Organización y Digitalización CSA Ltda
CSA045021

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

QP

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCIÓN

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

09-5434

21. **EXPEDIENTE No.**

54. **TÍTULO** COMPUESTOS DE BENZOILPIRAZOL, PROCESO PARA SU PRODUCCION Y HERBICIDAS QUE LOS CONTIENEN

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL**

71. **SOLICITANTE** ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD.

DOMICILIO OSAKA, JAPON

74. **APODERADO** EMILIO FERRERO
C.C. 438.019 de Usaquén

22. **BOGOTÁ, D. C.,**

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-054434- -00000-0000
Fecha 2009-05-27 16.51 04 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra 11 PATENTEIYII Eve 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION - Folios 154

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

1 SOLICITUD DE:

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

2 SOLICITANTE (71)

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

Dirección: 3-15, Edobori 1-chome,
Nishi-ku, Osaka-shi,
Osaka 5500002,
Japón

Domicilio: Osaka,
Japón

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. Terumasa KOMYOJI
1925-36, Kagami,
Ryuoh-cho,
Gamo-gun,
Shiga 5202573,
Japón

2. Masamitsu TSUKAMOTO
c/o ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.
Chuo Kenkyusho, 3-1,
Nishi-shibukawa 2-chome,
Kusatsu-shi,
Shiga, 5250025
Japón

3. Hiroshi KIKUGAWA
c/o ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.
Chuo Kenkyusho, 3-1,
Nishi-shibukawa 2-chome,
Kusatsu-shi,
Shiga, 5250025
Japón

4. Hiroshi HATA
c/o ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.
Chuo Kenkyusho, 3-1,
Nishi-shibukawa 2-chome,
Kusatsu-shi,
Shiga, 5250025
Japón

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/JP2007/072239 Fecha: 9 de noviembre de 2007
Publicación Internacional No. WO 2008/065907 A1 Fecha: 5 de junio de 2008

6 Título (54)

COMPUESTOS DE BENZOILPIRAZOL, PROCESO PARA SU PRODUCCIÓN Y HERBICIDAS QUE LOS CONTIENEN

7 Clasificación Internacional (51) C07D 231/020

8 Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	JP	28 de noviembre de 2006	2006-319579

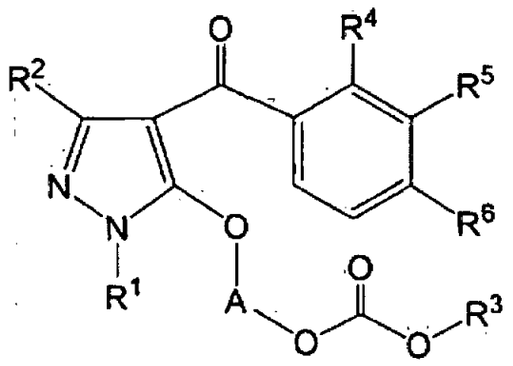
9 **Comprobante de pago No.:** 09-36,592 **Fecha:** 18 de mayo de 2009

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



(I)

12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : _____

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

SCT

4

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2008/065907 A1

   Descripción:

   Páginas 65 en el idioma original

   Páginas 55 en español

   Reivindicaciones: Número (s) 10

   Figuras: Número (s)

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

3. ☒ Extracto de publicación.

NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE INTERNACIONAL

5

ANNEXES

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

179

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.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER- OF- ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned
Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.
domiciliado (s) en/of 3-15, Edobori 1-chome,
Nishi-ku, Osaka-shi, Osaka 550-0002 Japan

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 Nº 72□35, Bogotá, Colombia, en obedecimiento a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su turno, 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 administrativo,

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4ª Nº 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 [illegible] their turn, or both, of [illegible] principal representative, or the [illegible] both of them, shall [illegible] intention not to act as representatives through a declaration [illegible] before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official [illegible] Colombian Consul abroad; and in case of [illegible] shall suffice. If any of the appointees [illegible] 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 suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative

COPIA NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA CORRESPONDE AL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA. BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
20 MAYO 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

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

20 MAYO 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA

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

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 28th day of March, 2003

en/in Osaka, Japan

por/by Masahiko Mizoi, President

Firma

Signature

Masahiko Mizoi

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

20 MAYO 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

© CAVELIER ABOGADOS

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

20 MAYO 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

AUTENTICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

El infrascrito Notario Certifica: Que la firma que antecede de _____

es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de _____
de la compañía _____
_____
,
sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a las leyes de _____
_____
,
que la dirección de dicha compañía es _____
_____
_____
,
y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

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

El _____
_

NOTARIAL AUTHENTICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of
_____
is authentic, that the signatory currently acts in the position of ___
_____
of the company _____
_____.

a company currently existing and organized under the laws of ___
_____
_____,

that the address is _____
_____
_____.

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

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

On _____
_

_____

El Notario Público (Firma-sello) — The Notary Public (Signature-seal)

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre

1. Country: .....
   This public document
2. has been signed by .....
3. acting in the capacity of .....
4. bears the seal/stamp of .....

Certified

5. at ..... 6. the .....
7. by .....
8. No. .....
9. Seal/stamp 10. Signature

.....

.....

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
20 MAYO 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

© CAVELIER ABOGADOS
WPPODE01-179 (MINUTA 12.1.1.2.5)

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

20 MAYO 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

8

NOTARY CERTIFICATE

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

Sigeru Sato

Sigeru Sato

APR. 1. 2003

TOKYO LEGAL AFFAIRS BUREAU
NOTARY
1-9-4 KAJICHO CHIYODA-KU
TOKYO JAPAN

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
20 MAYO 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

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

20 MAYO 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

平成１５年登簿第　61　号

認　　証

添付書面の作成者である石原産業株式会社代表取締役溝井正彦の代理人関口順弘は、本公証人に対し、上記溝井正彦が同書面の署名は自己のものに相違ないことを認めている旨陳述した。

よって、これを認証する。

平成１５年　4　月　1　日、本公証人役場において

東京都千代田区鍛冶町1丁目9番4号

東京法務局所属

公証人

Notary　Sigeru Sato

証　　明

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

平成１５年　4　月　1　日

東京法務局長　寶金敏明

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

20 MAYO 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: JAPAN
   This public document
2. has been signed by Sigeru Sato
3. acting in the capacity of Notary of the Tokyo Legal Affairs Bureau
4. bears the seal/stamp of

Certified

5. at Tokyo　　6. APR. 1. 2003
7. by the Ministry of Foreign Affairs
8. 03- №013610
9. Seal/stamp:　　10. Signature

FOREIGN AFFAIRS

S. Hagiwara

Shinichi HAGIWARA

For the Minister for Foreign Affairs

10

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 05.12/09a 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 mediante el cual **Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.**, domiciliado en 3-15, Edobori 1-chome, Nishi-ku, Osaka-shi, Osaka 550-0002, Japón, 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 832, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia.
Dado y firmado el 28 de marzo de 2003 en Osaka, Japón por Masahiko Mizoi, Presidente.

Firma Ilegible

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
20 MAYO 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

CERTIFICADO NOTARIAL

Por medio del presente se certifica que Yorihiro Sekiguchi, agente del señor Masahiko Mizoi, Presidente de Ishihara Sangyo Kaisha Ltd., quien está autorizado para otorgar el presente poder a nombre de dicha compañía organizada y existente de conformidad con las leyes de Japón, domiciliada en 3-15, Edobori 1-chome, Nishi-ku, Osaka-shi, Osaka, Japón, ha declarado en mí presencia que el susodicho señor Masahiko Mizoi reconoció haber firmado él mismo el adjunto documento de REPRESENTACIÓN Y PODER.

