples of the safeners, the following compounds shown in common names or development codes can be mentioned;

AD-67, BAS-145138, benoxacor, cloquintocet-methyl, cyometrinil, 2,4-D, DKA-24,
5 dichlormid, dymron, fenclorin, fenchlorazol-ethyl, flurazole, fluxofenim, furilazole,
isoxadifen-ethyl), mefenpyr-diethyl), MG-191, naphthalic anhydride, oxabetrinil,
PPG-1292, R-29148 and etc.

The above safeners are also described in "Pesticide Manual" 2000, published by The
0 British Crop Protect Council.

Furthermore, the mixed herbicide compositions comprising the active compounds of
the formula (I) of the present invention and the above herbicides can be further
mixed with the above safeners to reduce phytotoxicity and to provide wider weed-
5 control spectrum by the mixing, thereby their application as selective herbicides can
be broadened.

Surprisingly, some of the mixed herbicide compositions of the compounds according
to the present invention with known herbicides and/or safeners show synergetic
10 effects.

In case of using the active compounds of the formula (I) of the present invention,
they can be directly used as such or used in formulation forms such as formulated
solutions for spraying, emulsifiable concentrates, tablets, suspensions, powders,
15 granules or used in the use forms prepared by further dilution. The active
compounds of the present invention can be applied, for example, watering, spraying,
atomizing, scattering granules, and etc.

The active compounds of the formula (I) of the present invention can be used at any
20 stage before and after germination of plants. Further, they can be also taken into
the soil before sowing.

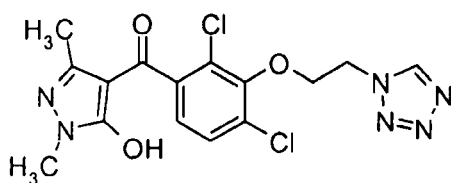
40

The application amount of the active compounds of the formula (I) can vary and fundamentally differs depending on the nature of the desired effect. In case of using the active compounds as herbicides, examples of the application amount, in terms of the active compounds, can be in the range of about 0.005 to about 4 kg per hectare and preferably about 0.01 to about 2 kg per hectare.

The preparation and application of the compounds of the present invention will be described more specifically by way of the following Examples, but the present invention should not be restricted to them in any way.

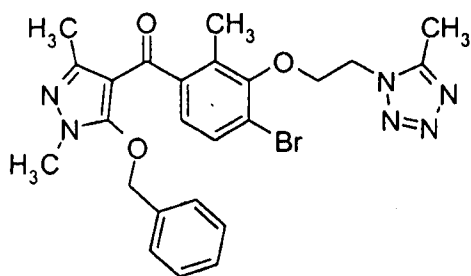
<Compound Examples>

Synthesis Example 1



5- $\{2,4$ -Dichloro-3- $\{2$ -(1H-tetrazol-1-yl)ethoxy $\}$ -benzoyloxy $\}$ -1,3-dimethylpyrazole (0.65 g) was dissolved in acetonitrile (10 ml), triethylamine (0.33 g) and acetone cyanohydrin (40 mg) were added thereto and the mixture was stirred at room temperature for 12 hours. The solvent was distilled off, acidified by the addition of diluted hydrochloric acid and extracted with ethyl acetate (150 ml). The organic layer was washed with saturated brine and dried with anhydrous magnesium sulfate. Ethyl acetate was distilled off to obtain objective 4- $\{2,4$ -dichloro-3- $\{2$ -(1H-tetrazol-1-yl)ethoxy $\}$ benzoyl $\}$ -1,3-dimethyl-5-hydroxy-pyrazole (0.59 g). mp: 63-68°C.

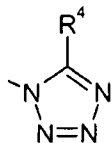
Synthesis Example 2



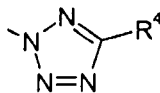
4-{2-Methyl-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]-4-bromobenzoyl}-1,3-dimethyl-5-
5 hydroxypyrazole (0.40 g) and potassium carbonate (0.15 g) were suspended in DMF
(3 ml), benzyl bromide (0.17 g) was added thereto and the mixture was stirred at
room temperature for 5 hours. After the reaction, cool water was added, the
mixture was extracted with ethyl acetate (100 ml) and dried over anhydrous
magnesium sulfate. The residue obtained by distilling off ethyl acetate was purified
0 with silica gel column chromatography (elution solvent; ethyl acetate : hexane = 1 :
1) to obtain the desired 5-[2-methyl-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethyloxy]-4-
bromobenzoyloxy]-1,3-dimethyl-5-benzyloxy-pyrazole (0.37 g).
mp: 122-125°C.

5 The compounds obtained by operation according to the preparation processes of the
compounds of the present invention exemplified in the above Synthesis Examples 1
and 2 are shown in the following Table 1 together with the compounds synthesized in
Synthesis Examples 1 and 2.

20 In Table 1, T1 represents a group:



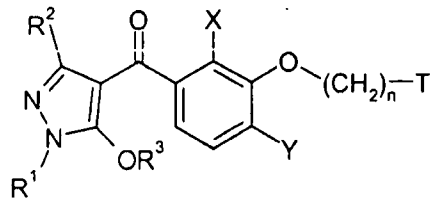
and T2 represents a group:



Further, Me represents methyl, Et represents ethyl, Pr-n represents n-propyl, cyclo-Pro represents cyclopropyl, OMe represents methoxy, SMe represents methylthio, SO₂Me represents methanesulfonyl (methylsulfonyl), Ph represents phenyl and Ph-4-Me represents 4-methylphenyl.

5

Table 1



Com- pound										mp (°C)
No.	X	Y	R ¹	R ²	R ³	n	T	R ⁴	or n _D (°C)	
1	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T1	H	63-68	
2	Cl	Cl	Me	Me	Me	2	T1	H		
3	Cl	Cl	Me	Me	allyl	2	T1	H		
4	Cl	Cl	Me	Me	propargyl	2	T1	H		
5	Cl	Cl	Me	Me	benzyl	2	T1	H		
6	Cl	Cl	Me	Me	SO ₂ -Me	2	T1	H		
7	Cl	Cl	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T1	H		
8	Cl	Cl	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T1	H		
9	Cl	Cl	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T1	H		
10	Cl	Cl	Me	Me	C(=O)Me	2	T1	H		
11	Cl	Cl	Me	Me	C(=O)Ph	2	T1	H		
12	Cl	Cl	Me	Me	H	3	T1	H	53-63	
13	Cl	Cl	Me	Et	H	2	T1	H		
14	Cl	Cl	Me	cyclo-Pr	H	2	T1	H	179-181	
15	Cl	Cl	Et	Me	H	2	T1	H	1.569(20)	
16	Cl	Cl	Et	Et	H	2	T1	H		
17	Cl	Cl	Et	cyclo-Pr	H	2	T1	H		
18	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T1	Me	142-151	
19	Cl	Cl	Me	cyclo-Pr	H	2	T1	Me	136-143	

Com- pound No.	X	Y	R ¹	R ²	R ³	n	T	mp (°C)	
								R ⁴	or n _D (°C)
20	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T1	Et	
21	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T1	OMe	
22	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T1	SMe	
23	Br	Br	Me	Me	H	2	T1	H	62-70
24	Br	Br	Me	cyclo-Pr	H	2	T1	H	146-154
25	Br	Br	Me	Me	H	2	T1	Me	55-64
26	Br	Br	Me	cyclo-Pr	H	2	T1	Me	150-154
27	Me	Cl	Me	Me	H	2	T1	H	135-140
28	Me	Cl	Me	Me	Me	2	T1	H	
29	Me	Cl	Me	Me	allyl	2	T1	H	
30	Me	Cl	Me	Me	propargyl	2	T1	H	
31	Me	Cl	Me	Me	benzyl	2	T1	H	
32	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Me	2	T1	H	
33	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T1	H	
34	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T1	H	
35	Me	Cl	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T1	H	
36	Me	Cl	Me	Me	C(=O)Me	2	T1	H	
37	Me	Cl	Me	Me	C(=O)Ph	2	T1	H	
38	Me	Cl	Me	Me	H	3	T1	H	
39	Me	Cl	Me	Et	H	2	T1	H	
40	Me	Cl	Me	cyclo-Pr	H	2	T1	H	
41	Me	Cl	Et	Me	H	2	T1	H	
42	Me	Cl	Et	Et	H	2	T1	H	
43	Me	Cl	Et	cyclo-Pr	H	2	T1	H	
44	Me	Cl	Me	Me	H	2	T1	Me	183-188
45	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T1	Me	
46	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T1	Me	
47	Me	Cl	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T1	Me	
48	Me	Cl	Me	Me	H	3	T1	Me	

Com- pound No.	X	Y	R ¹	R ²	R ³	n	T	R ⁴	mp (°C)
									or n _D (°C)
49	Me	Cl	Me	Et	H	2	T1	Me	
50	Me	Cl	Me	cyclo-Pr	H	2	T1	Me	
51	Me	Cl	Et	Me	H	2	T1	Me	
52	Me	Cl	Et	Et	H	2	T1	Me	
53	Me	Cl	Et	cyclo-Pr	H	2	T1	Me	
54	Me	Cl	Me	Me	H	2	T1	Et	
55	Me	Cl	Me	Me	H	2	T1	OMe	
56	Me	Cl	Me	Me	H	2	T1	SMe	
57	Me	Br	Me	Me	H	2	T1	H	153-166
58	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T1	H	
59	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T1	H	
60	Me	Br	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T1	H	
61	Me	Br	Me	Me	H	3	T1	H	
62	Me	Br	Me	Et	H	2	T1	H	
63	Me	Br	Me	cyclo-Pr	H	2	T1	H	151-156
64	Me	Br	Et	Me	H	2	T1	H	108-115
65	Me	Br	Et	Et	H	2	T1	H	
66	Me	Br	Et	cyclo-Pr	H	2	T1	H	
67	Me	Br	Me	Me	H	2	T1	Me	183-184
68	Me	Br	Me	Me	Me	2	T1	Me	
69	Me	Br	Me	Me	allyl	2	T1	Me	
70	Me	Br	Me	Me	propargyl	2	T1	Me	
71	Me	Br	Me	Me	benzyl	2	T1	Me	122-125
72	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Me	2	T1	Me	
73	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T1	Me	1.5475(24)
74	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T1	Me	1.5668(24)
75	Me	Br	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T1	Me	1.7445(24)
76	Me	Br	Me	Me	C(=O)Me	2	T1	Me	
77	Me	Br	Me	Me	C(=O)Ph	2	T1	Me	

45

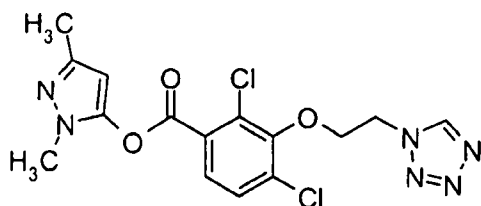
Com- pound No.	X	Y	R ¹	R ²	R ³	n	T	R ⁴	mp (°C)	
									or n _D (°C)	
78	Me	Br	Me	Me	H	3	T1	Me		
79	Me	Br	Me	Et	H	2	T1	Me		
80	Me	Br	Me	cyclo-Pr	H	2	T1	Me	1.5506(20)	
81	Me	Br	Et	Me	H	2	T1	Me	166-171	
82	Me	Br	Et	Et	H	2	T1	Me		
83	Me	Br	Et	cyclo-Pr	H	2	T1	Me		
84	Me	Br	Me	Me	H	2	T1	Et	136-144	
85	Me	Br	Me	Me	H	2	T1	OMe		
86	Me	Br	Me	Me	H	2	T1	SMe		
87	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T2	H		
88	Cl	Cl	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T2	H		
89	Cl	Cl	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T2	H		
90	Cl	Cl	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T2	H		
91	Cl	Cl	Me	Et	H	2	T2	H		
92	Cl	Cl	Me	cyclo-Pr	H	2	T2	H		
93	Cl	Cl	Et	Me	H	2	T2	H		
94	Cl	Cl	Et	Et	H	2	T2	H		
95	Cl	Cl	Et	cyclo-Pr	H	2	T2	H		
96	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T2	Me	1.5807(20)	
97	Cl	Cl	Me	cyclo-Pr	H	2	T2	Me	1.5852(20)	
98	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T2	Et		
99	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T2	OMe		
100	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T2	SMe		
101	Br	Br	Me	Me	H	2	T2	H	1.6034(24)	
102	Br	Br	Me	cyclo-Pr	H	2	T2	H	1.5986(24)	
103	Br	Br	Me	Me	H	2	T2	Me	1.5905(24)	
104	Br	Br	Me	cyclo-Pr	H	2	T2	Me	47-55	
105	Me	Cl	Me	Me	H	2	T2	H		
106	Me	Cl	Me	Me	Me	2	T2	H		

Com- pound No.	X	Y	R ¹	R ²	R ³	n	T	R ⁴	mp (°C)	
									or n _D (°C)	
107	Me	Cl	Me	Me	allyl	2	T2	H		
108	Me	Cl	Me	Me	propargyl	2	T2	H		
109	Me	Cl	Me	Me	benzyl	2	T2	H		
110	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Me	2	T2	H		
111	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T2	H		
112	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T2	H		
113	Me	Cl	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T2	H		
114	Me	Cl	Me	Me	C(=O)Me	2	T2	H		
115	Me	Cl	Me	Me	C(=O)Ph	2	T2	H		
116	Me	Cl	Me	Et	H	2	T2	H		
117	Me	Cl	Me	cyclo-Pr	H	2	T2	H		
118	Me	Cl	Et	Me	H	2	T2	H		
119	Me	Cl	Et	Et	H	2	T2	H		
120	Me	Cl	Et	cyclo-Pr	H	2	T2	H		
121	Me	Cl	Me	Me	H	2	T2	Me	1.5524(24)	
122	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T2	Me		
123	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T2	Me		
124	Me	Cl	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T2	Me		
125	Me	Cl	Me	Et	H	2	T2	Me		
126	Me	Cl	Me	cyclo-Pr	H	2	T2	Me		
127	Me	Cl	Et	Me	H	2	T2	Me		
128	Me	Cl	Et	Et	H	2	T2	Me		
129	Me	Cl	Et	cyclo-Pr	H	2	T2	Me		
130	Me	Cl	Me	Me	H	2	T2	Et		
131	Me	Cl	Me	Me	H	2	T2	OMe		
132	Me	Cl	Me	Me	H	2	T2	SMe		
133	Me	Br	Me	Me	H	2	T2	H		
134	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T2	H	124-142	
135	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T2	H		

49

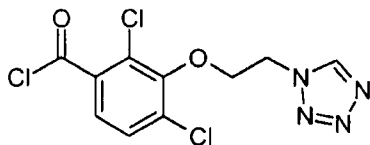
Com- pound No.	X	Y	R ¹	R ²	R ³	n	T	R ⁴	mp (°C)
									or n _D (°C)
136	Me	Br	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T2	H	
137	Me	Br	Me	Et	H	2	T2	H	
138	Me	Br	Me	cyclo-Pr	H	2	T2	H	1.5818(24)
139	Me	Br	Et	Me	H	2	T2	H	119-122
140	Me	Br	Et	Et	H	2	T2	H	
141	Me	Br	Et	cyclo-Pr	H	2	T2	H	
142	Me	Br	Me	Me	H	2	T2	Me	143-147
143	Me	Br	Me	Me	Me	2	T2	Me	
144	Me	Br	Me	Me	allyl	2	T2	Me	
145	Me	Br	Me	Me	propargyl	2	T2	Me	
146	Me	Br	Me	Me	benzyl	2	T2	Me	
147	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Me	2	T2	Me	
148	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T2	Me	
149	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T2	Me	
150	Me	Br	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T2	Me	
151	Me	Br	Me	Me	C(=O)Me	2	T2	Me	
152	Me	Br	Me	Me	C(=O)Ph	2	T2	Me	
153	Me	Br	Me	Et	H	2	T2	Me	
154	Me	Br	Me	cyclo-Pr	H	2	T2	Me	1.5772(24)
155	Me	Br	Et	Me	H	2	T2	Me	1.5705(24)
156	Me	Br	Et	Et	H	2	T2	Me	
157	Me	Br	Et	cyclo-Pr	H	2	T2	Me	
158	Me	Br	Me	Me	H	2	T2	Et	147-156
159	Me	Br	Me	Me	H	2	T2	OMe	
160	Me	Br	Me	Me	H	2	T2	SMe	
161	Me	Br	Me	cyclo-Pr	H	2	T2	Et	1.5602(24)

Reference Example 1



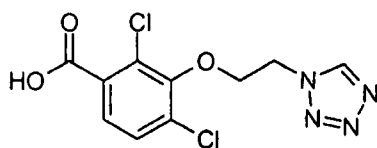
- 2,4-Dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethoxy]benzoyl chloride (0.60 g) was dissolved in tetrahydrofuran (5 ml), this solution was added dropwise to a tetrahydrofuran (5 ml) solution of 1,3-dimethyl-5-hydroxypyrazole (0.22 g) and triethylamine (0.23 g) at 5°C and the mixture was stirred at room temperature for 6 hours. After the reaction, the mixture was extracted with ethyl acetate (100 ml) and then washed with diluted hydrochloric acid and an aqueous sodium bicarbonate solution and dried over anhydrous magnesium sulfate. Ethyl acetate was distilled off to obtain the desired 5-{2,4-dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethoxy]-benzoyloxy}-1,3-dimethylpyrazole (0.65 g).
mp: 138-140°C.