Firma ilegible
Sigeru Sato

DIEGO F. VARGAS
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL

ABR. 1.2003

Oficina de Asuntos Legales de Tokio

NOTARIO

1-9-4 KAJICHO CHIYODA-KU

TOKIO JAPÓN

Texto en Japonés

APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octubre 1961)

1. País: JAPÓN

Este documento público

2. ha sido firmado por Sigeru Sato

3. actuando en calidad de Notario Público de la Oficina de Asuntos Legales de Tokio

4. lleva el sello/estampilla de Sigeru Sato, Notario

certificado

5. en Tokio 6. ABR-1.2003

7. por el Ministerio de Relaciones Exteriores

8. **03-No.013610**

9. Sello/estampilla 10. Firma:

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES · JAPÓN ·

Firma Ilegible

Kazutoyo OYABE

Por el Ministro de Relaciones Exteriores

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

DVZ\DVZ\ID-149550\WPCL002H\COLO 00002-000-020-6

DIEGO F. VARGAS Z.

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL

RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999

MINISTERIO DE JUSTICIA

IH-187-CO
TRi (2009573)

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

356

CESION

Yo, (nosotros) abajo firmado (s)

domiciliado(s) en

aro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s) inventor(es) de la invención:

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

constituida y existente de conformidad con las leyes de

domiciliada en

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada Compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente de modelo de utilidad correspondiente en la República de Colombia

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned
1) Terumasa Komyoji, 2) Masamitsu Tsukamoto, 3) Hiroshi Kikugawa and 4) Hiroshi Hata of 1) of 1925-36, Kagami, Ryuoh-cho, Gamo-gun, Shiga, Japan and 2) to 4) of c/o Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. Chuo Kenkyusho, 3-1, Nishi-shibukawa 2-chome, Kusatsu-shi, Shiga, Japan

State(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the invention:
BENZOYLPYRAZOLE COMPOUNDS, PROCESS FOR THEIR PRODUCTION AND HERBICIDES CONTAINING THEM

State as well, that assign, without reservations or limitations in favour of ISHIHARA SANGYO KAISHA,LTD.

a corporation constituted and existing in conformity with the laws of the
Japan

domicilied in ~~3-15, Edobori 1-chome, Nishi-ku,~~ Osaka-shi, Osaka, 5500002, Japan

all rights inherent to said invention and that the above mentioned company hereby is enabled to apply, in its name, for the corresponding utility patent application, in the Republic of Colombia

Dado y firmado hoy/ Given and signed this

en/in

Firma

Terumasa Komyoji
Terumasa Komyoji

Hiroshi Kikugawa
Hiroshi Kikugawa

Signature

Masamitsu Tsukamoto
Masamitsu Tsukamoto

Hiroshi Hata
Hiroshi Hata

© CAVELIER ABOGADOS
WPPODE01- 356

VB

AUTENTICACION NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____de 200____ ante mí, Notario Público de _____ compareció(eron) personalmente _____

_____

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s) persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es) tiene(n) capacidad legal para otorgarlo.

NOTARIAL AUTHENTICATION (INDIVIDUAL)

On this _____ day of _____ 200_____ before me, a Notary Public of _____ personally appeared _____

_____

to me known, and known to me to be the person(s) who executed that foregoing document, and who has (have) legal capacity to execute it.

_____Notario Público/Notary Public_____

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: .....
   This public document
2. has been signed by .....
3. acting in the capacity of .....
4. bears the seal/stamp of .....

Certified

5. at ..... 6. the .....
7. by .....
8. No. .....
9. Seal/stamp 10. Signature

.....

.....

© CAVELIER ABOGADOS
WPPODE01- 356

4

NOTARY CERTIFICATE

I, the undersigned, Notary do hereby certify that Yorihiro Sekiguchi, an agent of Mr. Terumasa Komyoji, Mr. Masamitsu Tsukamoto, Mr. Hiroshi Kikugawa and Mr. Hiroshi Hata, has stated in my very presence that said Mr. Terumasa Komyoji, Mr. Masamitsu Tsukamoto, Mr. Hiroshi Kikugawa and Mr. Hiroshi Hata acknowledged themselves to have signed the attached document and that their signatures are true and genuine.

Dated: APR. 16. 2009

Nobuyuki Hikita

Nobuyuki Hikita
TOKYO LEGAL AFFAIRS BUREAU
NOTARY
1-9-4 KAJICHO CHIYODA-KU
TOKYO JAPAN

平成２１年登簿第　287　号

認　　証

光明寺輝正(Terumasa Komyoji)、塚本正満(Masamitsu Tsukamoto)、菊川弘司(Hiroshi Kikugawa)及び畑裕士(Hiroshi Hata)の代理人関口順弘は、本職の面前において、添付の書面の署名について、上記四名が自らしたものであることを承認している旨陳述した。

よって、これを認証する。
平成２１年　4　月　16　日、本公証人役場において

東京法務局所属
公証人
Notary　　Nobuyuki Hikita

証　　明

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

平成２１年　4　月　16　日

東京法務局長　　五十嵐義治

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: JAPAN
   This public document
2. has been signed by Nobuyuki Hikita
3. acting in the capacity of Notary of the Tokyo Legal Affairs Bureau
4. bears the seal/stamp of Nobuyuki Hikita, Notary
   Certified
5. at Tokyo
6. APR. 16. 2009
7. by the Ministry of Foreign Affairs
8. 09- № 006387
9. Seal/stamp:
10. Signature

MINISTRY OF FOREIGN AFFAIRS JAPAN

Kazutoyo OYABE
For the Minister for Foreign Affairs

TRADUCCIÓN OFICIAL 123/2009 DE UN DOCUMENTO EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL, REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL AUTORIZADO POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA Y DEBIDAMENTE REGISTRADO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE COLOMBIA. DE ACUERDO CON DICHO DOCUMENTO 1) **TERUSAMA KOMYOJI, 2) MASAMITSU TSUKAMOTO; 3) HIROSHI KIKUGAWA Y 4) HIROSHI HATA**, RESIDENTES RESPECTIVAMENTE EN 1) DE 1925-36, KAGAMI, RYUOH-CHO, GAMO-GUN, SHIGA, JAPÓN Y 2) A 4) DE C/O ISHIBARA SANGYO KAISHA, TD, CHUO KENKYUSHO, 3-1, NISHI-SHIBUKAWA 2-CHOME, KASATSU-SHI, SHIGA, JAPÓN DECLARAN BAJO JURAMENTO SER LOS INVENTORES ÚNICOS Y VERDADEROS DE LA INVENCIÓN **COMPUESTOS DE BENZOILPIRAZOL, PROCESO PARA SU PRODUCCIÓN Y HERBICIDAS QUE LOS CONTIENEN.** ADEMÁS QUE CEDEN SIN RESERVAS NI LIMITACIONES EN FAVOR DE **ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD, UNA** SOCIEDAD CONSTITUIDA Y EXISTENTE DE CONFORMIDAD CON LAS LEYES DE JAPÓN, DOMICILIADA EN 3-15, EDOBORI 1-CHOME, OSAKA-SHI, OSAKA, 5500002, JAPÓN TODOS LOS DERECHOS INHERENTES A DICHA INVENCIÓN Y QUE LA CITADA COMPAÑÍA QUEDA FACULTADA PARA SOLICITAR EN SU NOMBRE LA PATENTE CORRESPONDIENTE EN LA REPÚBLICA DE COLOMBIA. DADO Y FIRMADO POR TERUMASA KOMYOJI, MASAMITSU TSUKAMOTO, HIROSHI KIKUGAWA E IROSHI HATA.

CERTIFICACIÓN NOTARIAL

Yo, el abajo firmante notario por la presente certifico que YORIHIRO SEKUGUCHI, agente de TERUMASA KOMYOJI, MASAMITSU TSUKAMOTO, HIROSI KIKUGAWA Y HIROSHI HATA, declararon en mi

Eduardo Calado N.

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

presencia que las personas arriba mencionadas reconocen haber firmado el documento adjunto y que sus firmas son verídicas y genuinas. Fechado hoy 16 de abril de 2009. FIRMADO: NOUYUKI HIKITA, SELLO: OFICINA DE ASUNTOS JURÍDICOS DE TOKIO, NOTARIO. 1-9-4 KAJICHO CHIYODA-KU, TOKIO, JAPÓN.

APOSTILLA

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

1. PAÍS: JAPÓN

Este documento público

2. ha sido firmado por NOBUYUKI HIKITA

3. quien actúa en su calidad de NOTARIO DE LA OFICINA DE ASUNTOS JURÍDICOS DE TOKIO

4. lleva el sello/estampilla de NOBUYUKI HIKITA, notario

CERTIFICADO

5. en TOKIO 6. el 16 de abril de 2009

7. por el Ministerio de Asuntos Exteriores

8. 09- no. 006387

9. Sello/estampilla: MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES, JAPÓN

10. Firma: KAZUTOYO OYABE, A NOMBRE DEL MINISTERIO DE ASUNTOS EXTERIORES.

COLO-8028-841-010-5

ECN\ECN\ID-149651\WPCL002G

Bogotá, 11 de mayo de 2009.

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
2009 MAY 12 A 9:28
JEFE DE LEGALIZACIONES BOGOTA D.C.

NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

9135 15

Eduardo Calado

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

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
5 June 2008 (05.06.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/065907 A1

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

(21) International Application Number:
PCT/JP2007/072239

(22) International Filing Date:
9 November 2007 (09.11.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
2006-319579 28 November 2006 (28.11.2006) JP

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

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (*for US only*): **KOMYOJI, Terumasa** [JP/JP]; 1925-36, Kagami, Ryuoh-cho, Gamo-gun, Shiga, 5202573 (JP). **TSUKAMOTO, Masamitsu** [JP/JP]; c/o Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., Chuo Kenkyusho, 3-1, Nishi-shibukawa 2-chome, Kusatsu-shi, Shiga, 5250025 (JP). **KIKUGAWA, Hiroshi** [JP/JP]; c/o Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., Chuo Kenkyusho, 3-1, Nishi-shibukawa 2-chome, Kusatsu-shi, Shiga, 5250025 (JP). **HATA, Hiroshi** [JP/JP]; c/o Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., Chuo Kenkyusho, 3-1, Nishi-shibukawa 2-chome, Kusatsu-shi, Shiga, 5250025 (JP).

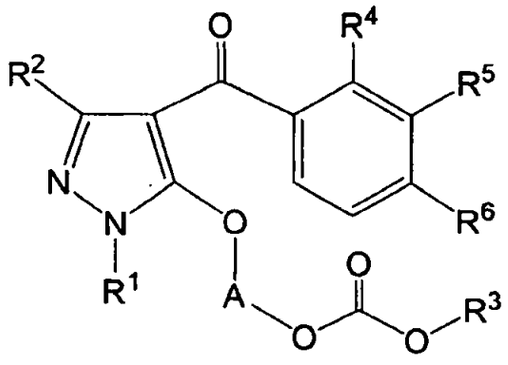
(74) Agents: **SENMYO, Kenji** et al.; 4th Floor, SIA Kanda Square, 17, Kanda-konyacho, Chiyoda-ku, Tokyo 1010035 (JP).

(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, JP, 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: BENZOYLPYRAZOLE COMPOUNDS, PROCESS FOR THEIR PRODUCTION AND HERBICIDES CONTAINING THEM



(I)

(57) Abstract: The present invention provides a novel herbicide showing excellent herbicidal effects, which has a wide application range including agricultural fields and non-agricultural fields and various application methods including soil treatment and foliage treatment. A benzoylpyrazole compound represented by the formula (I) or its salt: wherein R_1 is alkyl, R_2 is a hydrogen atom or alkyl, R_3 is alkyl, R_4 is alkyl or halogen, R_5 is alkyl substituted by one Y_1, haloalkoxy, alkoxy substituted by one Y_2, or alkoxycarbonyl, R_6 is alkylsulfonyl, A is alkylene substituted by at least one alkyl, Y_1 is alkoxy or haloalkoxy, and Y_2 is alkoxy; a process for its production; a herbicide containing it as an active ingredient; and a method for controlling undesired plants or inhibiting their growth, which comprises applying a herbicidally effective amount thereof to the undesired plants or to a place where they grow.

WO 2008/065907 A1

DESCRIPTION

BENZOYLPYRAZOLE COMPOUNDS, PROCESS FOR THEIR PRODUCTION AND HERBICIDES CONTAINING THEM

TECHNICAL FIELD

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

BACKGROUND ART

EP0352543A and EP0282944A disclose benzoylpyrazole compounds. However, benzoylpyrazole compounds represented by the following formula (I) are not specifically disclosed therein.

DISCLOSURE OF THE INVENTION

OBJECT TO BE ACCOMPLISHED BY THE INVENTION

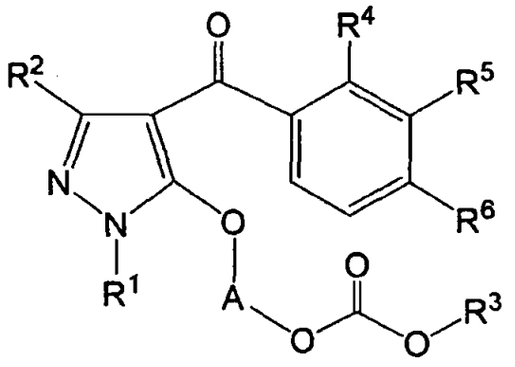
Heretofore, herbicides which have excellent herbicidal activities against weeds and which are safe to crop plants, have been desired for labor saving in the operation of controlling weeds and for improvement of productivity of agricultural and horticultural plants. In development of new herbicides in future, it is desired to develop compounds capable of exhibiting desired herbicidal activities while their dosages are controlled to be low. Further, it is desired to develop compounds

which will not remain in soil more than necessary while exhibiting practical residual effectiveness. Further, it is desired to develop compounds which are highly safe to animals. However, search for novel compounds suitable for such an object depends on trial and error.

MEANS TO ACCOMPLISH THE OBJECT

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

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



(I)

wherein R^1 is alkyl, R^2 is a hydrogen atom or alkyl, R^3 is alkyl, R^4 is alkyl or halogen, R^5 is alkyl substituted by one Y^1, haloalkoxy, alkoxy substituted by one Y^2, or alkoxycarbonyl, R^6 is alkylsulfonyl, A is alkylene substituted by at least one alkyl, Y^1 is alkoxy or

haloalkoxy, and Y^2 is alkoxy; a process for producing it; a herbicide containing it as an active ingredient; and a method for controlling undesired plants or inhibiting their growth, which comprises applying a herbicidally effective amount of it to the undesired plants or to a place where they grow.