Reference Example 2



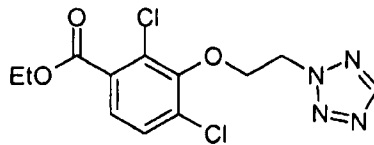
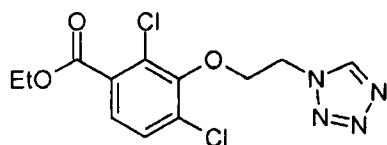
- 2,4-dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethoxy]benzoic acid (0.46 g) and thionyl chloride (0.36 g) were added in 1,2-dichloroethane (10 ml), two drops of DMF were added and the mixture was refluxed by heating for 3 hours. After cooling, the solvent was distilled off to obtain the desired 2,4-dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethoxy]benzoyl chloride (0.49 g).
mp: 69-73°C.

Reference Example 3



- To a methanol (15 ml) solution of ethyl 2,4-dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethoxy]benzoate (0.88 g) were added sodium hydroxide (0.16 g) and water (5 ml), and the mixture was stirred at room temperature for 7 hours. After the addition of water (20 ml) and concentration at reduced pressure, an aqueous sodium hydroxide solution was added and the mixture was washed with ethyl acetate (50 ml). The aqueous layer was acidified with hydrochloric acid and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with saturated brine and dried over anhydrous magnesium sulfate. Ethyl acetate was distilled off to obtain the desired 2,4-dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethoxy]-benzoic acid (0.69 g). mp: 145-146°C.

Reference Example 4



- 1H-tetrazol (0.45 g) and ethyl 3-(2-bromoethoxy)-2,4-dichlorobenzoate (2.00 g) were suspended in DMF (15 ml), potassium carbonate (1.21 g) and sodium iodide (0.04 g) were added thereto and the mixture was stirred at 80°C for 3 hours. After the reaction, cool water was added, extracted with ethyl acetate (100 ml) and dried over anhydrous magnesium sulfate. The residue obtained by distilling off ethyl acetate was purified with silica gel column chromatography (elution solvent; ethyl acetate : hexane = 1 : 1) to obtain the desired ethyl 2,4-dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethoxy]benzoate (0.88 g) and ethyl 2,4-dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-2-yl)ethoxy]benzoate (0.99 g).

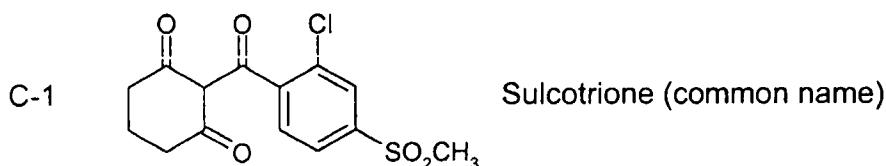
Ethyl 2,4-dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-yl)ethoxy]-benzoate; $n_D^{20} = 1.5535$.

Ethyl 2,4-dichloro-3-[2-(1H-tetrazol-2-yl)ethoxy]-benzoate; $n_D^{20} = 1.5483$.

<Biological Test Examples>

5

Comparative compound



Test Example 1

0

Test for herbicidal efficacy against field weeds (Pre-emergence soil spray treatment)

Preparation of formulation of the active compound

Carrier: DMF 5 parts by weight

Emulsifier: Benzyloxy polyglycol ether 1 part by weight

5

A suitable formulation of an active compound is obtained as an emulsifiable concentrate by mixing 1 part by weight of the active compound with the stated amounts of the carrier and emulsifier. A prescribed amount of the formulation is diluted with water.

10

In a green house, the seeds of field weeds (*Amaranthus lividus* and *Setaria viridis*) were inoculated by one species per pot on the surface layer in 16 cm² pots filled with field soil (sand loam) and covered with soil. Immediately after the inoculation, the prescribed and diluted solutions of the formulations of respective active compounds prepared according to the above preparation method, were sprayed to the soil.

15

After 2 weeks from the treatment, the herbicidal efficacy of respective active compounds was examined. The evaluation of the herbicidal efficacy was carried out by rating complete death as 100% and as 0% in case of no herbicidal efficacy. In case of showing herbicidal efficacy of 80% or more, such active compounds are evaluated to be practical as herbicides. As typical examples, the study results with

30

Compound Nos. 19 and 96 and those with Comparative compound C-1 are shown in Table 2 below.

Table 2: Pre-emergence soil spray treatment

Compound No.	Amount of drug (g ai/ha)	<i>Setaria viridis</i>	<i>Amaranthus lividus</i>
19	500	80	90
96	500	90	80
C-1	500	30	70

Note: ai = active ingredient

Test Example 2

Test for herbicidal efficacy against field weeds (After-emerge stalk and leave spray treatment)

In a green house, young plants (in 2- to 3-leafstages) of field weeds (*Setaria viridis*) were transplanted to 16 cm² pots filled with field soil (sand loam) and the prescribed and diluted solutions of the formulations of respective active compounds, prepared according to the Test Example 1 above were sprayed from the upside of the plants.

After 2 weeks from the treatment, the herbicidal efficacy of respective active compounds was examined. The evaluation of the herbicidal efficacy was carried out in the same manner as in Test Example 1 mentioned above. As typical examples, the study results with Compound Nos. 19 and 96 and Comparative compound C-1 are shown in Table 3 below.

Table 3: After-emergence stalk and leaf spray treatment

Compound No.	Amount of drug (g ai/ha)	<i>Setaria viridis</i>
19	500	90
96	500	90
C-1	500	40

52

Test Example 3

Test for selective herbicidal efficacy against field crops (Pre-emergence soil spray treatment)

5

In a green house, seeds of field crops [*Zea mays* (maize) and *Glycine max* (soy beans)] and field weeds (*Echinochloa crus-galli*, *Digitaria ciliaris*, *Amaranthus lividus* and *Chenopodium album*) were inoculated on the surface layer in 16 cm² pots filled with field soil (sand loam) and covered with soil. After one day, the prescribed and diluted solutions of the formulations of the active compound, prepared according to the Test Example 1 above were sprayed to the soil. After 2 weeks from the treatment, phytotoxicity to the crops and herbicidal efficacy of the active compound were examined. The evaluation of the herbicidal efficacy and crop phytotoxicity was carried out by rating complete death as 100% and as 0% in case of no herbicidal efficacy and no crop phytotoxicity. In case of showing herbicidal efficacy of 80% or more, such active compounds are evaluated to be practical as herbicides and in case of showing phytotoxicity of 20% or less, such active compounds are evaluated as being superior in safety as herbicides. As typical examples, the study results with Compound No. 12 are shown in Table 4 below.

10

Table 4: Pre-emerge soil spray treatment

Compound No.	Amount of drug (g ai/ha)	Maize	Soy beans
12	320	0	10

(continued)

<i>Echinochloa crus-galli</i>	<i>Digitaria ciliaris</i>	<i>Amaranthus lividus</i>	<i>Chenopodium album</i>
80	80	85	95

<Formulation Examples>

Formulation Example 1 (granules)

- 5 To a mixture of Compound No.14 (10 parts) of the present invention, bentonite (montmorillonite) (30 parts), talc (58 parts) and ligninsulfonate (2 parts) is added water (25 parts), and the mixture is well kneaded, made in granules of 10-40 mesh by an extrusion granulator, which are dried at 40-50°C to obtain granules.

0 Formulation Example 2 (granules)

- Clay mineral particles (95 parts) having particle size distribution of 0.2-2 mm are charged in a rotary mixer, Compound No.14 (5 parts) of the present invention was sprayed together with a liquid diluent under rotation, wetted uniformly and then dried
5 at 40-50°C to obtain granules.

Formulation Example 3 (emulsifiable concentrate)

- Compound No.103 (30 parts) of the present invention, xylene (55 parts),
!0 polyoxyethylene alkylphenyl ether (8 parts) and calcium alkylbenzene sulfonate (7 parts) were mixed by stirring to obtain emulsions.

Formulation Example 4 (wetable powder)

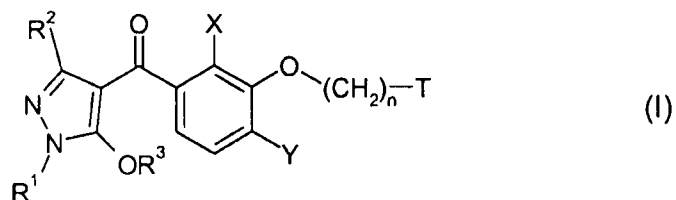
- !5 Compound No.154 (15 parts) of the present invention, a mixture of white carbon (hydrous amorphous silicon oxide fine powder) and powder clay (1 : 5) (80 parts), sodium alkylbenzene sulfonate (2 parts) and a polymer (3 parts) of sodium alkylnaphthalene sulfonate formalin polymer were mixed in powder form and made into to wettable powders.

Formulation Example 5 (water-dispersible granules)

Compound No.104 (20 parts) of the present invention, sodium ligninsulfonate (30 parts), bentonite (15 parts) and calcined diatomaceous earth powder (35 parts) are well mixed, water was added thereto and the mixture was extruded with a screen of 0.3 mm and dried to obtain water-dispersible granules.

CLAIMS

1. Benzoylpyrazoles represented by the formula (I):



5 wherein

R¹ represents alkyl;

R² represents alkyl or cycloalkyl;

R³ represents hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, aralkyl, alkylsulfonyl, optionally substituted phenylsulfonyl, acyl or acylalkyl;

10 X represents halogen or alkyl;

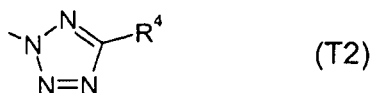
Y represents halogen;

n represents 2 or 3, and

T represents a group T1:



15 or a group T2:



wherein R⁴ represents hydrogen, alkyl, alkoxy or alkylthio.

20 2. The compound according to Claim 1, wherein

R¹ represents C₁₋₆ alkyl;

R² represents C₁₋₆ alkyl or C₃₋₇-cycloalkyl;

R³ represents hydrogen, C₁₋₆ alkyl, C₃₋₇ alkenyl, C₃₋₇ alkynyl, C₇₋₁₂ aralkyl, C₁₋₆ alkylsulfonyl, optionally C₁₋₆ alkyl-substituted phenylsulfonyl, C₁₋₆

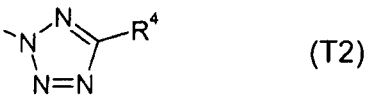
25 alkylcarbonyl, benzoyl or benzoyl-C₁₋₆ alkyl;

X represents halogen or C₁₋₆ alkyl;

Y represents halogen;
 n represents 2 or 3; and
 T represents a group T1:



5 or a group T2:

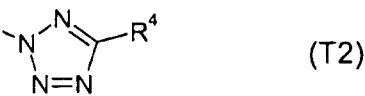


wherein R⁴ represents hydrogen, C₁₋₆ alkyl, C₁₋₆ alkoxy or C₁₋₆ alkylthio.

0 3. The compound according to Claim 1, wherein
 R¹ represents methyl or ethyl;
 R² represents methyl, ethyl or cyclopropyl;
 R³ represents hydrogen, methyl, allyl, propargyl, benzyl, methanesulfonyl,
 n-propanesulfonyl, optionally methyl-substituted phenylsulfonyl, acyl, benzoyl
 5 or phenacyl;
 X represents chlorine, bromine or methyl;
 Y represents chlorine or bromine;
 n represents 2 or 3; and
 T represents a group T1:



or a group T2:

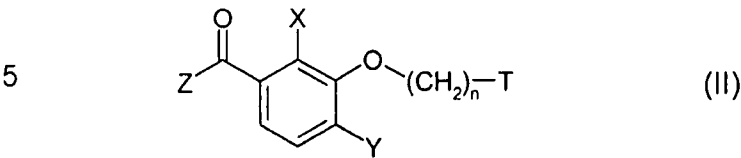


wherein R⁴ represents hydrogen, methyl, ethyl, methoxy or methylthio.

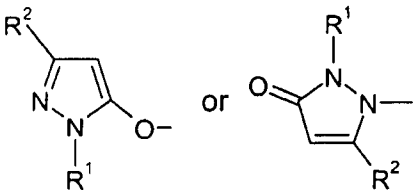
Sf

4. A herbicide comprising, as an effective ingredient, the compound according to any one of Claims 1 to 3.

5. The compound represented by the formula (II):



wherein X, Y, n and T have the same meaning as defined in any one of Claims 1 to 3, and Z represents a group:



0

wherein R¹ and R² have the same meaning as defined in any one of Claims 1 to 3.

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

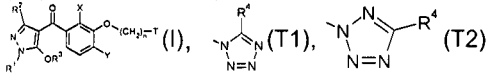
(19) Organización Mundial para la Propiedad Intelectual
Oficina Internacional

(43) Fecha de Publicación Internacional: 17 Abril 2008 (17.04.2008) (10) Número de publicación Internacional: **WO 2008/043456 A1**

PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: <i>C07D 403/12 (2006.01) A01N 43/713 (2006.01)</i> <i>A01N 43/56 (2006.01)</i> (21) Expediente Internacional: PCT/EP2007/008551 (22) Fecha de solicitud internacional: 2 Octubre 2007 (02.10.2007) (25) Idioma de solicitud: Inglés (26) Idioma de publicación: Inglés (30) Datos de prioridad: 2006-279533 13 Octubre 2006 (13.10.2006) JP (71) Solicitante (para todos los estados designados excepto US): BAYER CROPSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-Nobel-Strasse 50, 40789 Monheim (DE) (72) Inventor; y (75) Inventor/Solicitante (sólo para US) NARABU, Shinichi [JP/JP]; 13850, Ohashi-machi, Yuki-shi, Ibaraki 307-0001 (JP). YONETA, Yasushi [JP/JP]; 1-10-3, Dote, Kazo-shi, Saitama 347-0056 (JP). YANAGI, Akihiko [JP/JP]; 2-40-11, Higashijonan, Oyama-shi, Tochigi 323-0825 (JP). SHIRAKURA, Shinichi [JP/JP]; 2-6-3, Ekinigashi-dori, Oyama-shi, Tochigi 323-0022 (JP). UKAWA, Seiji [JP/JP]; 06 Nishijonan, Oyama City, Tochigi Pref (JP). ICHIHARA, Teruyuki [JP/JP]; 1-15-14, Ekiminami-cho, Oyama-shi, Tochigi 323-0822 (JP). NAKAMURA, Shin [JP/JP]; 4-4-8, Joto, Oyama-shi, Tochigi 323-0807 (JP).	HILLS, Martin [DE/DE]; Am Itzelgrund 5b, 65510 Idstein (DE). KEHNE, Heinz [DE/DE]; Iltisweg 7a, 65719 Hofheim (DE). DITTGEN, Jan [DE/DE]; Burgstrasse 26, 60316 Frankfurt a. M. (DE). FEUCHT, Dieter [DE/DE]; Am Burggraben 7A, 65760 Eschborn (DE). ROSINGER, Christopher [GB/DE]; Am Hochfeld 33, 65719 Hofheim (DE). (81) Estados designados (nacional): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW. (84) Estados designados (regional): patentes ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patentes euroasiáticas (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patentes europeas (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), patentes OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publicado: - con informe internacional de Búsqueda.
---	--

(54) Título: Benzoilpirazoles, su uso como herbicidas y compuestos intermedios



Benzoilpirazoles representados por la siguiente fórmula (I), y uso de los mismos como herbicidas. R¹ representa alquilo; R² representa alquilo o cicloalquilo; R³ representa hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, alquilsulfonilo, fenilsulfonilo opcionalmente sustituido, acilo o acilalquilo; X representa halógeno o alquilo; Y representa halógeno; n representa 2 ó 3, y T representa el anterior grupo T1 o T2, en el que R⁴ representa hidrógeno, alquilo, alcoxi o alquiltio.

Memoria descriptiva

Benzoilpirazoles, su uso como herbicidas y compuestos intermedios

5 Campo técnico

El presente invento se refiere a nuevos benzoilpirazoles, a su uso como herbicidas, a un procedimiento para su preparación y a sus nuevos compuestos intermedios.