The compounds represented by the formula (I) realize a remarkable improvement in the herbicidal activities against weeds as compared with conventional compounds of similar types and have a high safety to crop plants.

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

In the above formula (I), the alkyl or alkyl moiety may be linear or branched, and specific examples thereof include C_{1-9} alkyl such as methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, iso-pentyl, neopentyl, tert-pentyl, n-hexyl, iso-hexyl, n-heptyl, n-octyl and n-nonyl.

In the above formula (I), the halogen or halogen as a substituent may be an atom of fluorine, chlorine, bromine or iodine. The number of halogens as substituents may be one or more, and if more, they may be the same or different. Further, the positions for substitution of such halogens may be any positions.

In the above formula (I), the alkylene moiety may be a C_{1-9} alkylene such as methylene, ethylene, trimethylene, tetramethylene, pentamethylene, hexamethylene,

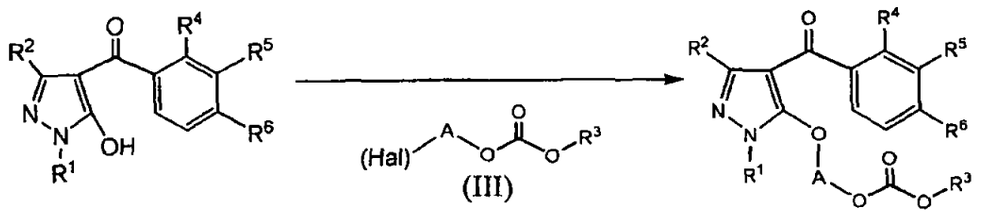
heptamethylene, octamethylene or nonamethylene.

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

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

The benzoylpyrazole compound represented by the above formula (I) or its salt (hereinafter referred to simply as the compound of the present invention) can be produced by the following reaction (A) and in accordance with a usual method for producing a salt.

(A)



(II) (I)

wherein R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 and A are as defined above, and Hal is halogen.

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

The above reaction can be carried out in the presence of a base, as the case requires. The base may be either an inorganic base or an organic base. The

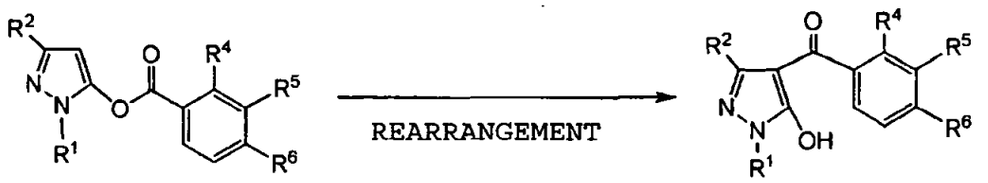
organic base may, for example be a tertiary amine such as triethylamine or diisopropylethylamine; pyridine, 4-(dimethylamino)pyridine, or 2,6-lutidine. The inorganic base may, for example, be an alkali metal carbonate such as sodium carbonate or potassium carbonate; an alkali metal hydrogencarbonate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

The above reaction may be carried out in the presence of a catalyst. The catalyst may, for example, be n-butyl ammonium bromide, n-butyl ammonium chloride, tetra-n-butylphophonium bromide, sodium iodide or potassium iodide.

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

The compound represented by the above formula (II) may be produced in accordance with the following reaction (B).

(B)



(IV) (II)

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

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

The above reaction can be carried out in the presence of a solvent, as the case requires. The solvent may be any solvent so long as it is inert to the reaction. It may, for example, be a halogenated hydrocarbon such as methylene chloride, chloroform, dichloroethane or trichloroethane; an aromatic hydrocarbon such as benzene, toluene, xylene or nitrobenzene; an ester such as methyl acetate, ethyl acetate or propyl acetate; an aprotic polar solvent such as acetonitrile, DMF, DMSO, DMA, HMPA or sulfolane; or an ether such as diethyl ether, dioxane, THF or dimethoxyethane. As the solvent, one or more of them may suitably be selected.

The above reaction can be carried out in the presence of a base, as the case requires. The base may be either an organic base or an inorganic base, and those exemplified in the above reaction (A) may, for example,

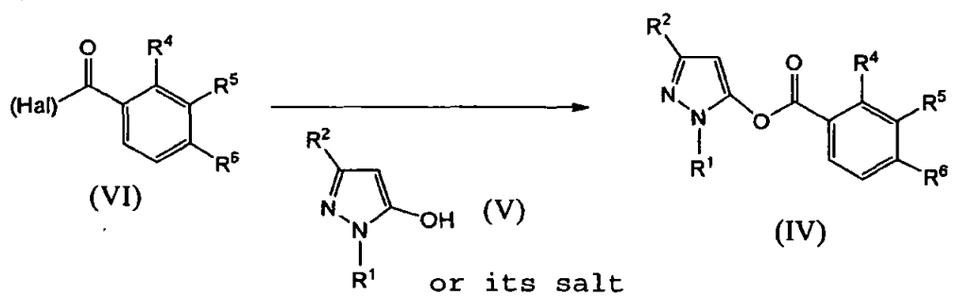
be mentioned. With respect to these bases, one or more of them may suitably be selected and mixed for use in an amount of from 0.01 to 100 equivalents to the compound of the formula (IV).

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

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

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

(C)



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

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

The above reaction can be carried out in the

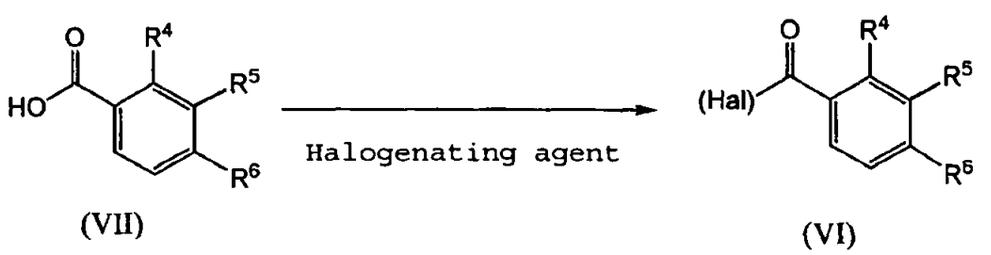
presence of a solvent, as the case requires. The solvent may be any solvent so long as it is inert to the reaction, and those exemplified in the above reaction (B) may, for example, be mentioned. One or more of them may suitably be selected.

The above reaction can be carried out in the presence of a base, as the case requires. The base may be an organic base or an inorganic base, and those exemplified in the above reaction (A) may, for example, be mentioned. With respect to such these bases, one or more of them may suitably be selected and mixed for use in an amount of from 1 to 100 equivalents to the compound of the formula (VI).

The reaction temperature for the above reaction is usually from 0°C to 150°C, and the reaction time is usually from 1 minute to 48 hours.

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

(D)



(VII) (VI)

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

In the above reaction, a halogenating agent such as thionyl chloride or oxalyl chloride is reacted in an

amount of from 1 to 100 equivalents to the compound represented by the formula (VII).