10 Técnica de antecedentes

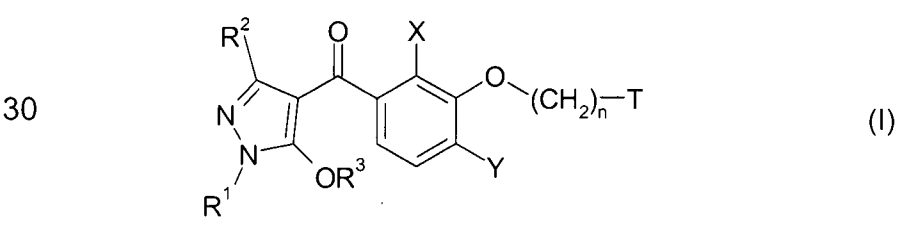
Ya se ha conocido que los compuestos de una cierta clase de benzoilpirazoles exhiben una cierta acción como herbicidas (véanse p.ej., las Publicaciones de Solicitudes de Patentes Internacionales PCT WO03/66607, WO01/10850 y
15 WO01/53275).

Descripción del invento

Sin embargo, los compuestos descritos en las anteriores publicaciones no son
20 satisfactorios desde los puntos de vista de su eficacia como herbicidas y/o de su seguridad.

Los autores del presente invento han estudiado intensamente la creación de nuevos compuestos que tengan una mayor eficacia como herbicidas y sean más seguros.
25 Como resultado de esto, los autores del presente invento han encontrado nuevos benzoilpirazoles representados por la fórmula expuesta seguidamente, que exhiban una superior actividad herbicida y seguridad frente a plantas cultivadas.

Benzoilpirazoles representados por la fórmula (I):

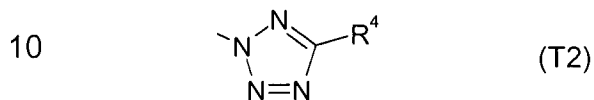


en la que
R¹ representa alquilo;

- R^2 representa alquilo o cicloalquilo;
 R^3 representa hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, alquilsulfonilo, fenilsulfonilo opcionalmente sustituido, acilo o acilalquilo;
 X representa halógeno o alquilo;
 5 Y representa halógeno;
 n representa 2 ó 3, y
 T representa un grupo T1:



o un grupo T2:

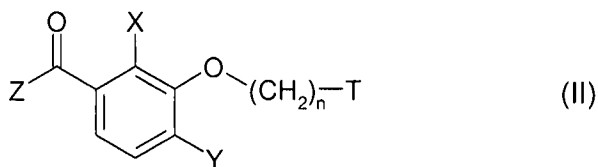


en los que R^4 representa hidrógeno, alquilo, alcoxi o alquiltio.

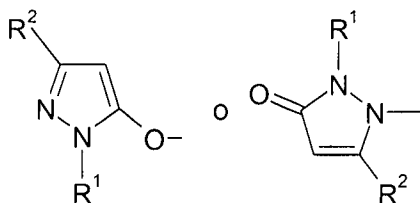
- Los compuestos de la anterior fórmula (I) del presente invento se pueden sintetizar, por ejemplo, por uno cualquiera de los procedimientos (a) o (b) de preparación que se exponen seguidamente.
 15

Procedimiento (a) de preparación: Compuestos de la fórmula (I) en la que R^3 representa hidrógeno:

- 20 Un procedimiento para transponer compuestos representados por la fórmula (II):



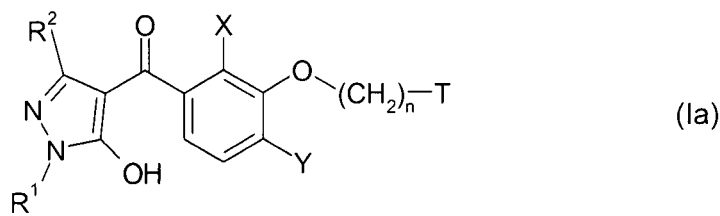
en la que X, Y, n y T son como arriba se han definido y Z representa un grupo:



en el que R^1 y R^2 son como arriba se han definido.

Procedimiento (b) de preparación: Compuestos de la fórmula (I) en la que R³ representa alquilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, alquilsulfonilo, fenilsulfonilo opcionalmente sustituido, acilo o acilalquilo:

5 Un procedimiento para hacer reaccionar compuestos representados por la fórmula (Ia):



en la que R¹, R², X, Y, n y T son como arriba se han definido, con compuestos representados por la fórmula (III):



10 en la que
R³ es como arriba se ha definido y
L representa halógeno.

Los benzoílpirazoles de la fórmula (I), proporcionados por el presente invento, tienen
15 una actividad herbicida más potente que la de los compuestos descritos en los anteriores documentos de la técnica anterior, al mismo tiempo que exhiben una eficacia extremadamente superior como herbicidas selectivos, sin tener sustancialmente ninguna fitotoxicidad para plantas cultivadas. Particularmente, los benzoílpirazoles de la fórmula (I) exhiben una eficacia extremadamente superior como
20 herbicidas para plantas leguminosas cultivadas en campos secos, tales como las de soja, y plantas poaceas cultivadas en campos secos, tales como las de trigo, cebada, avena y maíz.

Correspondientemente, los benzoílpirazoles de la fórmula (I) del presente invento son
25 particularmente útiles como herbicidas para campos secos.

Mejor modo de llevar a cabo el presente invento

En la presente memoria descriptiva, el término "halógeno" significa flúor, cloro, bromo
30 o yodo, y preferiblemente cloro y bromo.

El término "alquilo" puede referirse a los que tienen una cadena lineal o ramificada, y

significa por ejemplo alquilo de C_{1-6} . Específicamente, ejemplos de "alquilo" incluyen metilo, etilo, n- o iso-propilo, n-, iso-, sec- o terc-butilo, n-, iso-, neo- o terc-pentilo, n- o iso-hexilo y similares.

- 5 Ejemplos de "cicloalquilo" incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y similares.

Ejemplos de "alqueno" incluyen alilo, 1-metilalilo, 1,1-dimetilalilo, 2-butenilo, 2-pentenilo, 2-hexenilo, 2-heptenilo y similares.

10

Ejemplos de "alquino" incluyen etinilo, 2-propinilo, 1-metil-2-propinilo, 1,1-dimetil-2-propinilo, 2-butinilo, 2-pentinilo, 2-hexinilo, 2-heptinilo y similares.

- 15 El término "aralquilo" significa, por ejemplo, un grupo arilalquilo cuyo resto de alquilo tiene los significados anteriores, y el "arilo" significa, por ejemplo, fenilo, naftilo y similares y, específicamente, bencilo.

- 20 El término "alcoxi" significa, por ejemplo, un grupo alquil-O- cuyo resto de alquilo tiene los significados anteriores, y puede ser, por ejemplo, alcoxi de C_{1-6} . Específicamente, ejemplos de "alcoxi" incluyen metoxi, etoxi, n- o iso-propoxi, n-, iso-, sec- o terc-butoxi, n-pentiloxi, n-hexiloxi y similares.

- 25 El término "alquiltio" significa un grupo alquil-S- cuyo resto de alquilo tiene los significados anteriores, y puede ser, por ejemplo, alquil de C_{1-6} -tio. Específicamente, ejemplos de "alquiltio" incluyen metiltio, etiltio, n- o iso-propiltio, n-, iso-, sec- o terc-butiltio, n-pentiltio, n-hexiltio y similares.

- 30 El término "alquilsulfonilo" significa un grupo alquil-SO₂- cuyo resto de alquilo tiene los significados anteriores, y puede ser, por ejemplo, alquil de C_{1-6} -sulfonilo. Específicamente, ejemplos de "alquilsulfonilo" incluyen metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o iso-propilsulfonilo, n-, iso-, sec- o terc-butilsulfonilo, n-pentilsulfonilo, n-hexilsulfonilo y similares.

- 35 El "acilo" es un grupo acilo derivado de un ácido monocarboxílico saturado alifático, o de un ácido carboxílico con anillo hidrocarbilo alifático o aromático, y significa, por

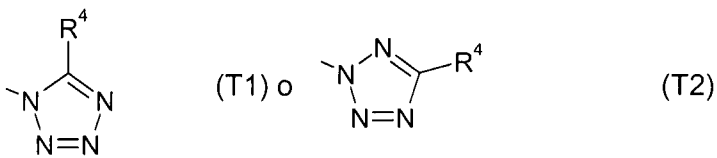
ejemplo, un grupo alquil de C₁₋₆-CO- cuyo resto de alquilo tiene los significados anteriores, o un grupo aril-CO- cuyo resto de arilo es como arriba se ha definido. Específicamente, ejemplos de "acilo" incluyen acetilo, propionilo, butirilo, isobutirilo, valerilo, isovalerilo, pivaloilo, n-pentilcarbonilo, n-hexilcarbonilo, benzoilo y similares.

5

El "acilalquilo" es un grupo acilalquilo cuyos restos de acilo y alquilo tienen los significados anteriores, y significa por ejemplo, un grupo benzoil-alquilo de C₁₋₆, y específicamente, incluye fenacilo y similares.

10 Un conjunto preferente de compuestos del invento incluye los de la fórmula (I), en la que

- R¹ representa alquilo de C₁₋₆;
- R² representa alquilo de C₁₋₆ o cicloalquilo de C₃₋₇;
- R³ representa hidrógeno, alquilo de C₁₋₆, alqueno de C₃₋₇, alquino de C₃₋₇, aralquilo de C₇₋₁₂, alquil de C₁₋₆-sulfonilo, fenilsulfonilo opcionalmente sustituido con alquilo de C₁₋₆, alquil de C₁₋₆-carbonilo, benzoilo o benzoil-alquilo de C₁₋₆;
- X representa halógeno o alquilo de C₁₋₆;
- Y representa halógeno;
- 20 n representa 2 ó 3; y
- T representa un grupo representado por



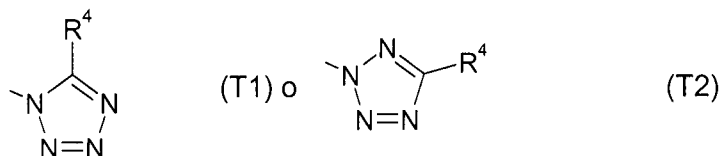
en los que R⁴ representa hidrógeno, alquilo de C₁₋₆, alcoxi de C₁₋₆ o alquil de C₁₋₆-tio.

25 Un conjunto más preferente de los compuestos del invento incluye los de la fórmula (I), en la que

- R¹ representa metilo o etilo;
- R² representa metilo, etilo o ciclopropilo;
- R³ representa hidrógeno, metilo, alilo, propargilo, bencilo, metanosulfonilo, n-propanosulfonilo, fenilsulfonilo opcionalmente sustituido con metilo, acetilo, benzoilo o fenacilo;
- 30 X representa cloro, bromo o metilo;
- Y representa cloro o bromo;

n representa 2 ó 3; y

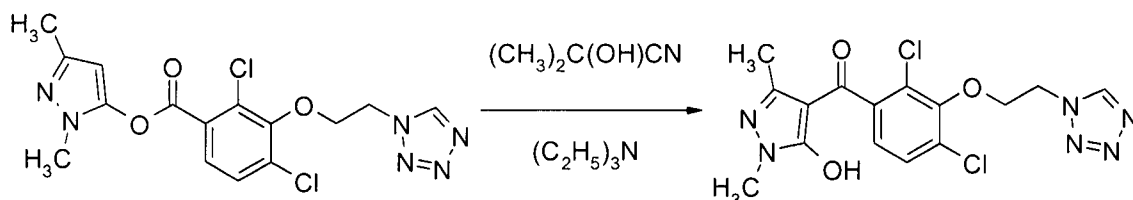
T representa un grupo representado por



5 en la que R^4 representa hidrógeno, metilo, etilo, metoxi o metiltio.

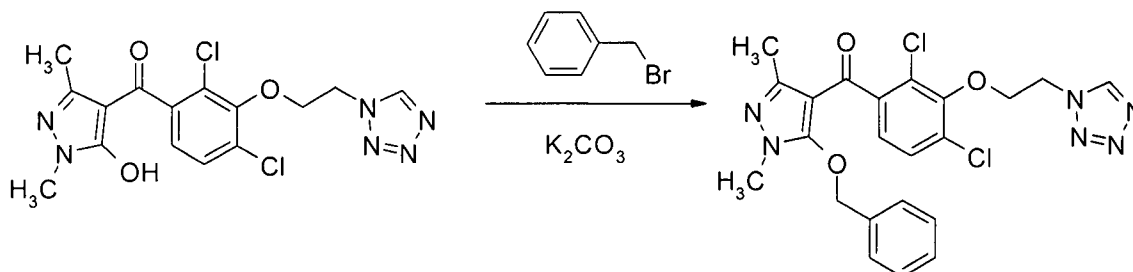
Cuando se usan, por ejemplo, 5-{2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etilo]benzoilo}o-1,3-dimetilpirazol, cianhidrina de acetona como cianuro, y trietilamina como base, el procedimiento (a) de preparación arriba mencionado es representado por el siguiente esquema de reacción:

10



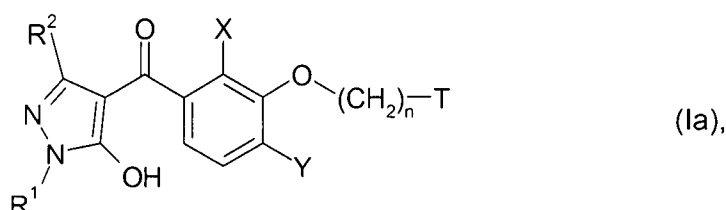
Cuando se usan, por ejemplo, 4-{2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etilo]benzoilo}-1,3-dimetil-5-hidroxipirazol, bromuro de bencilo y carbonato de potasio como agente de fijación de ácidos, el procedimiento (b) de preparación arriba mencionado es representado por el siguiente esquema de reacción:

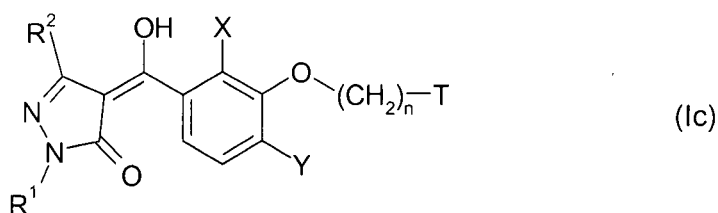
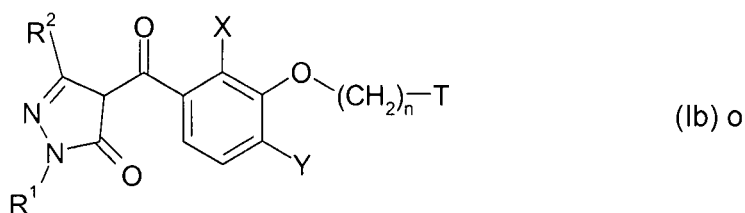
15



Los compuestos de la fórmula (I) del presente invento pueden existir como tautómeros cuando R^3 representa hidrógeno, como se muestra por las siguientes fórmulas (Ia), (Ib) y (Ic).

20

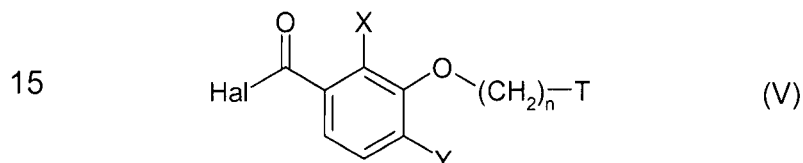




Los compuestos de la fórmula (II) usados como materiales de partida en el anterior
 5 procedimiento (a) de preparación son nuevos compuestos que no se han descrito en
 citas bibliográficas anteriores. Ellos se pueden preparar de acuerdo con los
 procedimientos descritos en, por ejemplo, la Publicación de Patente Japonesa KOKAI
 Nº 2-173 (en lo sucesivo a la "Publicación de Patente Japonesa KOKAI Nº" se hace
 referencia como "JP-A-"), en el documento WO93/18031 y similares. Concretamente,
 10 ellos se pueden preparar haciendo reaccionar compuestos representados por la
 fórmula (IV):



en la que Z es como arriba se ha definido, con compuestos representados por la
 fórmula (V):



en la que X, Y, n y T son como arriba se han definido y Hal representa halógeno,
 preferiblemente cloro o bromo, en la presencia de un apropiado agente de fijación de
 ácidos, por ejemplo, trietilamina, en el seno de un diluyente apropiado, por ejemplo,
 diclorometano.

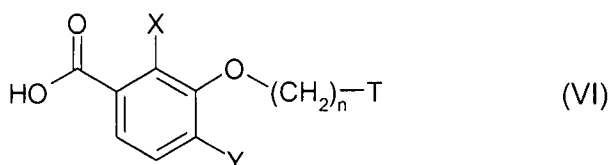
20

Los compuestos representados por la anterior fórmula (IV) son de por sí conocidos y
 se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en citas bibliográficas,
 por ejemplo, en los documentos JP-A-61-257974, JP-A-10-109976 y similares.

25 Una parte de los compuestos representados por la anterior fórmula (V) son nuevos

compuestos no descritos en citas bibliográficas anteriores y éstos se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en citas bibliográficas, por ejemplo, en los documentos JP-A-2-173, WO93/18031, WO03/66607 y similares. Concretamente, ellos se pueden preparar haciendo reaccionar compuestos representados por la

5 fórmula (VI):

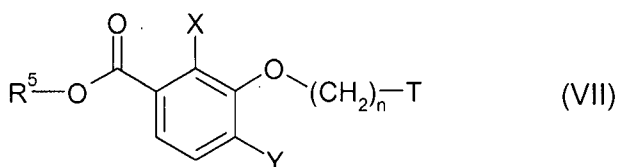


en la que X, Y, n y T son como arriba se han definido, con agentes de halogenación tales como, por ejemplo, oxiclورو de fósforo, oxibromuro de fósforo, tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo, fosgeno, dicloruro de oxalilo, cloruro de tionilo y bromuro de tionilo.

10

Una parte de los compuestos representados por la anterior fórmula (VI) son nuevos compuestos no descritos en citas bibliográficas anteriores y se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en citas bibliográficas, por ejemplo, en los

15 documentos JP-A-2-173, WO03/66607 y similares. Concretamente, ellos se pueden preparar hidrolizando compuestos representados por la fórmula (VII):

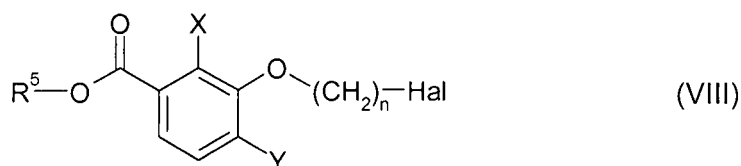


en la que X, Y, n y T son como arriba se han definido y R⁵ representa alquilo de C₁₋₄, preferiblemente metilo o etilo, en la presencia de una base apropiada, por ejemplo, hidróxido de sodio en el seno de un diluyente, por ejemplo, dioxano acuoso.

20

Una parte de los compuestos representados por la anterior fórmula (VII) son nuevos compuestos no descritos en citas bibliográficas anteriores y se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en citas bibliográficas, por ejemplo, los

25 documentos de Patente Alemana N° 10039723, WO03/66607 y similares. Concretamente, ellos se pueden preparar haciendo reaccionar compuestos representados por la fórmula (VIII):



en la que X, Y y n son como arriba se han definido y R⁵ representa alquilo de C₁₋₄, preferiblemente metilo o etilo, y Hal representa halógeno, preferiblemente cloro o bromo con los compuestos representados por la fórmula (IX)

5 T-H (IX)

en la que T es como arriba se ha definido, en la presencia de un apropiado agente de condensación, por ejemplo, carbonato de potasio en el seno de un apropiado diluyente, por ejemplo, N,N-dimetilformamida.

- 10 Los compuestos representados por la anterior fórmula (VIII) son de por sí conocidos y se pueden preparar con facilidad por los procedimientos descritos, por ejemplo, en los documentos JP-A-6-247891, JP-A-7-206808, de Patente Europea 369803 y similares.

- 15 Los compuestos representados por la anterior fórmula (IX) son de por sí conocidos y se pueden preparar con facilidad por los procedimientos descritos, por ejemplo, en la revista Journal of the American Chemical Society, Volumen 80, páginas 3908-3911 (1958), Journal of Organic Chemistry, Volumen 22, páginas 1142-1145 (1957), Journal of Organic Chemistry, Volumen 56, páginas 2395-2400 (1991), JP-A-9-309883 y similares.

20

Ejemplos representativos de los compuestos de la fórmula (II) usados como materiales de partida en el anterior procedimiento (a) de preparación incluyen los descritos seguidamente.

- 25 5-{2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etiloxi]-benzoíloxi}-1,3-dimetilpirazol,
 5-{2,4-dicloro-3-[2-(2H-tetrazol-2-il)etiloxi]-benzoíloxi}-1,3-dimetilpirazol,
 5-{2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etiloxi]-benzoíloxi}-1-metil-3-ciclopropilpirazol,
 5-{2-metil-3-[2-(5-metil-1H-tetrazol-1-il)-etiloxi]-4-bromobenzoíloxi}-1,3-dimetilpirazol,
 5-{2-metil-3-[2-(5-metil-2H-tetrazol-2-il)-etiloxi]-4-bromobenzoíloxi}-1,3-dimetilpirazol,
 30 5-{2-metil-3-[2-(5-metil-1H-tetrazol-1-il)-etiloxi]-4-clorobenzoíloxi}-1,3-dimetilpirazol,
 5-{2-metil-3-[2-(5-etil-1H-tetrazol-1-il)etiloxi]-4-bromobenzoíloxi}-1,3-dimetilpirazol,
 5-{2,4-dicloro-3-[2-(5-metiltio-1H-tetrazol-1-il)etiloxi]benzoíloxi}-1,3-dimetilpirazol,

- 5-{2-metil-3-[2-(5-metoxi-1H-tetrazol-1-il)-etiloxi]-4-bromobenzoíloxi}-1,3-dimetilpirazol,
5-{2-metil-3-[2-(2H-tetrazol-2-il)etiloxi]-4-bromobenzoíloxi}-1-metil-3-etilpirazol,
5-{2,4-dicloro-3-[3-(1H-tetrazol-1-il)propiloxi]-benzoíloxi}-1,3-dimetilpirazol,
1-{2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etiloxi]-benzoílo}-2,5-dimetil-1,2-dihidro-3H-pirazol-
5 3-ona, etc.

Ejemplos representativos de los compuestos de la fórmula (IV) usados como materiales de partida en la preparación de los compuestos de la anterior fórmula (II), incluyen los descritos seguidamente.

10

- 1,3-dimetil-5-hidroxipirazol,
1-metil-3-etil-5-hidroxipirazol,
1-metil-3-ciclopropil-5-hidroxipirazol,
1-etil-3-metil-5-hidroxipirazol,
15 1-etil-3-ciclopropil-5-hidroxipirazol, etc.

Ejemplos representativos de los compuestos de la fórmula (V) usados como materiales de partida en la preparación de los compuestos de la anterior fórmula (II), incluyen los descritos seguidamente.

20

- cloruro de 2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etiloxi]benzoílo,
cloruro de 2,4-dicloro-3-[2-(2H-tetrazol-2-il)etiloxi]benzoílo,
cloruro de 2-metil-3-[2-(5-metil-1H-tetrazol-1-il)etiloxi]-4-bromobenzoílo,
cloruro de 2-metil-3-[2-(5-metil-2H-tetrazol-2-il)etiloxi]-4-bromobenzoílo,
25 cloruro de 2-metil-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etiloxi]-4-clorobenzoílo,
cloruro de 2,4-dicloro-3-[2-(5-tiometil-1H-tetrazol-1-il)etiloxi]benzoílo,
cloruro de 2-metil-3-[2-(5-metoxi-1H-tetrazol-1-il)etiloxi]-4-bromobenzoílo,
cloruro de 2,4-dicloro-3-[3-(1H-tetrazol-1-il)propiloxi]benzoílo, etc.

- 30 Ejemplos representativos de los compuestos de la fórmula (VI) usados como materiales de partida en la preparación de los compuestos de la anterior fórmula (V), incluyen los descritos seguidamente.

- ácido 2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etiloxi]benzoico,
35 ácido 2,4-dicloro-3-[2-(2H-tetrazol-2-il)etiloxi]benzoico,

- ácido 2-metil-3-[2-(5-metil-1H-tetrazol-1-il)etiloxi]-4-bromobenzoico,
 ácido 2-metil-3-[2-(5-metil-2H-tetrazol-2-il)etiloxi]-4-bromobenzoico,
 ácido 2-metil-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etiloxi]-4-clorobenzoico,
 ácido 2,4-dicloro-3-[2-(5-tiometil-1H-tetrazol-1-il)-etiloxi]benzoico,
 5 ácido 2-metil-3-[2-(5-metoxi-1H-tetrazol-1-il)etiloxi]-4-bromobenzoico,
 ácido 2,4-dicloro-3-[3-(1H-tetrazol-1-il)propiloxi]benzoico, etc.

Ejemplos representativos de los compuestos de la fórmula (VII) usados como
 materiales de partida en la preparación de los compuestos de la anterior fórmula (VI),
 10 incluyen los descritos seguidamente.

- 2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etiloxi]-benzoato de etilo,
 2,4-dicloro-3-[2-(2H-tetrazol-2-il)etiloxi]-benzoato de etilo,
 2-metil-3-[2-(5-metil-1H-tetrazol-1-il)-etiloxi]-4-bromobenzoato de etilo,
 15 2-metil-3-[2-(5-metil-2H-tetrazol-2-il)-etiloxi]-4-bromobenzoato de etilo,
 2-metil-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etiloxi]-4-clorobenzoato de metilo,
 2,4-dicloro-3-[2-(5-tiometil-1H-tetrazol-1-il)etiloxi]benzoato de etilo,
 2-metil-3-[2-(5-metoxi-1H-tetrazol-1-il)-etiloxi]-4-bromobenzoato de etilo,
 2,4-dicloro-3-[3-(1H-tetrazol-1-il)-propiloxi]benzoato de etilo, etc.

20

Ejemplos representativos de los compuestos de la fórmula (VIII) usados como
 materiales de partida en la preparación de los compuestos de la anterior fórmula (VII),
 incluyen los descritos seguidamente.

- 25 2,4-dicloro-3-(2-bromoetoxi)benzoato de etilo,
 2-metil-3-(2-bromoetoxi)-4-bromobenzoato de etilo,
 2-metil-3-(2-bromoetoxi)-4-clorobenzoato de metilo,
 2,4-dicloro-3-(2-cloroetoxi)benzoato de etilo,
 2,4-dicloro-3-(2-yodoetoxi)benzoato de etilo,
 30 2,4-dicloro-3-(3-bromopropiloxi)benzoato de etilo, etc.

Ejemplos representativos de los compuestos de la fórmula (IX) usados como
 materiales de partida en la preparación de los compuestos de la anterior fórmula (VII),
 incluyen los descritos seguidamente.

35

- 1H-tetrazol,
5-metil-1H-tetrazol,
5-etil-1H-tetrazol,
5-metiltio-1H-tetrazol,
5 5-metoxi-1H-tetrazol, etc.

Los compuestos de la fórmula (Ia), que son materiales de partida en el anterior procedimiento (b) de preparación, constituyen una parte de los compuestos representados por la fórmula (I) del presente invento y se pueden preparar con
10 facilidad de acuerdo con el anterior procedimiento (a) de preparación.

Ejemplos representativos de los compuestos de la fórmula (Ia), usados como materiales de partida en el procedimiento (b) de preparación, incluyen los descritos seguidamente que están abarcados por la fórmula (I).

- 15 4-{2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etiloxi]-benzoíl}-1,3-dimetil-5-hidroxipirazol,
4-{2,4-dicloro-3-[2-(2H-tetrazol-2-il)etiloxi]-benzoíl}-1,3-dimetil-5-hidroxipirazol,
4-{2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etiloxi]-benzoíl}-1-metil-3-ciclopropil-5-hidroxipirazol,
4-{2-metil-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etiloxi]-4-bromobenzoíl}-1,3-dimetil-5-hidroxipirazol,
20 4-{2-metil-3-[2-(2H-tetrazol-2-il)etiloxi]-4-bromobenzoíl}-1,3-dimetil-5-hidroxipirazol,
4-{2-metil-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etiloxi]-4-clorobenzoíl}-1,3-dimetil-5-hidroxipirazol, etc.

Los compuestos de la fórmula (III), que son materiales de partida en el anterior procedimiento (b) de preparación, son alquilo halogenado, alquenilo halogenado, alquinilo halogenado, aralquilo halogenado, acilo halogenado, sulfonilo halogenado y un haluro de acilalquilo que son por sí mismos bien conocidos en el sector de la química orgánica, y se pueden citar como ejemplo los descritos seguidamente.

- yoduro de metilo,
30 bromuro de propargilo,
bromuro de bencilo,
cloruro de n-propano sulfonilo,
cloruro de 4-metilbenceno sulfonilo,
cloruro de acetilo,
35 bromuro de fenacilo, etc.

La reacción del anterior procedimiento (a) de preparación se puede llevar a cabo en el seno de un apropiado diluyente, y ejemplos de éste que se pueden usar durante la realización del procedimiento, incluyen hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos (que pueden estar opcionalmente clorados), por ejemplo, pentano, hexano, 5 ciclohexano, éter de petróleo, ligroína, tolueno, xileno, diclorometano, 1,2-dicloroetano, etc.;

éteres tales como, por ejemplo, dietil éter, metil etil éter, diisopropil éter, dibutil éter, 10 dioxano, dimetoxietano (DME), tetrahidrofurano (THF) y dietilen glicol dimetil éter (DGM);

cetonas tales como, por ejemplo, acetona, metil etil cetona (MEK), metil isopropil cetona y metil isobutil cetona (MIBK);

15

nitrilos tales como, por ejemplo, acetonitrilo y propionitrilo;

alcoholes tales como, por ejemplo, metanol, etanol e isopropanol;

ésteres tales como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de amilo;

20 amidas de ácidos tales como, por ejemplo, dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA), N-metilpirrolidona y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona;

sulfonas y sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido (DMSO) y sulfolano; y

bases tales como, por ejemplo, piridina.

25

El procedimiento (a) de preparación se puede llevar a cabo en la presencia de una base. Ejemplos de la base incluyen, entre las bases inorgánicas, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y metales alcalino térreos tales como, por ejemplo, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, carbonato de sodio y carbonato de 30 potasio; y

entre las bases orgánicas, aminas terciarias, dialquilaminoanilinas y piridinas tales como, por ejemplo, trietilamina, 1,1,4,4-tetrametiletilendiamina (TMEDA), N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, piridina, 4-dimetilaminopiridina (DMAP), 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO) y 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno (DBU).

35

El procedimiento (a) de preparación se puede llevar a cabo en la presencia de un cianuro. Ejemplos de los catalizadores incluyen cianuro de sodio, cianuro de potasio, cianhidrina de acetona, cianuro de hidrógeno y similares.

- 5 Cuando el anterior procedimiento (a) de preparación se lleva a cabo en la presencia de un cianuro, también se puede llevar a cabo por un método que usa catalizadores de transferencia de fases. Ejemplos de un diluyente, que se puede usar durante la preparación, incluyen hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos (que opcionalmente pueden estar clorados), por ejemplo, pentano, hexano, ciclohexano, éter de petróleo, ligroína, tolueno, xileno, diclorometano y similares;

- 10 éteres tales como, por ejemplo, dietil éter, metil etil éter, diisopropil éter, dibutil éter, dioxano, dimetoxietano (DME), tetrahidrofurano (THF) y dietilen glicol dimetil éter (DGM);
- 15 nitrilos tales como, por ejemplo, acetonitrilo y propionitrilo.

- Ejemplos de los catalizadores de transferencia de fases incluyen éteres corona tales como, por ejemplo, dibenzo-18-corona-6, dicitclohexil-18-corona-6, 18-corona-6 y 15-corona-5.

- 20 El procedimiento (a) de preparación se puede llevar a cabo dentro de un intervalo sustancialmente amplio de temperaturas.

- 25 En general, el apropiado intervalo de temperaturas está situado entre alrededor de 5°C y alrededor de 200°C y preferiblemente entre alrededor de 25°C y alrededor de 130°C. Además, la reacción se realiza deseablemente bajo presión normal, pero también se puede realizar bajo presión elevada o presión reducida.

- 30 Al llevar a cabo el procedimiento (a) de preparación, se hacen reaccionar de 0,5 a 2 moles de carbonato de potasio por cada mol del compuesto de la fórmula (II) en un diluyente, por ejemplo, dioxano, para dar el compuesto buscado de la fórmula (I).

- 35 Cuando el procedimiento (a) de preparación se lleva a cabo en la presencia de un cianuro, se puede llevar a cabo dentro de un sustancialmente amplio intervalo de

temperaturas.

En general, el apropiado intervalo de temperaturas está situado entre alrededor de -10°C y alrededor de 80°C y preferiblemente entre alrededor de 5°C y alrededor de 40°C . Además, la reacción se realiza deseablemente bajo una presión normal, pero también se puede realizar bajo una presión elevada o una presión reducida.

Al llevar a cabo el procedimiento (a) de preparación en la presencia de un cianuro, se hacen reaccionar de 1 a 4 moles de trietilamina por cada mol del compuesto de la fórmula (II) en la presencia de 0,01 a 0,5 moles de cianhidrina de acetona en el seno de un diluyente, por ejemplo, acetonitrilo, para dar el compuesto buscado de la fórmula (I).

Al llevar a cabo el procedimiento (a) de preparación, los compuestos de la fórmula (I) se pueden obtener comenzando a partir de los compuestos de la fórmula (VI) y llevando a cabo de manera continua una reacción en un solo recipiente, sin aislar los compuestos de la fórmula (V) ni los de la fórmula (II).