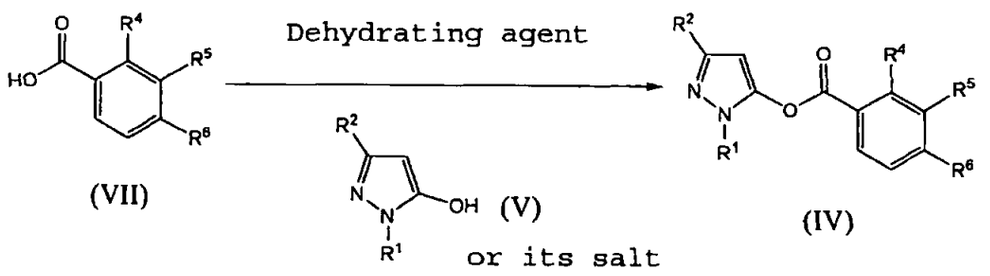
The above reaction can be carried out in the presence of a solvent, as the case requires. The solvent may be any solvent so long as it is a solvent inert to the reaction, and those exemplified in the above reaction (B) may, for example, be mentioned. One or more of them may suitably be selected.

For the above reaction, a catalyst may be used as the case requires. The catalyst may, for example, be DMF.

The reaction temperature for the above reaction is usually from 0°C to 150°C, and the reaction time is usually from 1 minute to 48 hours.

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

(E)



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

Namely, the compound represented by the formula (IV) can be produced by reacting a compound represented by the formula (V) or its salt, such as a hydrochloride, a

sulfate or a nitrate, with a compound represented by the formula (VII) by means of a dehydrating agent.

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

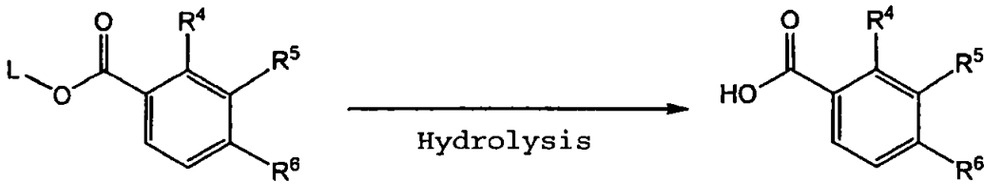
The above reaction can be carried out in the presence of a solvent, as the case requires. The solvent may be any solvent so long as it is inert to the reaction, and those exemplified in the above reaction (B) may, for example, be mentioned. One or more of them may suitably be selected.

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

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

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

(F)



(VIII) (VII)

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

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

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

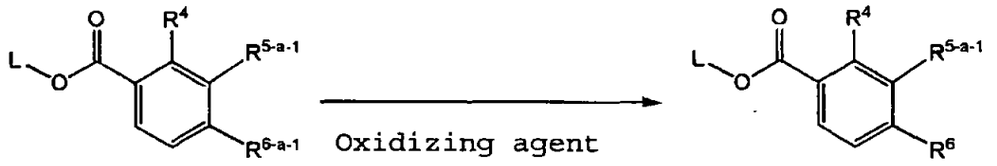
The above reaction can be carried out in the presence of a base or an acid, as the case requires. The base may be either an organic base or an inorganic base, and those exemplified in the above reaction (A) may, for example, be mentioned. The acid may, for example, be hydrochloric acid, sulfuric acid or perchloric acid. As

the base or acid, one or more of them may suitably be selected and mixed for use in an amount of from 1 to 100 equivalents to the compound represented by the formula (VIII).

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

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

(G)



(IX) (VIII-a-1)

wherein R^{5-a-1} is alkoxy substituted by one Y^2, or haloalkoxy, R^{6-a-1} is alkylthio, and L, R^4, R^6 and Y^2 are as defined above.

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

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

The solvent to be used for the above reaction may be any solvent so long as it is inert to the reaction, and

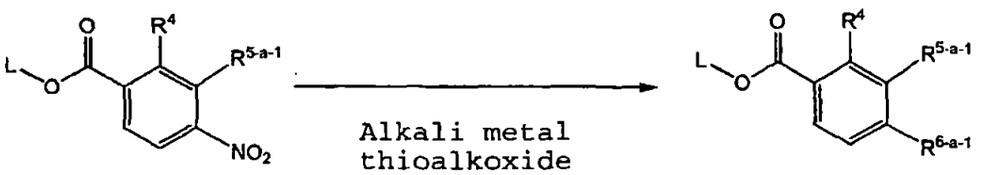
it may, for example, be a halogenated hydrocarbon such as methylene chloride, chloroform, dichloroethane or trichloroethane; a ketone such as acetone or methyl ethyl ketone; an ether such as diethyl ether, dioxane, THF or dimethoxyethane; or acetic acid. As the solvent, one or more of them may suitably be selected.

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

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

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

(H)



(X) (IX)

wherein L, R^4, R^{5-a-1} and R^{6-a-1} are as defined above.

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

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

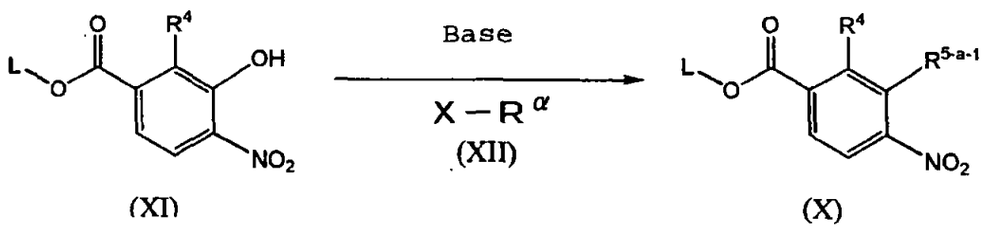
or sodium thioethoxide.

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

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

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

(I)



wherein R^{α} is alkyl substituted by one Y^2, or haloalkyl, X is a leaving group such as halogen or a methane sulfonyloxy group, and L, R^4, R^{5-a-1} and Y^2 are as defined above.

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

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

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

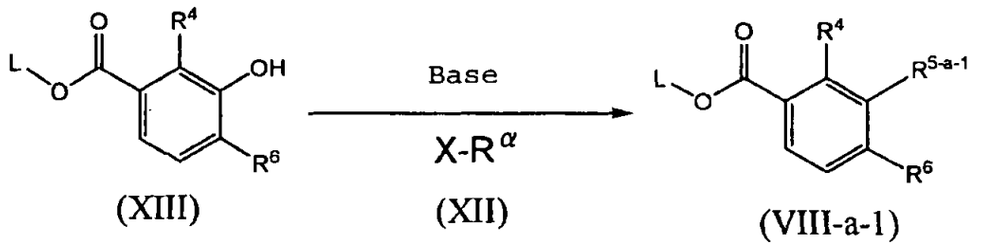
The above reaction can be carried out in the presence of a catalyst, as the case requires. The catalyst may, for example, be potassium iodide or tetra-n-butylammonium iodide.

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

The compound represented by the above formula (VIII-

a-1) can be produced in accordance with the following reaction (J), other than the above method.