La reacción del anterior procedimiento (b) de preparación se puede llevar a cabo en el seno de un apropiado diluyente y ejemplos de éste, que se pueden usar durante el procedimiento, incluyen

agua;

hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos (que opcionalmente pueden estar clorados), por ejemplo, pentano, hexano, ciclohexano, éter de petróleo, ligroína, benceno, tolueno, xileno,

diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, diclorobenceno y similares;

éteres tales como, por ejemplo, dietil éter, metil etil éter, diisopropil éter, dibutil éter, dioxano, dimetoxietano (DME), tetrahidrofurano (THF) y dietilen glicol dimetil éter (DGM);

35

cetonas tales como, por ejemplo, acetona, metil etil cetona (MEK), metil isopropil cetona y metil isobutil cetona (MIBK);

nitrilos tales como, por ejemplo, acetonitrilo, propionitrilo y acrilonitrilo;

5

ésteres tales como, por ejemplo, acetato de etilo y acetato de amilo;

amidas de ácidos tales como, por ejemplo, dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA), N-metilpirrolidona y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, hexametil triamida de ácido fosfórico (HMPA);

10

sulfonas y sulfóxidos tales como, por ejemplo, dimetilsulfóxido (DMSO) y sulfolano; y

bases tales como, por ejemplo, piridina.

15

El procedimiento (b) de preparación se puede llevar a cabo en la presencia de agentes de fijación de ácidos. Los agentes de fijación de ácidos incluyen, entre las bases inorgánicas, hidruros, hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y metales alcalino térreos tales como, por ejemplo,

20

hidruro de sodio, hidruro de litio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio; y

25

entre las bases orgánicas, alcoholatos, aminas terciarias, dialquilaminoanilinas y piridinas tales como, por ejemplo, trietilamina, 1,1,4,4-tetrametiletilendiamina (TMEDA), N,N-dimetilanilina, N,N-di-etilanilina, piridina, 4-dimetilaminopiridina (DMAP), 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO) y 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno (DBU).

30

El procedimiento (b) de preparación se puede llevar a cabo también por un procedimiento que usa catalizadores de transferencia de fases. Ejemplos de un diluyente que se puede usar durante la preparación, incluyen

agua;

35

hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos (que opcionalmente pueden estar clorados), por ejemplo, pentano, hexano, ciclohexano, éter de petróleo, ligroína, benceno, tolueno, xileno,

5 diclorometano, clorobenceno, diclorobenceno y similares;

éteres tales como, por ejemplo, dietil éter, metil etil éter, diisopropil éter, dibutil éter, dioxano, dimetoxietano (DME), tetrahidrofurano (THF) y dietilen glicol dimetil éter (DGM);

10

nitrilos tales como, por ejemplo, acetonitrilo, propionitrilo y acrilonitrilo; y similares.

Ejemplos de los catalizadores de transferencia de fases incluyen iones cuaternarios tales como, por ejemplo,

15

bromuro de tetrametilamonio,
bromuro de tetrapropilamonio,
bromuro de tetrabutilamonio,
bisulfato de tetrabutilamonio,

20

yoduro de tetrabutilamonio,
cloruro de trioctilmetilamonio,
bromuro de benciltrietilamonio,
bromuro de butilpiridinio,
bromuro de heptilpiridinio y

25

cloruro de benciltrietilamonio;

éteres corona tales como, por ejemplo, dibenzo-18-corona-6, dicitclohexil-18-corona-6 y 18-corona-6;

30

criptandos tales como, por ejemplo, [2.2.2]-criptato, [2.1.1]-criptato, [2.2.1]-criptato, [2.2.B]-criptato, [2O2O2S]-criptato y [3.2.2]-criptato.

El procedimiento (b) de preparación se puede llevar a cabo dentro de un intervalo sustancialmente amplio de temperaturas.

35

En general, el apropiado intervalo de temperaturas está situado entre alrededor de -20°C y alrededor de 140°C y preferiblemente entre alrededor de 0°C y alrededor de 100°C. Además, la reacción se realiza deseablemente bajo una presión normal, pero también se puede realizar bajo una presión elevada o una presión reducida.

5

Al llevar a cabo el procedimiento (b) de preparación, se hacen reaccionar de 1 mol a 5 moles del compuesto de la fórmula (III) por cada mol del compuesto de la fórmula (Ia) en la presencia de carbonato de potasio en el seno de un diluyente, por ejemplo, DMF, para dar el compuesto buscado.

10

Los compuestos activos de la fórmula (I) de acuerdo con el presente invento exhiben una superior actividad herbicida para diversas malezas como se muestra en los Ejemplos de Ensayo Biológicos que se van a describir posteriormente, y se pueden usar como herbicidas. En la presente memoria descriptiva, el concepto de malezas significa, en su sentido más amplio, todas las plantas que crecen en lugares donde ellas son indeseadas. Los compuestos del presente invento actúan como herbicidas selectivos dependiendo de la concentración de aplicación. Los compuestos activos de acuerdo con el presente invento se pueden usar, por ejemplo, entre las siguientes malezas y plantas cultivadas.

15

20

Entre el género de las malezas dicotiledóneas: *Sinapis*, *Capsella*, *Leipidium*, *Galium*, *Stellaria*, *Chenopodium*, *Kochia*, *Urtica*, *Senecio*, *Amaranthus*, *Portulaca*, *Xanthium*, *Ipomoea*, *Polygonum*, *Ambrosia*, *Cirsium*, *Sonchus*, *Solanum*, *Rorippa*, *Lamium*, *Veronica*, *Datura*, *Viola*, *Galeopsis*, *Papaver*, *Centaurea*, *Galinsoga*, *Rotala*, *Lindernia*, *Sesbania*, *Trifolium*, *Abutilon*, *Lamium*, *Matricaria*, *Artemisia*, *Sesbania*, *Pharbitis*, *Amaranthus*, y similares.

25

30

Entre el género de las plantas cultivadas dicotiledóneas: *Gossypium*, *Glycine*, *Beta*, *Daucus*, *Phaseolus*, *Pisum*, *Solanum*, *Linum*, *Ipomoea*, *Vicia*, *Nicotiana*, *Lycopersicon*, *Arachis*, *Brassica*, *Lactuca*, *Cucumis*, *Cucurbita*, y similares.

35

Entre el género de las malezas monocotiledóneas: *Echinochloa*, *Setaria*, *Panicum*, *Digitaria*, *Phleum*, *Poa*, *Festuca*, *Eleusine*, *Lolium*, *Bromus*, *Avena*, *Cyperus*, *Sorghum*, *Agropyron*, *Monochoria*, *Fimbristylis*, *Sagittaria*, *Eleocharis*, *Scirpus*, *Paspalum*, *Ischaemum*, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Cynodon*, *Commelina*, *Brachiaria*, *Leptochloa*, y

ff

similares.

Entre el género de las plantas cultivadas monocotiledóneas: *Oryza*, *Zea*, *Triticum*,
Hordeum, *Avena*, *Secale*, *Sorghum*, *Panicum*, *Saccharum*, *Ananas*, *Asparagus*, *Allium*,
5 y similares.

Sin embargo, el uso de los compuestos activos de la fórmula (I) del presente invento
no está limitado a las anteriores especies de malezas, sino que se puede aplicar
similarmenete también a otras especies de malezas.

10

El uso de los compuestos activos del presente invento no está limitado a las anteriores
plantas sino que se puede aplicar similarmente también a otras plantas. Además, los
compuestos activos del presente invento pueden reprimir malezas de una manera no
selectiva y se pueden usar, por ejemplo, en zonas industriales, tales como factorías,
15 vías de ferrocarril, carreteras, plantaciones, zonas sin plantar y similares, dependiendo
de la concentración de aplicación. Similarmente, los compuestos se pueden usar
también para reprimir malezas en cultivos de plantas perennes tales como, por
ejemplo, plantaciones de bosques, plantaciones de árboles decorativos, cultivos de
hortalizas, viñedos, arboledas de frutas cítricas, huertos de plantas con nuez y hueso,
20 plantaciones de bananos, plantaciones de café, plantaciones de té, plantaciones de
caucho, plantaciones de palma oleaginosa, plantaciones de cacao, plantaciones de
frutas maduras, y campos de lúpulo. Los compuestos del presente invento se pueden
aplicar también para reprimir selectivamente malezas en cultivos de plantas anuales.

25

Los compuestos activos del presente invento se pueden convertir en las formulaciones
habituales para un uso real. Ejemplos de las formas de formulación incluyen
soluciones, polvos humectables, emulsiones, suspensiones, polvos finos, granulados
dispersables en agua, tabletas, granulados, concentrados emulsionables suspendidos,
microcápsulas en una sustancia polimérica, etc.

30

Estas formulaciones se pueden producir por métodos de por sí conocidos. Por ejemplo,
ellas se pueden preparar mezclando los compuestos activos con agentes
extendedores, concretamente, diluyentes o vehículos o soportes líquidos y sólidos y,
opcionalmente, con agentes tensioactivos, concretamente, emulsionantes y/o
35 dispersantes y/o agentes formadores de espuma.

Ejemplos de los diluyentes o vehículos líquidos incluyen hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, xileno, tolueno, alquilnaftalenos y similares), hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados (por ejemplo, clorobencenos, cloruros de etileno, cloruro de metileno y similares), hidrocarburos alifáticos [por ejemplo, ciclohexano y similares, parafinas (fracciones de aceites minerales y similares)], alcoholes (por ejemplo, butanol, glicol y similares), y éteres y ésteres de los mismos, cetonas (por ejemplo, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ciclohexanona y similares), disolventes fuertemente polares (por ejemplo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido y similares), agua, etc. En el caso de que se use agua como extendedor, por ejemplo, se pueden usar disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

Ejemplos de los diluyentes sólidos pueden incluir minerales naturales triturados (por ejemplo, caolines, arcillas, talco, greda, cuarzo, attapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas) y minerales sintéticos triturados (por ejemplo, ácido silícico altamente disperso, alúmina y un silicato).

Ejemplos de los soportes sólidos para granulados pueden incluir rocas machacadas y fraccionadas (por ejemplo, calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita y dolomita), granulados sintéticos de polvos inorgánicos u orgánicos, y materiales orgánicos (por ejemplo, polvo de aserrín, cáscaras de nuez de coco, mazorcas de maíz, tallos de tabaco).

Como ejemplos de los emulsionantes y/o agentes formadores de espuma se pueden mencionar, por ejemplo, emulsionantes no iónicos y aniónicos [por ejemplo, poli(oxietilen) ésteres de ácidos grasos, poli(oxietilen) (ácido graso) alcohol éteres (por ejemplo, alquilaril poliglicol éteres, alquil-sulfonatos, alquil-sulfatos y aril-sulfonatos)] y productos de hidrólisis de albúminas.

Los dispersantes incluyen, por ejemplo, un líquido residual del procedimiento al sulfito de obtención de lignina y metil celulosa.

Se pueden usar también agentes aglutinantes en las formulaciones (polvos, granulados y concentrados emulsionables). Ejemplos de los agentes aglutinantes

pueden incluir carboximetil celulosa, polímeros naturales o sintéticos (por ejemplo, goma arábica, un poli(alcohol vinílico) y un poli(acetato de vinilo)),.

5 Se pueden usar también colorantes. Ejemplos de los colorantes pueden incluir pigmentos inorgánicos (por ejemplo, óxidos de hierro, óxido de titanio y azul de Prusia), colorantes orgánicos tales como colorantes de alizarina, colorantes azoicos o colorantes de metal - ftalocianinas y, además, nutrientes trazas (oligoelementos), tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno o zinc.

10 Las formulaciones pueden contener los compuestos activos de la fórmula (I) en un intervalo de generalmente 0,1 a 95 % en peso y de preferiblemente 0,5 a 90 % en peso.

15 Además, los compuestos activos de la fórmula (I) del presente invento se pueden usar para reprimir malezas, tal como están o en sus formas de formulación. Los compuestos activos de la fórmula (I) del presente invento se pueden usar también en combinación con conocidos herbicidas. Una composición herbicida mixta con conocidos herbicidas se puede preparar previamente como una forma de formulación final, o se puede preparar mezclando en un depósito en el momento de realizarse la
20 aplicación.

Por ejemplo, los siguientes herbicidas, mostrados en sus nombres comunes, se pueden ilustrar como ejemplos específicos de herbicidas que se pueden usar en combinación con los compuestos activos de la fórmula (I) del presente invento.

25 Herbicidas del tipo de sulfonilureas: por ejemplo, clorosulfurón, sulfometurón metilo, clorimurón etilo, triasulfurón, amidosulfurón, oxasulfurón, tribenurón etilo, prosulfurón, etametsulfurón metilo, triflusulfurón metilo, tifensulfurón metilo, flazasulfurón, rimsulfurón, nicosulfurón, flupirsulfurón, bensulfurón metilo, pirazosulfurón etilo,
30 foramsulfurón, sulfosulfurón, cinosulfurón, azimsulfurón, metsulfurón metilo, halosulfurón metilo, etoxisulfurón, ciclosulfamurón y yodosulfurón;

herbicidas del tipo de carbamatos: por ejemplo, fenmedifam, cloroprofam, asulam, bentiocarb, molinato, esprocarb, piributicarb, dimepiperato y swep;

35

herbicidas del tipo de cloroacetanilidas: por ejemplo, propacloro, metazacloro, alacloro, acetocloro, metolacloro, butacloro, pretilacloro y tenilcloro;

- 5 herbicidas del tipo de difeniléteres: por ejemplo, acifluorfen, oxifluorfen, lactofen, fomesafen, aclonifen, clometoxinilo, bifenox y CNP;

herbicidas del tipo de triazinas: por ejemplo, simazina, atrazina, propazina, cianazina, ametrina, simetrina, dimetametrina y prometrina;

- 10 herbicidas del tipo de fenoxi ácidos y ácidos benzoicos: por ejemplo, 2,3,6-TBA, dicamba, quinclorac, quinmerac, clopiralida, picloram, triclopir, fluroxipir, fenoxaprop, diclofop metilo, fluazifop butilo, haloxifop metilo, quizalofop etilo, cihalofop butilo, 2,4-PA, MCP, MCPB y fenotiol;

- 15 herbicidas del tipo de amidas de ácidos y ureas: por ejemplo, isoxaben, diflufenican, daiurón, linurón, fluometurón, difenoxurón, metildimron, isoproturón, isourón, tebutiurón, metabenzotiazurón, propanil, mefenacet, clomeprop, naproanilida, bromobutida, daimurón, cumilurón, etobenzanida y oxadiclefom;

- 20 herbicidas del tipo de compuestos orgánicos de fósforo: por ejemplo, glifosato, bialafos, glufosinato, amiprofos metilo, anilofos, bensulida, piperofos y butamifos;

herbicidas del tipo de dinitroanilinas: por ejemplo, trifluralina y prodiamina;

- 25 herbicidas del tipo de compuestos fenólicos: por ejemplo, bromoxinilo, ioxinilo y dinoseb;

herbicidas del tipo de ciclohexanodionas: por ejemplo, aloxidim, setoxidim, cloproxidim, cletodim, cicloxidim y tralcoxidim;

- 30 herbicidas del tipo de imidazolinonas: por ejemplo, imazametabenz, imazapir, imazametapir, imazetapir, imazamox y imazaquin;

herbicidas del tipo de bipyridio: por ejemplo, paraquat y diquat;

herbicidas del tipo de carbamoiltetrazolinonas: por ejemplo, fentrazamida;

herbicidas del tipo de nitrilos: por ejemplo, diclobenil; y

- 5 otros herbicidas: por ejemplo, bentazona, tridifano, indanofan, amitrol, carfentrazona etilo, sulfentrazona, fenclorazol etilo, isoxaflutol, clomazona, hidrazida de ácido maleico, piridato, cloridazona, norflurazona, piritiobac, bromacilo, terbacilo, metribuzina, oxaziclomefona, cinmetilina, flumiclorac pentilo, flumioxadina, flutiacet metilo, azafenidina, benfuresato, oxadiazona, oxadiargilo, pentoxazona, cafenstrol,
- 10 piriminobac, bispiribac sodio, piribenzoxima, piriftalida, piraflufen etilo, benzobiciclon, ditiopir, dalapon, y clortiamida.

- Los compuestos activos arriba enumerados son herbicidas conocidos descritos en el "Pesticide Manual [Manual de los plaguicidas]" 2000, publicado por el The British Crop
- 15 Protect Council.

- Además, los compuestos activos de la fórmula (I) del presente invento se pueden también mezclar con antidotos para reducir la fitotoxicidad y pueden proporcionar un más amplio espectro de represión de malezas mediante la mezcladura; de esta
- 20 manera, puede ser ampliada su aplicación como herbicidas selectivos.

Como ejemplos de los antidotos, se pueden mencionar los siguientes compuestos mostrados en sus nombres comunes o códigos de desarrollo;

- 25 AD-67, BAS-145138, benoxacor, cloquintocet-metilo, ciometrinil, 2,4-D, DKA-24, diclormid, dimron, fenclorim, fenclorazol-etilo, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifen-etilo), mefenpir-dietilo), MG-191, anhídrido naftálico, oxabetrinilo, PPG-1292, R-29148 etc.

- 30 Los anteriores antidotos se describen también en el "Pesticide Manual" 2000, publicado por el The British Crop Protect Council.

- Además, las composiciones herbicidas mixtas que comprenden los compuestos activos de la fórmula (I) del presente invento y los anteriores herbicidas se pueden
- 35 adicionalmente mezclar con los anteriores antidotos para reducir la fitotoxicidad y

proporcionar un más amplio espectro de represión de malezas mediante la mezcla; de esta manera, puede ser ampliada su aplicación como herbicidas selectivos.

- 5 Sorprendentemente, algunas de las composiciones herbicidas mixtas de los compuestos de acuerdo con el presente invento con herbicidas y/o antídotos conocidos, muestran efectos sinérgicos.

10 En el caso de que se usen los compuestos activos de la fórmula (I) del presente invento, ellos se pueden usar directamente como tales o usar en forma de formulaciones tales como soluciones formuladas para proyectar, concentrados emulsionables, tabletas, suspensiones, polvos, granulados, o usar en las formas de uso preparadas para dilución ulterior. Los compuestos activos del presente invento se pueden aplicar, por ejemplo, por riego, proyección, atomización, esparcimiento de
15 granulados, etc.

Los compuestos activos de la fórmula (I) del presente invento se pueden usar en cualquier etapa antes y después de la germinación de las plantas. Además, ellos se pueden también dentro del suelo antes de segar.

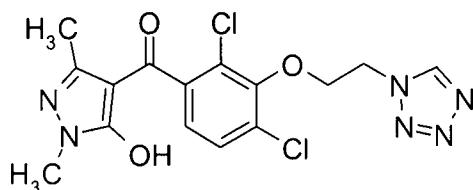
20

La cantidad aplicada de los compuestos activos de la fórmula (I) puede variar y fundamentalmente difiere dependiendo de la naturaleza del deseado efecto. En el caso de que se usen los compuestos activos como herbicidas, ejemplos de la cantidad aplicada, en términos de los compuestos activos, pueden estar en el intervalo de
25 alrededor de 0,005 a alrededor de 4 kg por hectárea, y preferiblemente de alrededor de 0,01 a alrededor de 2 kg por hectárea.

La preparación y la aplicación de los compuestos del presente invento se describirán más específicamente por medio de los siguientes Ejemplos, pero el presente invento
30 no deberá estar restringido a ellos de ninguna de las maneras.

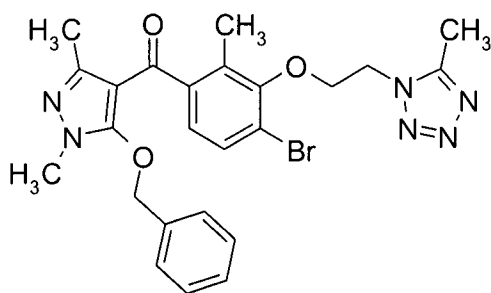
<Ejemplos de Compuestos>

Ejemplo de Síntesis 1



- 5 El 5-{2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etilo]benzoil}oxy-1,3-dimetilpirazol (0,65 g) se disolvió en acetonitrilo (10 ml), se añadieron a esto trietilamina (0,33 g) y la cianhidrina de acetona (40 mg) y la mezcla se agitó a la temperatura ambiente durante 12 horas. El disolvente se separó por destilación, se acidificó mediante la adición de ácido clorhídrico diluido y se extrajo con acetato de etilo (150 ml). La capa orgánica se lavó
- 10 con salmuera saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. El acetato de etilo se separó por destilación para obtener el 4-{2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etoxi]benzoil}oxy-1,3-dimetil-5-hidroxipirazol buscado (0,59 g).
p.f.: 63-68°C.

15 Ejemplo de Síntesis 2

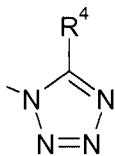


- El 4-{2-metil-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etilo]4-bromobenzoil}oxy-1,3-dimetil-5-hidroxipirazol (0,40 g) y carbonato de potasio (0,15 g) se suspendieron en DMF (3 ml), se añadió a esto bromuro de bencilo (0,17 g) y la mezcla se agitó a la temperatura ambiente
- 20 durante 5 horas. Después de la reacción, se añadió agua fría, la mezcla se extrajo con acetato de etilo (100 ml) y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. El residuo, obtenido separando por destilación el acetato de etilo, se purificó por cromatografía en columna con gel de sílice (disolvente para elución; mezcla de acetato de etilo y hexano = 1 : 1) para obtener el deseado 5-{2-metil-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etilo]4-bromo-
- 25 benzoil}oxy-1,3-dimetil-5-benciloxi-pirazol (0,37 g).
p.f.: 122-125°C.

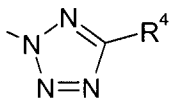
Los compuestos, obtenidos trabajando de acuerdo con los procedimientos de preparaci3n de los compuestos del presente invento ilustrados en los anteriores Ejemplos de S3ntesis 1 y 2, se muestran en la siguiente Tabla 1 junto con los compuestos sintetizados en los Ejemplos de S3ntesis 1 y 2.

5

En la Tabla 1, T1 representa un grupo:

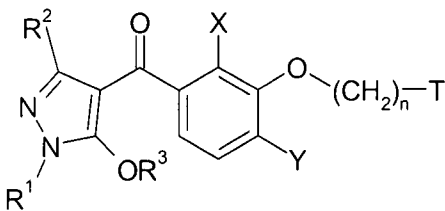


y T2 representa un grupo:



10 Adem3s, Me representa metilo, Et representa etilo, Pr-n representa n-propilo, ciclo-Pro representa ciclopropilo, OMe representa metoxi, SMe representa metiltio, SO2Me representa metanosulfonilo (metilsulfonilo), Ph representa fenilo y Ph-4-Me representa 4-metilfenilo.

15 Tabla 1



Com- puesto									p.f.(°C) o nD(°C)
N°	X	Y	R ¹	R ²	R ³	n	T	R ⁴	
1	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T1	H	63-68
2	Cl	Cl	Me	Me	Me	2	T1	H	
3	Cl	Cl	Me	Me	alilo	2	T1	H	
4	Cl	Cl	Me	Me	propargilo	2	T1	H	
5	Cl	Cl	Me	Me	bencilo	2	T1	H	
6	Cl	Cl	Me	Me	SO ₂ -Me	2	T1	H	
7	Cl	Cl	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T1	H	
8	Cl	Cl	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T1	H	



Com- puesto									p.f.(°C) o
Nº	X	Y	R ¹	R ²	R ³	n	T	R ⁴	n _D (°C)
9	Cl	Cl	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T1	H	
10	Cl	Cl	Me	Me	C(=O)Me	2	T1	H	
11	Cl	Cl	Me	Me	C(=O)Ph	2	T1	H	
12	Cl	Cl	Me	Me	H	3	T1	H	53-63
13	Cl	Cl	Me	Et	H	2	T1	H	
14	Cl	Cl	Me	ciclo-Pr	H	2	T1	H	179-181
15	Cl	Cl	Et	Me	H	2	T1	H	1,569(20)
16	Cl	Cl	Et	Et	H	2	T1	H	
17	Cl	Cl	Et	ciclo-Pr	H	2	T1	H	
18	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T1	Me	142-151
19	Cl	Cl	Me	ciclo-Pr	H	2	T1	Me	136-143
20	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T1	Et	
21	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T1	OMe	
22	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T1	SMe	
23	Br	Br	Me	Me	H	2	T1	H	62-70
24	Br	Br	Me	ciclo-Pr	H	2	T1	H	146-154
25	Br	Br	Me	Me	H	2	T1	Me	55-64
26	Br	Br	Me	ciclo-Pr	H	2	T1	Me	150-154
27	Me	Cl	Me	Me	H	2	T1	H	135-140
28	Me	Cl	Me	Me	Me	2	T1	H	
29	Me	Cl	Me	Me	alilo	2	T1	H	
30	Me	Cl	Me	Me	propargilo	2	T1	H	
31	Me	Cl	Me	Me	bencilo	2	T1	H	
32	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Me	2	T1	H	
33	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T1	H	
34	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T1	H	
35	Me	Cl	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T1	H	
36	Me	Cl	Me	Me	C(=O)Me	2	T1	H	
37	Me	Cl	Me	Me	C(=O)Ph	2	T1	H	
38	Me	Cl	Me	Me	H	3	T1	H	
39	Me	Cl	Me	Et	H	2	T1	H	
40	Me	Cl	Me	ciclo-Pr	H	2	T1	H	

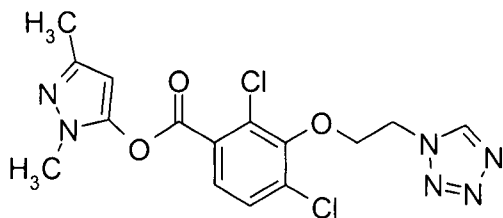
Com- puesto									p.f.(°C) o
Nº	X	Y	R ¹	R ²	R ³	n	T	R ⁴	n _D (°C)
41	Me	Cl	Et	Me	H	2	T1	H	
42	Me	Cl	Et	Et	H	2	T1	H	
43	Me	Cl	Et	ciclo-Pr	H	2	T1	H	
44	Me	Cl	Me	Me	H	2	T1	Me	183-188
45	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T1	Me	
46	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T1	Me	
47	Me	Cl	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T1	Me	
48	Me	Cl	Me	Me	H	3	T1	Me	
49	Me	Cl	Me	Et	H	2	T1	Me	
50	Me	Cl	Me	ciclo-Pr	H	2	T1	Me	
51	Me	Cl	Et	Me	H	2	T1	Me	
52	Me	Cl	Et	Et	H	2	T1	Me	
53	Me	Cl	Et	ciclo-Pr	H	2	T1	Me	
54	Me	Cl	Me	Me	H	2	T1	Et	
55	Me	Cl	Me	Me	H	2	T1	OMe	
56	Me	Cl	Me	Me	H	2	T1	SMe	
57	Me	Br	Me	Me	H	2	T1	H	153-166
58	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T1	H	
59	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T1	H	
60	Me	Br	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T1	H	
61	Me	Br	Me	Me	H	3	T1	H	
62	Me	Br	Me	Et	H	2	T1	H	
63	Me	Br	Me	ciclo-Pr	H	2	T1	H	151-156
64	Me	Br	Et	Me	H	2	T1	H	108-115
65	Me	Br	Et	Et	H	2	T1	H	
66	Me	Br	Et	ciclo-Pr	H	2	T1	H	
67	Me	Br	Me	Me	H	2	T1	Me	183-184
68	Me	Br	Me	Me	Me	2	T1	Me	
69	Me	Br	Me	Me	alilo	2	T1	Me	
70	Me	Br	Me	Me	propargilo	2	T1	Me	
71	Me	Br	Me	Me	bencilo	2	T1	Me	122-125
72	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Me	2	T1	Me	

Com-									
puesto									
Nº	X	Y	R ¹	R ²	R ³	n	T	R ⁴	p.f.(°C) o n _D (°C)
73	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T1	Me	1,5475(24)
74	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T1	Me	1,5668(24)
75	Me	Br	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T1	Me	1,7445(24)
76	Me	Br	Me	Me	C(=O)Me	2	T1	Me	
77	Me	Br	Me	Me	C(=O)Ph	2	T1	Me	
78	Me	Br	Me	Me	H	3	T1	Me	
79	Me	Br	Me	Et	H	2	T1	Me	
80	Me	Br	Me	ciclo-Pr	H	2	T1	Me	1,5506(20)
81	Me	Br	Et	Me	H	2	T1	Me	166-171
82	Me	Br	Et	Et	H	2	T1	Me	
83	Me	Br	Et	ciclo-Pr	H	2	T1	Me	
84	Me	Br	Me	Me	H	2	T1	Et	136-144
85	Me	Br	Me	Me	H	2	T1	OMe	
86	Me	Br	Me	Me	H	2	T1	SMe	
87	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T2	H	
88	Cl	Cl	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T2	H	
89	Cl	Cl	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T2	H	
90	Cl	Cl	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T2	H	
91	Cl	Cl	Me	Et	H	2	T2	H	
92	Cl	Cl	Me	ciclo-Pr	H	2	T2	H	
93	Cl	Cl	Et	Me	H	2	T2	H	
94	Cl	Cl	Et	Et	H	2	T2	H	
95	Cl	Cl	Et	ciclo-Pr	H	2	T2	H	
96	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T2	Me	1,5807(20)
97	Cl	Cl	Me	ciclo-Pr	H	2	T2	Me	1,5852(20)
98	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T2	Et	
99	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T2	OMe	
100	Cl	Cl	Me	Me	H	2	T2	SMe	
101	Br	Br	Me	Me	H	2	T2	H	1,6034(24)
102	Br	Br	Me	ciclo-Pr	H	2	T2	H	1,5986(24)
103	Br	Br	Me	Me	H	2	T2	Me	1,5905(24)
104	Br	Br	Me	ciclo-Pr	H	2	T2	Me	47-55

Com- puesto									p.f.(°C) o n _D (°C)
Nº	X	Y	R ¹	R ²	R ³	n	T	R ⁴	
105	Me	Cl	Me	Me	H	2	T2	H	
106	Me	Cl	Me	Me	Me	2	T2	H	
107	Me	Cl	Me	Me	alilo	2	T2	H	
108	Me	Cl	Me	Me	propargilo	2	T2	H	
109	Me	Cl	Me	Me	bencilo	2	T2	H	
110	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Me	2	T2	H	
111	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T2	H	
112	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T2	H	
113	Me	Cl	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T2	H	
114	Me	Cl	Me	Me	C(=O)Me	2	T2	H	
115	Me	Cl	Me	Me	C(=O)Ph	2	T2	H	
116	Me	Cl	Me	Et	H	2	T2	H	
117	Me	Cl	Me	ciclo-Pr	H	2	T2	H	
118	Me	Cl	Et	Me	H	2	T2	H	
119	Me	Cl	Et	Et	H	2	T2	H	
120	Me	Cl	Et	ciclo-Pr	H	2	T2	H	
121	Me	Cl	Me	Me	H	2	T2	Me	1,5524(24)
122	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T2	Me	
123	Me	Cl	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T2	Me	
124	Me	Cl	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T2	Me	
125	Me	Cl	Me	Et	H	2	T2	Me	
126	Me	Cl	Me	ciclo-Pr	H	2	T2	Me	
127	Me	Cl	Et	Me	H	2	T2	Me	
128	Me	Cl	Et	Et	H	2	T2	Me	
129	Me	Cl	Et	ciclo-Pr	H	2	T2	Me	
130	Me	Cl	Me	Me	H	2	T2	Et	
131	Me	Cl	Me	Me	H	2	T2	OMe	
132	Me	Cl	Me	Me	H	2	T2	SMe	
133	Me	Br	Me	Me	H	2	T2	H	
134	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T2	H	124-142
135	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T2	H	
136	Me	Br	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T2	H	

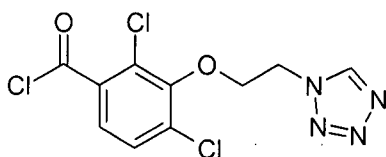
Com- puesto									p.f.(°C) o
Nº	X	Y	R ¹	R ²	R ³	n	T	R ⁴	n _D (°C)
137	Me	Br	Me	Et	H	2	T2	H	
138	Me	Br	Me	ciclo-Pr	H	2	T2	H	1,5818(24)
139	Me	Br	Et	Me	H	2	T2	H	119-122
140	Me	Br	Et	Et	H	2	T2	H	
141	Me	Br	Et	ciclo-Pr	H	2	T2	H	
142	Me	Br	Me	Me	H	2	T2	Me	143-147
143	Me	Br	Me	Me	Me	2	T2	Me	
144	Me	Br	Me	Me	alilo	2	T2	Me	
145	Me	Br	Me	Me	propargilo	2	T2	Me	
146	Me	Br	Me	Me	bencilo	2	T2	Me	
147	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Me	2	T2	Me	
148	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Pr-n	2	T2	Me	
149	Me	Br	Me	Me	SO ₂ -Ph-4-Me	2	T2	Me	
150	Me	Br	Me	Me	CH ₂ C(=O)Ph	2	T2	Me	
151	Me	Br	Me	Me	C(=O)Me	2	T2	Me	
152	Me	Br	Me	Me	C(=O)Ph	2	T2	Me	
153	Me	Br	Me	Et	H	2	T2	Me	
154	Me	Br	Me	ciclo-Pr	H	2	T2	Me	1,5772(24)
155	Me	Br	Et	Me	H	2	T2	Me	1,5705(24)
156	Me	Br	Et	Et	H	2	T2	Me	
157	Me	Br	Et	ciclo-Pr	H	2	T2	Me	
158	Me	Br	Me	Me	H	2	T2	Et	147-156
159	Me	Br	Me	Me	H	2	T2	OMe	
160	Me	Br	Me	Me	H	2	T2	SMe	
161	Me	Br	Me	ciclo-Pr	H	2	T2	Et	1,5602(24)

Ejemplo de Referencia 1



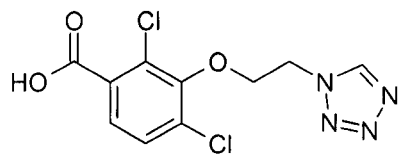
- El cloruro de 2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etoxi]benzoílo (0,60 g) se disolvió en tetrahidrofurano (5 ml), esta solución se añadió gota a gota a una solución en tetrahidrofurano (5 ml) de 1,3-dimetil-5-hidroxipirazol (0,22 g) y de trietilamina (0,23 g) a 5°C y la mezcla se agitó a la temperatura ambiente durante 6 horas. Después de la reacción, la mezcla se extrajo con acetato de etilo (100 ml) y luego se lavó con ácido clorhídrico diluido y con una solución acuosa de bicarbonato de sodio, y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. El acetato de etilo se separó por destilación para obtener el deseado 5-[2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etiloxi]-benzoíloxi]-1,3-dimetilpirazol (0,65 g).
p.f.: 138-140°C.