(J)



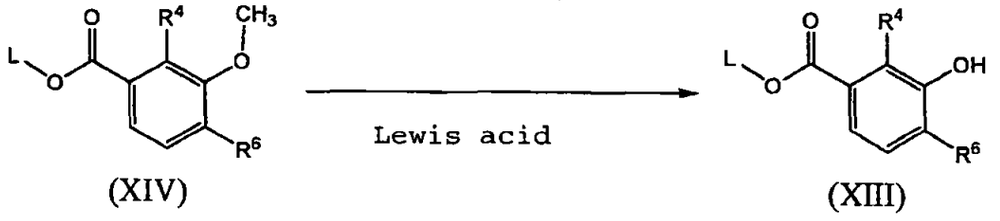
wherein L, R^4, R^{5-a-1}, R^6, R^{α} and X are as defined above.

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

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

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

(K)



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

Namely, the compound represented by the formula (XIII) can be produced by reacting a compound represented

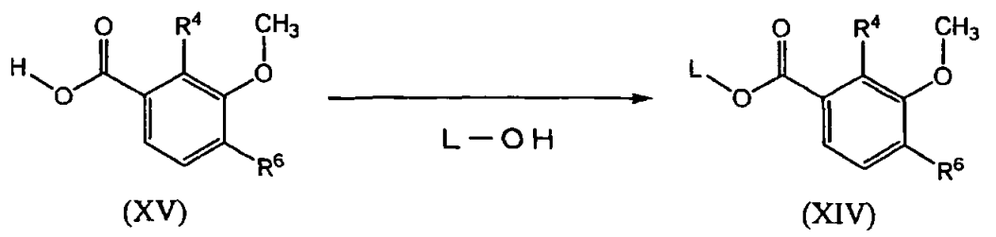
by the formula (XIV) with a Lewis acid such as boron tribromide, aluminum chloride or iron bromide.

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

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

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

(L)



(XV) (XIV)

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

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

formula (XV).

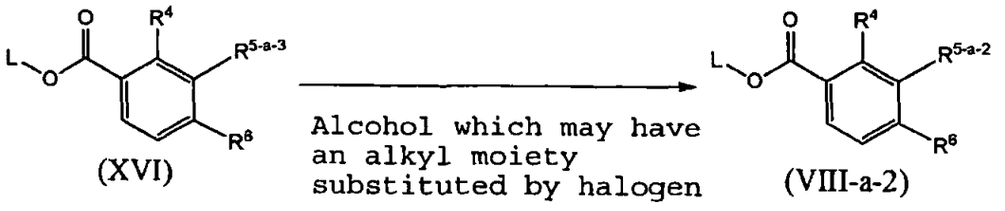
The above reaction can be carried out in the presence of a solvent, as the case requires. The solvent may be any solvent so long as it is inert to the reaction, and it may, for example, be an aromatic hydrocarbon such as benzene, toluene or xylene; an ester such as methyl acetate, ethyl acetate or propyl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

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

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

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

(M)



wherein R^{5-a-2} is alkyl substituted by one Y^1, R^{5-a-3} is bromoalkyl, and L, R^4, R^6 and Y^1 are as defined above.

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

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

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

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

application, etc.

The compounds of the present invention are capable of controlling a wide range of undesired weeds, such as gramineae such as barnyardgrass (Echinochloa crus-galli L.、Echinochloa oryzicola vasing.), crabgrass (Digitaria sanguinalis L.、Digitaria ischaemum Muhl.、Digitaria adscendens Henr.、Digitaria microbachne Henr.、Digitaria horizontalis Willd.), green foxtail (Setaria viridis L.), giant foxtail (Setaria faberi Herrm.), yellow foxtail (Setaria lutescens Hubb.), goosegrass (Eleusine indica L.), wild oat (Avena fatua L.), johnsongrass (Sorghum halepense L.), quackgrass (Agropyron repens L.), alexandergrass (Brachiaria plantaginea), guineagrass (Panicum maximum Jacq.), paragrass (Panicum purpurascens), sprangletop (Leptochloa chinensis), red sprangletop (Leptochloa panicea), annual bluegrass (Poa annua L.), black grass (Alopecurus myosuroides Huds.), cholorado bluestem (Agropyron tsukushiense (Honda) Ohwi), broadleaf signalgrass (Brachiaria platyphylla Nash), southern sandbur (Cenchrus echinatus L.), italian ryegrass (Lolium multiflorum Lam.), and bermudagrass (Cynodon dactylon Pers.); cyperaceae such as rice flatsedge (Cyperus iria L.), purple nutsedge (Cyperus rotundus L.), yellow nutsedge (Cyperus esculentus L.), Japanese bulrush (Scirpus juncoides), flatsedge (Cyperus serotinus), small-flower umbrellaplant (Cyperus difformis), slender spikerush (Eleocharis acicularis),

and water chestnut (Eleocharis kuroguwai); alismataceae such as Japanese ribbon waparo (Sagittaria pygmaea), arrow-head (Sagittaria trifolia), and narrowleaf waterplantain (Alisma canaliculatum); pontederiaceae such as monochoria (Monochoria vaginalis), and monochoria species (Monochoria korsakowii); scrophulariaceae such as false pimpernel (Lindernia pyxidaria), and abunome (Dopatrium junceum); lythraceae such as toothcup (Rotala india), and red stem (Ammannia multiflora); elatinaceae such as long stem waterwort (Elatine triandra SCHK.); malvaceae such as velvetleaf (Abutilon theophrasti MEDIC.), and prickly sida (Sida spinosa L.); compositae such as common cocklebur (Xanthium strumarium L.), common ragweed (Ambrosia elatior L.), thistle (Breea setosa (BIEB.) KITAM.), hairy galinsoga (Galinsoga ciliata Blake), wild chamomile (Matricaria chamomilla L.); solanaceae such as black nightshade (Solanum nigrum L.), and jimsonweed (Datura stramonium); amaranthaceae such as slender amaranth (Amaranthus viridis L.), and redroot pigweed (Amaranthus retroflexus L.); polygonaceeae such as pale smartweed (Polygonum lapathifolium L.), ladysthumb (Polygonum persicaria L.), wild buckwheat (Polygonum convolvulus L.), and knotweed (Polygonum aviculare L.); cruciferae such as flexuous bittercress (Cardamine flexuosa WITH.), shepherd's-purse (Capsella bursa-pastoris Medik.), and indian mustard (Brassica juncea Czern.); convolvulaceae such as tall morningglory

(Ipomoea purpurea L.), field bindweed (Calystegia arvensis L.), and ivyleaf morningglory (Ipomoea hederacea Jacq.); Chenopodiaceae such as common lambsquarters (Chenopodium album L.), and mexican burningbush (Kochia scoparia Schrad.); Portulacaceae such as common purslane (Portulaca oleracea L.); leguminosae such as sicklepod (Cassia obtusifolia L.); caryophyllaceae such as common chickweed (Stellaria media L.); labiatae such as henbit (Lamium amplexicaule L.); rubiaceae such as catchweed (Galium spurium L.); euphorbiaceae such as threeseeded copperleaf (Acalypha australis L.); and Commelinaceae such as common dayflower (Commelina communis L.).