15 Ejemplo de Referencia 2



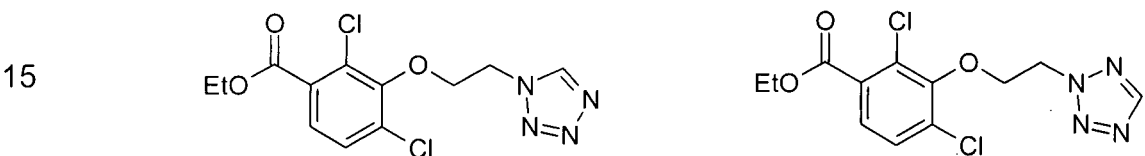
- El ácido 2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etoxi]benzoico (0,46 g) y el cloruro de tionilo (0,36 g) se añadieron a 1,2-dicloroetano (10 ml), se añadieron dos gotas de DMF y la mezcla se llevó a reflujo durante 3 horas. Después de haber enfriado, el disolvente se separó por destilación para obtener el deseado cloruro de 2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etoxi]benzoílo (0,49 g).
p.f.: 69-73°C.

Ejemplo de Referencia 3



A una solución en metanol (15 ml) de 2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etoxi]benzoato de etilo (0,88 g) se le añadieron hidróxido de sodio (0,16 g) y agua (5 ml), y la mezcla se agitó a la temperatura ambiente durante 7 horas. Después de la adición de agua (20 ml) y de la concentración a presión reducida, se añadió una solución acuosa de hidróxido de sodio y la mezcla se lavó con acetato de etilo (50 ml). La capa acuosa se acidificó con ácido clorhídrico y se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con salmuera saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. El acetato de etilo se separó por destilación para obtener el deseado ácido 2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etiloxi]-benzoico (0,69 g).
p.f.: 145-146°C.

Ejemplo de Referencia 4



El 1H-tetrazol (0,45 g) y el 3-(2-bromoetoxi)-2,4-diclorobenzoato de etilo (2,00 g) se suspendieron en DMF (15 ml), se añadieron a esto carbonato de potasio (1,21 g) y yoduro de sodio (0,04 g) y la mezcla se agitó a 80°C durante 3 horas. Después de la reacción, se añadió agua fría, se extrajo con acetato de etilo (100 ml) y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. El residuo obtenido mediante separación por destilación del acetato de etilo, se purificó por cromatografía en columna con gel de sílice (disolvente para elución; mezcla de acetato de etilo y hexano = 1 : 1) para obtener los deseados 2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etoxi]benzoato de etilo (0,88 g) y 2,4-dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-2-il)etoxi]benzoato de etilo (0,99 g).

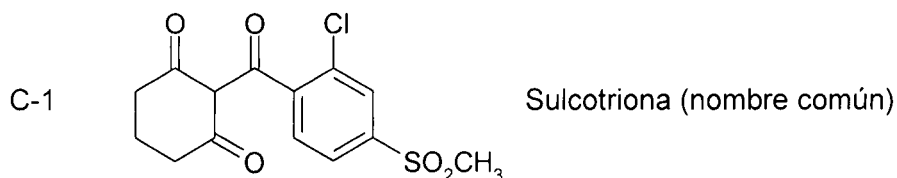
2,4-Dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-1-il)etoxi]-benzoato de etilo; $n_{20}^D = 1,5535$.

2,4-Dicloro-3-[2-(1H-tetrazol-2-il)etoxi]-benzoato de etilo; $n_{20}^D = 1,5483$.

<Ejemplos de Ensayos Biológicos>

5

Compuesto Comparativo



Ejemplo de Ensayo 1

10

Ensayo en cuanto a eficacia herbicida contra malezas del campo (tratamiento por proyección sobre el suelo antes del brote)

Preparación de la formulación del compuesto activo

Vehículo: DMF 5 partes en peso

15 Emulsionante: Benciloxi poliglicol éter 1 parte en peso

Una apropiada formulación de un compuesto activo se obtiene como un concentrado emulsionable mezclando 1 parte en peso del compuesto activo con las cantidades señaladas del vehículo y del emulsionante. Una cantidad prescrita de la formulación se diluye con agua.

20

En un invernadero, las semillas de malezas del campo (*Amaranthus lividus* y *Setaria viridis*) se inocularon a razón de una especie por maceta sobre la capa superficial en macetas de 16 cm² llenas con tierra de campo (légamo arenoso) y se cubrieron con tierra. Inmediatamente después de la inoculación, las soluciones prescritas y diluidas de las formulaciones de los respectivos compuestos activos, preparados de acuerdo con los anteriores métodos de preparación, se proyectaron sobre el suelo. Después de 2 semanas desde el tratamiento, se examinó la eficacia herbicida de los respectivos compuestos activos. La evaluación de la eficacia herbicida se llevó a cabo calificando la muerte completa como 100 % y como 0 % el caso de ninguna eficacia herbicida. En el caso de que muestren una eficacia herbicida de 80 % o más, se valora a dichos compuestos activos como prácticos en calidad de herbicidas. Como ejemplos típicos,

25

30

los resultados de los estudios con los Compuestos N^{os} 19 y 96 y de los realizados con el Compuesto Comparativo C-1 se muestran en la Tabla 2 siguiente.

Tabla 2: Tratamiento por proyección sobre el suelo antes del brote

Compuesto Nº	Cantidad de agente (g de ia/ha)	Setaria viridis	Amaranthus lividus
19	500	80	90
96	500	90	80
C-1	500	30	70

5 Nota: ia = ingrediente activo

Ejemplo de Ensayo 2

Ensayo en cuanto a eficacia herbicida contra malezas del campo (tratamiento por proyección sobre tallos y hojas después del brote)

10

En un invernadero, plantas jóvenes (en las etapas de 2 a 3 hojas) de malezas del campo (Setaria viridis) se trasplantaron a macetas de 16 cm² llenas con tierra del campo (légamo arenoso) y las soluciones prescritas y diluidas de las formulaciones de los respectivos compuestos activos, preparados de acuerdo con el Ejemplo de Ensayo 15 1 anterior, se proyectaron desde el lado superior de las plantas. Después de 2 semanas a partir del tratamiento, se examinó la eficacia herbicida de los respectivos compuestos activos. La evaluación de la eficacia herbicida se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo de Ensayo 1 antes mencionado. Como ejemplos típicos, los resultados de los estudios con los Compuestos N^{os} 19 y 96 y con el Compuesto 20 Comparativo C-1 se muestran en la Tabla 3 siguiente.

Tabla 3: Tratamiento por proyección sobre tallos y hojas después del brote

Compuesto Nº	Cantidad de agente (g de ia/ha)	Setaria viridis
19	500	90
96	500	90
C-1	500	40

Ejemplo de Ensayo 3

Ensayo en cuanto a eficacia herbicida selectiva frente a plantas cultivadas del campo (tratamiento por proyección sobre el suelo antes del brote)

- 5 En un invernadero, semillas de plantas cultivadas del campo [*Zea mays* (maíz) y *Glycine max* (soja)] y de malezas del campo (*Echinochloa crus-galli*, *Digitaria ciliaris*, *Amaranthus lividus* y *Chenopodium album*) se inocularon sobre la capa superficial en macetas de 16 cm² llenas con tierra del campo (légamo arenoso) y se cubrieron con tierra. Después de un día, las soluciones prescritas y diluidas de las formulaciones del
- 10 compuesto activo, preparadas de acuerdo con el Ejemplo de Ensayo 1 anterior, se proyectaron sobre el suelo. Después de 2 semanas desde el tratamiento, se examinaron la fitotoxicidad para las plantas cultivadas y la eficacia herbicida del compuesto activo. La evaluación de la eficacia herbicida y de la fitotoxicidad para las plantas cultivadas se llevó a cabo calificando la muerte completa como 100 % y como
- 15 0 % los casos de ninguna eficacia herbicida y el de ninguna fitotoxicidad para las plantas cultivadas. En el caso de que muestren una eficacia herbicida de 80 % o más, se valora a dichos compuestos activos como prácticos en calidad de herbicidas y en el caso de que muestren una fitotoxicidad de 20 % o menos, se valora que dichos compuestos activos son superiores en seguridad como herbicidas. Como ejemplos
- 20 típicos, los resultados de los estudios con el Compuesto N° 12 se muestran en la Tabla 4 siguiente.

Tabla 4: Tratamiento por proyección sobre el suelo antes del brote

Compuesto N°	Cantidad de agente (g de ia/ha)	Maíz	Soja
12	320	0	10

(continúa)

<i>Echinochloa crus-galli</i>	<i>Digitaria ciliaris</i>	<i>Amaranthus lividus</i>	<i>Chenopodium album</i>
80	80	85	95

<Ejemplos de Formulación>

Ejemplo de Formulación 1 (granulados)

- 5 A una mezcla del Compuesto N° 14 (10 partes) del presente invento, de una bentonita (montmorillonita) (30 partes), de talco (58 partes) y de un ligninasulfonato (2 partes) se le añade agua (25 partes), y la mezcla se amasa bien, se convierte mediante un granulador por extrusión en granulados de mallas 10-40, los cuales se secaron a 40-50°C para obtener granulados.

10

Ejemplo de Formulación 2 (granulados)

- 15 Partículas de minerales arcillosos (95 partes) que tienen una distribución de tamaños de partículas de 0,2-2 mm, se cargan en un mezclador rotatorio, el Compuesto N° 14 (5 partes) del presente invento se proyectó conjuntamente con un diluyente líquido mediando rotación, se humedeció uniformemente y luego se secó a 40-50°C para obtener granulados.

Ejemplo de Formulación 3 (concentrado emulsionable)

20

El Compuesto N° 103 (30 partes) del presente invento, xileno (55 partes), un poli(oxietilen) alquilfenil éter (8 partes) y un alquilbenceno sulfonato de sodio (7 partes) se mezclaron con agitación para obtener emulsiones.

25 Ejemplo de Formulación 4 (polvo humectable)

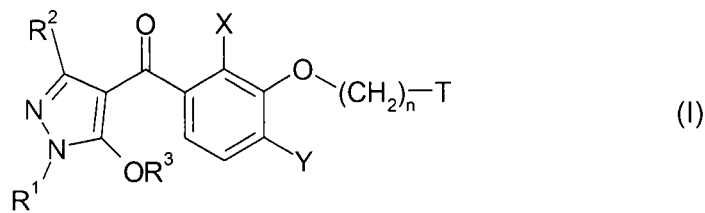
- 30 El Compuesto N° 154 (15 partes) del presente invento, una mezcla de carbón blanco (polvo fino de óxido de silicio amorfo hidratado) y de una arcilla en polvo (1 : 5) (80 partes), un alquilbenceno sulfonato de sodio (2 partes) y un polímero (3 partes) a saber un polímero de un alquilnaftaleno sulfonato de sodio y de formalina, se mezclaron en forma de polvos y se convirtieron en polvos humectables.

Ejemplo de Formulación 5 (granulados dispersables en agua)

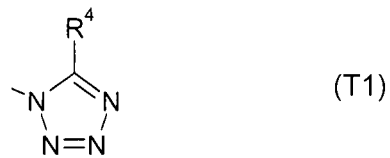
Se mezclan bien el Compuesto N° 104 (20 partes) del presente invento, un
ligninasulfonato de sodio (30 partes), una bentonita (15 partes) y polvo de tierra de
5 diatomeas calcinada (35 partes), se añade agua a esto y la mezcla se extrude con un
tamiz de 0,3 mm y se seca para obtener granulados dispersables en agua.

REIVINDICACIONES

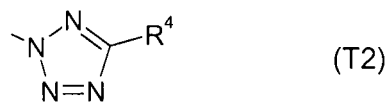
1. Benzoílpirazoles representados por la fórmula (I):



- 5
- en la que
- R¹ representa alquilo;
- R² representa alquilo o cicloalquilo;
- R³ representa hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, alquilsulfonilo, fenilsulfonilo opcionalmente sustituido, acilo o acilalquilo;
- 10
- X representa halógeno o alquilo;
- Y representa halógeno;
- n representa 2 ó 3, y
- T representa un grupo T1:



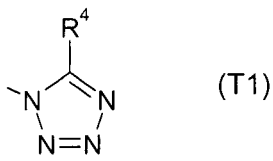
15 o un grupo T2:



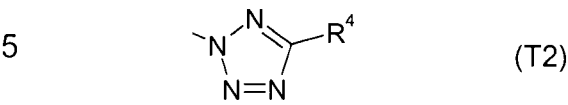
en la que R⁴ representa hidrógeno, alquilo, alcoxi o alquiltio.

- 20
2. El compuesto de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que
- R¹ representa alquilo de C₁₋₆;
- R² representa alquilo de C₁₋₆ o cicloalquilo de C₃₋₇;
- R³ representa hidrógeno, alquilo de C₁₋₆, alquenilo de C₃₋₇, alquinilo de C₃₋₇, aralquilo de C₇₋₁₂, alquil de C₁₋₆-sulfonilo, fenilsulfonilo opcionalmente sustituido con alquilo de C₁₋₆, alquil de C₁₋₆-carbonilo, benzoílo o benzoil-alquilo de C₁₋₆;
- 25
- X representa halógeno o alquilo de C₁₋₆;
- Y representa halógeno;

n representa 2 ó 3; y
T representa un grupo T1



o un grupo T2



en las que R⁴ representa hidrógeno, alquilo de C₁₋₆, alcoxi de C₁₋₆ o alquil de C₁₋₆-tio.

3. El compuesto de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que
- 10

R¹ representa metilo o etilo;

R² representa metilo, etilo o ciclopropilo;

R³ representa hidrógeno, metilo, alilo, propargilo, bencilo, metanosulfonilo, n-propanosulfonilo, fenilsulfonilo opcionalmente sustituido con metilo, acilo, benzoilo o fenacilo;

X representa cloro, bromo o metilo;

15

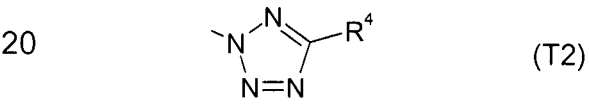
Y representa cloro o bromo;

n representa 2 ó 3; y

T representa un grupo T1:



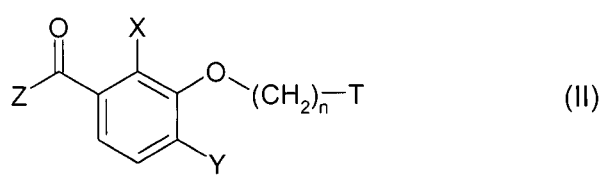
o un grupo T2:



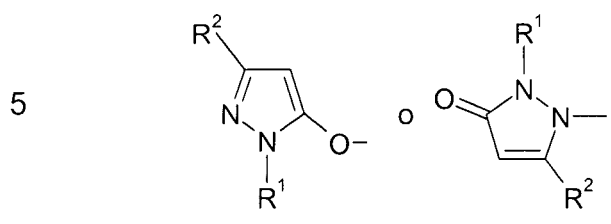
en la que R⁴ representa hidrógeno, metilo, etilo, metoxi o metiltio.

4. Un herbicida que comprende, como un ingrediente eficaz, el compuesto de
- 25 acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3.

5. El compuesto representado por la fórmula (II):



en la que X, Y, n y T tienen los mismos significados que se definen en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, y Z representa un grupo:

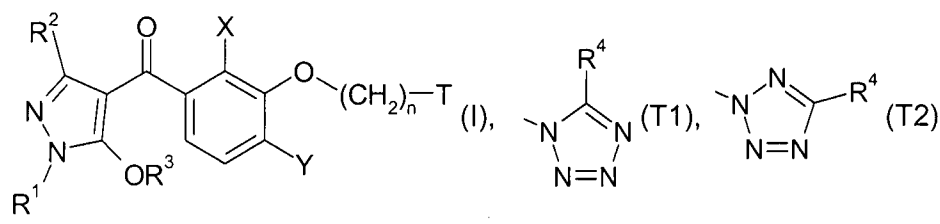


en el que R¹ y R² tienen los mismos significados que se definen en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3.