Therefore, they can be effectively used for selectively controlling noxious weeds or nonselectively controlling noxious weeds in cultivation of useful crops such as corn (Zea mays L.), soybean (Glycine max Merr.), cotton (Gossypium spp.), wheat (Triticum spp.), rice (Oryza sativa L.), barley (Hordeum vulgare L.), rye (Secale cereale L.), oat (Avena sativa L.), sorgo (Sorghum bicolor Moench), rape (Brassica napus L.), sunflower (Helianthus annuus L.), sugar beet (Beta vulgaris L.), sugar cane (Saccharum officinarum L.), japanese lawngrass (Zoysia japonica stend), peanut (Arachis hypogaea L.), flax (Linum usitatissimum L.), tobacco (Nicotiana tabacum L.), and coffee (Coffea spp.). Particularly, the compounds of the present invention are effectively used for selectively controlling noxious

weeds in cultivation of corn, soybean, cotton, wheat, rice, rape, sunflower, sugar beet, sugar cane, japanese lawngrass, peanut, flax, tobacco, coffee, and the like, and among these, especially corn, wheat, rice, japanese lawngrass and the like. In cultivation of such crop plants, for example, in cultivation of corn, among the above-mentioned noxious weeds, gramineae and malvaceae are, for example, typical noxious weeds, and green foxtail, guineagrass and velvet leaf belonging thereto may, for example, be mentioned as hardly controllable weeds. While having safety to crop plants, the compounds of the present invention can be used particularly effectively not only to control the above noxious weeds but also to control hardly controllable noxious weeds such as green foxtail, guineagrass and velvet leaf.

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

The additives to be used for the formulation include,

for example, a solid carrier such as diatomaceous earth, slaked lime, calcium carbonate, talc, white carbon, kaoline, bentonite, a mixture of kaolinite and sericite, clay, sodium carbonate, sodium bicarbonate, mirabilite, zeolite or starch; a solvent such as water, toluene, xylene, solvent naphtha, dioxane, acetone, isophorone, methyl isobutyl ketone, chlorobenzene, cyclohexane, dimethyl sulfoxide, N,N-dimethylformamide, dimethylacetamide, N-methyl-2-pyrrolidone or an alcohol; an anionic surfactant such as a salt of fatty acid, a benzoate, an alkylsulfosuccinate, a dialkylsulfosuccinate, a polycarboxylate, a salt of alkylsulfuric acid ester, an alkyl sulfate, an alkylaryl sulfate, an alkyl diglycol ether sulfate, a salt of alcohol sulfuric acid ester, an alkyl sulfonate, an alkylaryl sulfonate, an aryl sulfonate, a lignin sulfonate, an alkyldiphenyl ether disulfonate, a polystyrene sulfonate, a salt of alkylphosphoric acid ester, an alkylaryl phosphate, a styrylaryl phosphate, a salt of polyoxyethylene alkyl ether sulfuric acid ester, a polyoxyethylene alkylaryl ether sulfate, a salt of polyoxyethylene alkylaryl ether sulfuric acid ester, a polyoxyethylene alkyl ether phosphate, a salt of polyoxyethylene alkylaryl phosphoric acid ester, a salt of polyoxyethylene aryl ether phosphoric acid ester, a naphthalene sulfonate condensed with formaldehyde or an alkylnaphthalene sulfonate condensed with formaldehyde; a nonionic surfactant such

as a sorbitan fatty acid ester, a glycerin fatty acid ester, a fatty acid polyglyceride, a fatty acid alcohol polyglycol ether, acetylene glycol, acetylene alcohol, an oxyalkylene block polymer, a polyoxyethylene alkyl ether, a polyoxyethylene alkylaryl ether, a polyoxyethylene styrylaryl ether, a polyoxyethylene glycol alkyl ether, polyethylene glycol, a polyoxyethylene fatty acid ester, a polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, a polyoxyethylene glycerin fatty acid ester, a polyoxyethylene hydrogenated castor oil or a polyoxypropylene fatty acid ester; and a vegetable oil or mineral oil such as olive oil, kapok oil, castor oil, palm oil, camellia oil, coconut oil, sesame oil, corn oil, rice bran oil, peanut oil, cottonseed oil, soybean oil, rapeseed oil, linseed oil, tung oil or liquid paraffins. These additives may suitably be selected for use alone or in combination as a mixture of two or more of them, so long as the object of the present invention is met. Further, additives other than the above-mentioned may be suitably selected for use among those known in this field. For example, various additives commonly used, such as a filler, a thickener, an anti-settling agent, an anti-freezing agent, a dispersion stabilizer, a safener, an anti-mold agent, a bubble agent, a disintegrator and a binder, may be used. The mix ratio by weight of the compound of the present invention to such various additives may be from 0.1:99.9 to 95:5, preferably from

0.2:99.8 to 85:15.

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

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

herbicides may separately be formulated so that they may be mixed for use at the time of application, or they may be formulated together. The present invention includes such a mixed herbicidal composition.

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

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

(1) Those which are believed to exhibit herbicidal

effects by disturbing hormone activities of plants, such as a phenoxy type such as 2,4-D, 2,4-D-butotyl, 2,4-D-butyl, 2,4-D-dimethylammonimum, 2,4-D-diolamine, 2,4-D-ethyl, 2,4-D-2-ethylhexyl, 2,4-D-isobutyl, 2,4-D-isoctyl, 2,4-D-isopropyl, 2,4-D-isopropylammonium, 2,4-D-sodium, 2,4-D-isopropanolammonium, 2,4-D-trolamine, 2,4-DB, 2,4-DB-butyl, 2,4-DB-dimethylammonium, 2,4-DB-isoctyl, 2,4-DB-potassium, 2,4-DB-sodium, dichlorprop, dichlorprop-butotyl, dichlorprop-dimethylammonium, dichlorprop-isoctyl, dichlorprop-potassium, dichlorprop-P, dichlorprop-P-dimethylammonium, dichlorprop-P-potassium, dichlorprop-P-sodium, MCPA, MCPA-butotyl, MCPA-dimethylammonium, MCPA-2-ethylhexyl, MCPA-potassium, MCPA-sodium, MCPA-thioethyl, MCPB, MCPB-ethyl, MCPB-sodium, mecoprop, mecoprop-butotyl, mecoprop-sodium, mecoprop-P, mecoprop-P-butotyl, mecoprop-P-dimethylammonium, mecoprop-P-2-ethylhexyl, mecoprop-P-potassium, naproanilide or clomeprop; an aromatic carboxylic acid type such as 2,3,6-TBA, dicamba, dicamba-butotyl, dicamba-diglycolamine, dicamba-dimethylammonium, dicamba-diolamine, dicamba-isopropylammonium, dicamba-potassium, dicamba-sodium, dichlobenil, picloram, picloram-dimethylammonium, picloram-isoctyl, picloram-potassium, picloram-triisopropanolammonium, picloram-triisopropylammonium, picloram-trolamine, triclopyr, triclopyr-butotyl, triclopyr-triethylammonium, clopyralid, clopyralid-olamine, clopyralid-potassium,

clopyralid-triisopropanolammonium or aminopyralid; and others such as naptalam, naptalam-sodium, benazolin, benazolin-ethyl, quinclorac, quinmerac, diflufenzopyr, diflufenzopyr-sodium, fluroxypyr, fluroxypyr-2-butoxy-1-methylethyl, fluroxypyr-meptyl, chlorflurenol or chlorflurenol-methyl.

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

(3) Quaternary ammonium salt type such as paraquat or diquat, which is believed to be converted to free

radicals by itself to form active oxygen in the plant body and shows rapid herbicidal efficacy.

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

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

tefuryltrione (AVH-301), isoxaflutole, difenzoquat, difenzoquat-metilsulfate, isoxachlortole, benzobicyclon, picolinafen or beflubutamid.