RESUMEN

Benzoilpirazoles, su uso como herbicidas y compuestos intermedios

- 5 Benzoilpirazoles representados por la siguiente fórmula (I), y uso de los mismos como herbicidas. R¹ representa alquilo; R² representa alquilo o cicloalquilo; R³ representa hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, alquilsulfonilo, fenilsulfonilo opcionalmente sustituido, acilo o acilalquilo; X representa halógeno o alquilo; Y representa halógeno; n representa 2 ó 3, y T representa el anterior grupo T1 o T2, en el que R⁴ representa hidrógeno, alquilo, alcoxi o alquiltio.
- 10



15

20

25

102

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/008551

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07D403/12 A01N43/56 A01N43/713

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D A01N

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 03/066607 A (BAYER CROPS SCIENCE AG [DE]; YANAGI AKIHIKO [JP]; NARABU SHINICHI [JP];) 14 August 2003 (2003-08-14) cited in the application page 52, Synthesis Example 4, formula; page 53, lines 9-18; page 60, formulae Q12 and Q13; table 1, compounds 271, 272, 331, 332, 393, 394, 432, 433, 1022, 1023, 1048, 1049, 1293, 1294, 1352, 1353, 1412, 1413; table 2, compounds 1828, 1829, 2076, 2077, 2137, 2138, 2199, 2200, 2238, 2239, 2854, 2855, 3097, 3098, 3156, 3157, 3371, 3372, 3396, 3397; page 171, Synthesis Example 6 (Intermediate synthesis), formula claims 1,5,9 ----- -/--	1-5



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.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2007

Date of mailing of the international search report

14/12/2007

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. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hass, Christian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/008551

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 100 39 723 A1 (BAYER AG [DE]; BAYER AGROCHEM KK [JP]) 19 July 2001 (2001-07-19) cited in the application page 11, reaction scheme, formula of end product; table 1, compounds 5, 7, 15-18, 25, 27, 29, 30, 33 claims 1,9,10 & WO 01/53275 A (BAYER AG [DE]; BAYER AGROCHEM KK [JP]; SCHALLNER OTTO [DE]; LEHR STEFA) 26 July 2001 (2001-07-26) -----	1-4
A	WO 01/10850 A (BAYER AGROCHEM KK [JP]; YANAGI AKIHIKO [JP]; NARABU SHINICHI [JP]; GOT) 15 February 2001 (2001-02-15) cited in the application pages 39, 40, Synthesis Example 2 claims 1,5,7,9 -----	1,4
Y	page 13, lines 1-4 -----	5
A	EP 0 629 623 A (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 21 December 1994 (1994-12-21) claims 1,10 -----	1,4
A	& WO 93/18031 A (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 16 September 1993 (1993-09-16) cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/008551

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03066607	A	14-08-2003	AU 2003210186 A1	02-09-2003
			BR 0307597 A	01-02-2005
			CA 2475336 A1	14-08-2003
			CN 1642925 A	20-07-2005
			EP 1476437 A1	17-11-2004
			JP 2003238540 A	27-08-2003
			TW 263639 B	11-10-2006
			UA 79107 C2	25-05-2007
			US 2005090398 A1	28-04-2005
DE 10039723	A1	19-07-2001	UA 73969 C2	15-10-2002
WO 0153275	A	26-07-2001	AU 784813 B2	29-06-2006
			AU 3166601 A	31-07-2001
			BR 0107624 A	12-11-2002
			CA 2397387 A1	26-07-2001
			CN 1509285 A	30-06-2004
			EP 1324996 A2	09-07-2003
			JP 2004504266 T	12-02-2004
			MX PA02006966 A	28-01-2003
			PL 362683 A1	02-11-2004
			RU 2299879 C2	27-05-2007
			US 2003153465 A1	14-08-2003
WO 0110850	A	15-02-2001	AU 5841400 A	05-03-2001
			BR 0013075 A	21-05-2002
			CA 2381532 A1	15-02-2001
			CN 1370153 A	18-09-2002
			EP 1208090 A1	29-05-2002
			HK 1049665 A1	04-08-2006
			JP 2003506443 T	18-02-2003
			MX PA02001393 A	12-08-2002
			PL 364750 A1	13-12-2004
			US 6624121 B1	23-09-2003
EP 0629623	A	21-12-1994	AT 180257 T	15-06-1999
			BR 9306011 A	21-10-1997
			CA 2131191 A1	04-09-1993
			DE 69325018 D1	24-06-1999
			DE 69325018 T2	16-09-1999
			ES 2134257 T3	01-10-1999
			WO 9318031 A1	16-09-1993
			JP 3089613 B2	18-09-2000
			US 5468722 A	21-11-1995
WO 9318031	A	16-09-1993	AT 180257 T	15-06-1999
			BR 9306011 A	21-10-1997
			CA 2131191 A1	04-09-1993
			DE 69325018 D1	24-06-1999
			DE 69325018 T2	16-09-1999
			EP 0629623 A1	21-12-1994
			ES 2134257 T3	01-10-1999
			JP 3089613 B2	18-09-2000
			US 5468722 A	21-11-1995

104

PATENT COOPERATION TREATY
PCT
INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY
 (Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)
 (PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference BCS 06-7012	FOR FURTHER ACTION		See Form PCT/PEA/416
International application No. PCT/EP2007/008551	International filing date (day/month/year) 02.10.2007	Priority date (day/month/year) 13.10.2006	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. C07D403/12			
Applicant Bayer CropScience Aktiengesellschaft			
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☐ sent to the applicant and to the International Bureau a total of sheets, as follows: ☐ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).			
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application			
Date of submission of the demand 2008-07-31		Date of completion of this report 11.09.2008	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office - Gitschiner Str. 103 D-10958 Berlin Tel. +49 30 25901 - 0 Fax: +49 30 25901 - 840		Authorized officer Hass, Christian Telephone No. +49 30 25901-0 	

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2007/008551

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the **language**, this report is based on

- ☒ the international application in the language in which it was filed
- ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a))

2. With regard to the **elements*** of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report)*:

Description, Pages

1-40 as originally filed

Claims, Numbers

1-5 as originally filed

- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing

3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages
- ☐ the claims, Nos.
- ☐ the drawings, sheets/figs
- ☐ the sequence listing (*specify*):
- ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):

4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

- ☐ the description, pages
- ☐ the claims, Nos.
- ☐ the drawings, sheets/figs
- ☐ the sequence listing (*specify*):
- ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):

5. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 70.2 (e)).

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2007/008551

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-5</u>
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-5</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-5</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2007/008551

Re Item V

**Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
citations and explanations supporting such statement**

V.1 Cited documents

D1: WO 03/066607 A (BAYER CROPSOURCE AG [DE]; YANAGI AKIHIKO [JP];
NARABU SHINICHI [JP]); 14 August 2003 (2003-08-14) cited in the application

D2: DE 100 39 723 A1 (BAYER AG [DE]; BAYER AGROCHEM KK [JP]) 19 July
2001 (2001-07-19) cited in the application

D3: WO 01/10850 A (BAYER AGROCHEM KK [JP]; YANAGI AKIHIKO [JP];
NARABU SHINICHI [JP]; GOT) 15 February 2001 (2001-02-15) cited in the
application

D4: EP-A-0 629 623 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 21 December 1994 (1994-12-21)

The indicated designations will be adhered to throughout the examination procedure.

V.2 Novelty

V.2.1 The subject-matter of claim 1 and claim 5 differ from the disclosure of D1 at
least in that the pyrazole ring has an R² substituent.

V.2.2 The subject-matter of claim 1 is similar, but not equal to D2, claim 1, formula (I),
in which formula the substituent R¹ is the second ring substituent mentioned and R⁴ is the
tetrazolyl-5-one system; the difference resides in the present group R⁴ within T, since R⁴
cannot be OH.

V.2.3 The subject-matter of claim 1 is different from the subject-matter of D3 for the
same reason as mentioned for D2 (tetrazolyl system is different); moreover, in D3, the
substituent R² is lacking, which latter is also the reason why claim 5 is novel over D3, too.

V.2.4 The compounds of D4 have a thiochroman system instead of a phenyl ring.

V.2.5 Consequently, the subject-matter of claims 1-5 is novel.

V.3 Inventive step

V.3.1 According to the description, the problem underlying the present application is to provide further benzoylpyrazoles which are useful as herbicides.

V.3.2 D1 and D2 are considered to represent the closest prior art since the compounds disclosed therein come structurally very close to the present compounds, and they are also said to be useful as herbicides. On the one hand, **D1** discloses several compounds which differ from the present compounds only in that the R^2 substituent is lacking (see the relevant passages given in the international search report). On the other hand, **D2** discloses some compounds where the substitution pattern of the pyrazole ring is equal to the present one, however, in D2, the tetrazolyl group (representing the present moiety T) has a free keto group instead of an alkoxy substituent.

V.3.3 Both types of compounds (in D1 as well as in D2) are herbicides. So the skilled person, faced with the technical problem as defined above, in order to develop, with the expectation of success, further compounds with herbicidal properties, would slightly modify known structural features from similar compounds of D1 and D2. Starting from the D1 compounds, and with the knowledge of D2, the skilled person would certainly introduce the group R^2 , which is known from D2, into the compounds of D1, and he or she would expect to arrive at new compounds which should also have herbicidal activity.

V.3.4 Consequently, the present subject-matter of claims 1-4 is an obvious result from the prior art D1 in combination with D2. **Therefore claims 1-4 do not involve an inventive step.**

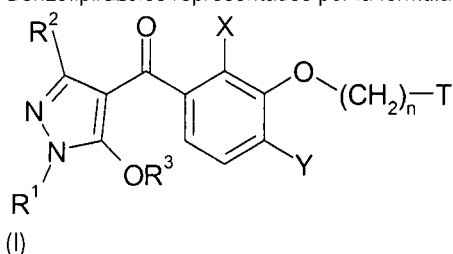
V.3.5 **The intermediates claimed in claim 5, useful for the preparation of the end products by means of a rearrangement reaction of these intermediates, cannot be considered to be inventive either,** the more as an analogous process is described for similar compounds in D3 (see D3, page 4, line 9 to page 5, line 9 and page 12, line 13 to page 13, line 4).

V.4 Industrial applicability

(21) N° de solicitud:	(51) Int Cl: C07D 403/012
22) Fecha de solicitud:	(71) Solicitante(s) BAYER CROPS SCIENCE AG
(30) Prioridad (31) Prioridad (32) Fecha (33) País 2006-279533 13/10/2006 JP	(72) Inventor(es) SHINICHI NARABU Y OTROS
	(74) Apoderado: EMILIO FERRERO
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 13/05/2009	(87) Publicación internacional
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT	Fecha: 17/04/2008
Fecha de presentación de la solicitud: 02/10/2007	N° publicación: WO 2008/043456 A1
- No. de solicitud PCT/EP2007/008551	
(54) Título: BENZOILPIRAZOLES, SU USO COMO HERBICIDAS Y COMPUESTOS INTERMEDIOS	

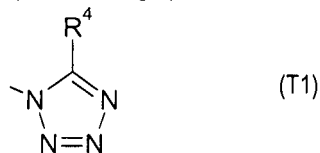
Reivindicación(es):

1. Benzoílpirazoles representados por la fórmula (I):

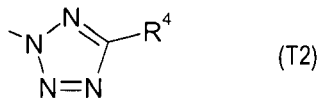


en la que

- | | |
|----------------|--|
| R ¹ | representa alquilo; |
| R ² | representa alquilo o cicloalquilo; |
| R ³ | representa hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo,
aralquilo, alquilsulfonilo, fenilsulfonilo
opcionalmente sustituido, acilo o acitalquilo; |
| X | representa halógeno o alquilo; |
| Y | representa halógeno; |
| n | representa 2 ó 3, y |
| T | representa un grupo T1; |



o un grupo T2:

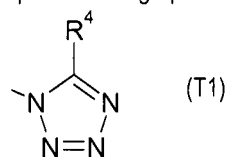


en la que R⁴ representa hidrógeno, alquilo, alcoxi o alquiltio.

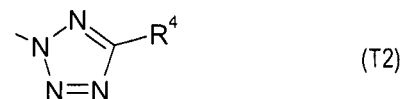
2. El compuesto de acuerdo con la Reivindicación 1, en

- R¹ representa alquilo de C₁₋₆;
R² representa alquilo de C₁₋₆ o cicloalquilo de C₃₋₇;
R³ representa hidrógeno, alquilo de C₁₋₆, alqueno de C₃₋₇, alquino de C₃₋₇, aralquilo de C₇₋₁₂, alquil de C₁₋₆-sulfonilo, fenilsulfonilo opcionalmente sustituido con alquilo de C₁₋₆, alquil de C₁₋₆-carbonilo, benzoilo o benzoil-alquilo de C₁₋₆;
X representa halógeno o alquilo de C₁₋₆;
Y representa halógeno;

n representa 2 ó 3; y
T representa un grupo T1



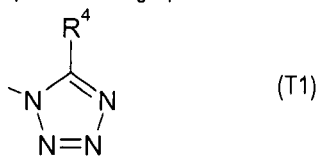
o un grupo T2



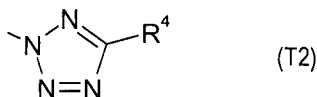
en las que R⁴ representa hidrógeno, alquilo de C₁₋₆, alcoxi de C₁₋₆ o alquil de C₁₋₆-tio.

3. El compuesto de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que

- R¹ representa metilo o etilo;
R² representa metilo, etilo o ciclopropilo;
R³ representa hidrógeno, metilo, alilo, propargilo, bencilo, metanosulfonilo, n-propanosulfonilo, fenilsulfonilo opcionalmente sustituido con metilo, acilo, benzoilo o fenacilo;
X representa cloro, bromo o metilo;
Y representa cloro o bromo;
n representa 2 ó 3; y
T representa un grupo T1:

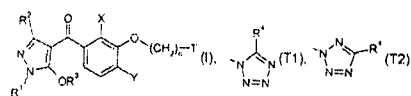
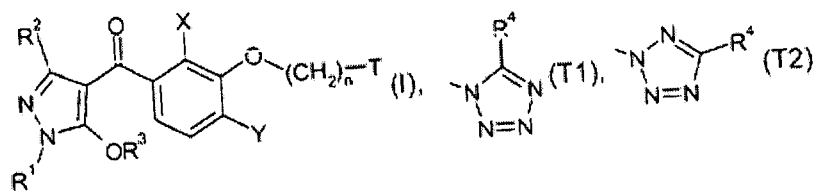
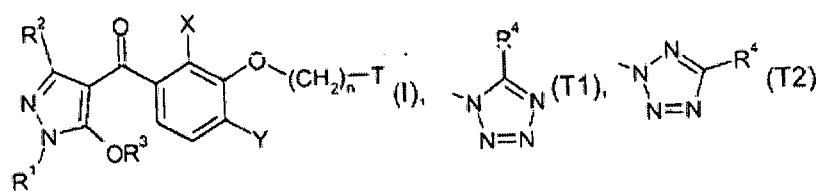


- o un grupo T2:



en la que R⁴ representa hidrógeno, metilo, etilo, metoxi o metiltio.

4. Un herbicida que comprende, como un ingrediente eficaz, el compuesto de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3.



111

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-036953- -00000-0000

Fecha: 2009-04-13 16:48:16 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 111

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 26,845
FECHA : ABRIL 6 DE 2009

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPU PAGO	BANCO	CUENTA	Ng. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELL ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754367	106432126	06/04/2009	13,980,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
		TOTAL :	\$ 540,000.00

SON: QUINTENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

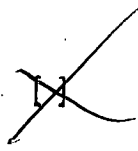
COLO: 13549-841-130-9



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION



MODELO DE UTILIDAD []

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

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

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

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

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

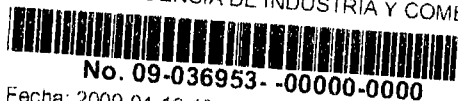
COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable

Fi

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-036953- -00000-0000

Fecha: 2009-04-13 16:48:16 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 111

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

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

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

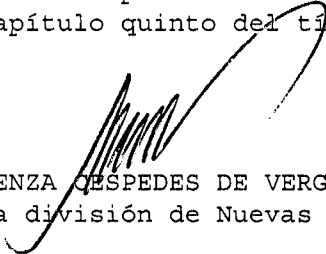
REFERENCIA	Radicación No.	9 36953
	Solicitud internacional	PCT/EP2007/008551
	Fecha inicio fase nacional	13/05/2009
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	Nº 5900

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, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

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

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


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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha **22 MAYO 2009**.
jfernand