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

(7) Those which are believed to exhibit herbicidal effects by inhibiting an amino acid biosynthesis of plants, such as a sulfonylurea type such as chlorimuron-ethyl, chlorimuron, sulfometuron-methyl, sulfometuron, primisulfuron-methyl, primisulfuron, bensulfuron-methyl, bensulfuron, chlorsulfuron, metsulfuron-methyl, metsulfuron, cinosulfuron, pyrazosulfuron-ethyl, pyrazosulfuron, azimsulfuron, flazasulfuron, rimsulfuron, nicosulfuron, imazosulfuron, cyclosulfamuron,

prosulfuron, flupyrsulfuron-methyl-sodium, flupyrsulfuron, triflusulfuron-methyl, triflusulfuron, halosulfuron-methyl, halosulfuron, thifensulfuron-methyl, thifensulfuron, ethoxysulfuron, oxasulfuron, ethametsulfuron, ethametsulfuron-methyl, iodosulfuron, iodosulfuron-methyl-sodium, sulfosulfuron, triasulfuron, tribenuron-methyl, tribenuron, tritosulfuron, foramsulfuron, trifloxysulfuron, trifloxysulfuron-sodium, mesosulfuron-methyl, mesosulfuron, orthosulfamuron, flucetosulfuron, amidosulfuron, TH-547, a compound disclosed in WO2005092104; a triazolopyrimidinesulfonamide type such as flumetsulam, metosulam, diclosulam, cloransulam-methyl, florasulam or penoxsulam; an imidazolinone type such as imazapyr, imazapyr-isopropylammonium, imazethapyr, imazethapyr-ammonium, imazaquin, imazaquin-ammonium, imazamox, imazamox-ammonium, imazamethabenz, imazamethabenz-methyl or imazapic; a pyrimidinylsalicylic acid type such as pyrithiobac-sodium, bispyribac-sodium, pyriminobac-methyl, pyribenzoxim, pyriftalid, pyrimisulfan (KUH-021); a sulfonylaminocarbonyltriazolinone type such as flucarbazone, flucarbazone-sodium, propoxycarbazone-sodium or propoxycarbazone; and others such as glyphosate, glyphosate-sodium, glyphosate-potassium, glyphosate-ammonium, glyphosate-diammonium, glyphosate-isopropylammonium, glyphosate-trimesium, glyphosate-sesquisodium, glufosinate, glufosinate-ammonium,

bilanafos, bilanafos-sodium or cinmethylin.

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

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

dalapon-sodium, TCA-sodium or trichloroacetic acid.

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

(11) Those which are believed to exhibit herbicidal effects by being parasitic on plants, such as Xanthomonas campestris, Epicoccosirus nematosorus, Epicoccosirus nematosperus, Exserohilum monoseras or Drechsrela monoceras.

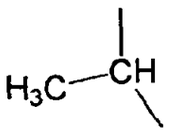
Examples of preferred embodiments of the present invention are shown below, but the present invention is by no means restricted thereto.

(1) A benzoylpyrazole compound of the above formula (I) or its salt, wherein R^1 is alkyl, R^2 is a hydrogen atom or alkyl, R^3 is alkyl, R^4 is alkyl, R^5 is alkyl

substituted by one Y^1, alkoxy substituted by one Y^2, or alkoxycarbonyl, R^6 is alkylsulfonyl, A is alkylene substituted by one alkyl, Y^1 is alkoxy or haloalkoxy, and Y^2 is alkoxy.

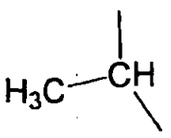
(2) The benzoylpyrazole compound or its salt of the above (1), wherein R^2 is a hydrogen atom and R^5 is alkoxy substituted by one alkoxy.

(3) The benzoylpyrazole compound or its salt of the above (1), wherein R^1 is methyl, R^2 is a hydrogen atom, R^3 is methyl, R^4 is methyl, R^5 is 2-methoxyethoxy, R^6 is methylsulfonyl, and A is the formula (a-1):



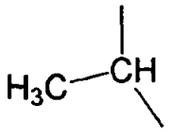
(a-1)

(4) The benzoylpyrazole compound or its salt of the above (1), wherein R^1 is methyl, R^2 is a hydrogen atom, R^3 is ethyl, R^4 is methyl, R^5 is 2-methoxyethoxy, R^6 is methylsulfonyl, and A is the formula (a-1):



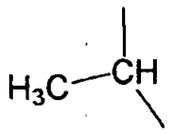
(a-1)

(5) The benzoylpyrazole compound or its salt of the above (1), wherein R^1 is methyl, R^2 is a hydrogen atom, R^3 is isopropyl, R^4 is methyl, R^5 is 2-methoxyethoxy, R^6 is methylsulfonyl, and A is the formula (a-1):



(a-1)

(6) The benzoylpyrazole compound or its salt of the above (1), wherein R^1 is methyl, R^2 is a hydrogen atom, R^3 is ethyl, R^4 is methyl, R^5 is methoxymethyl, R^6 is methylsulfonyl, and A is the formula (a-1):



(a-1)

(7) A herbicidal composition comprising a benzoylpyrazole compound of the above formula (I) or its salt, and an agricultural adjuvant.

(8) A method for controlling undesired plants or inhibiting their growth, which comprises applying a herbicidally effective amount of the benzoylpyrazole compound of the above formula (I) or its salt to the undesired plants or to a place where they grow.

(9) The method of the above (8), wherein the undesired plants are controlled or their growth is inhibited in a corn field.

(10) The method of the above (9), wherein the corn is a transformed one.

(11) The method of the above (8), wherein the undesired plants are controlled or their growth is inhibited in a wheat, a barley, or a rye field.

(12) The method of the above (8), wherein the

undesired plants are controlled or their growth is inhibited in a rice field.

(13) The method of the above (8), wherein the undesired plants are controlled or their growth is inhibited in a non-agricultural field.

(14) Use of a benzoylpyrazole compound of the above formula (I) or its salt, as an active ingredient for a selective herbicide in a corn field.

Now, the present invention will be described in further detail with reference to Examples. However, it should be understood that the present invention is by no means restricted to such specific Examples.

A Preparation Example for a compound of the present invention is described below.

PREPARATION EXAMPLE

Preparation of 1-(4-(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1-methyl-1H-pyrazol-5-yloxy)ethyl ethylcarbonate (compound No. 2 as described hereinafter)

(1) Methyl 3-hydroxy-2-methyl-4-nitrobenzoate (1.55 g) and 2-chloroethyl methyl ether (1.8 g) were dissolved in anhydrous DMF (20 mL), and potassium carbonate (1.25 g) and potassium iodide (300 mg) were added, followed by stirring at 90°C for 20 hours. To the reaction mixture, ethyl acetate (200 mL) was added, followed by washing twice with saturated brine. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and then concentrated under

reduced pressure to obtain methyl 3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-nitrobenzoate (2.1 g) as pale yellow solid.

^{1}H-NMR (400 MHz $CDCl_3$ δppm): 2.54(3H, s), 3.39(3H, s), 3.70(2H, m), 3.91(3H, m), 4.11(2H, m), 7.59(1H, d, J=8.0Hz), 7.64(1H, d, J=8.0Hz).

(2) Methyl 3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-nitrobenzoate (31 g) was dissolved in anhydrous DMF (300 mL), and sodium thiomethoxide (purity: 95%, 8.92 g) was added at room temperature, followed by stirring for 45 minutes. To the reaction mixture, ethyl acetate (400 mL) was added and washed once with 1 N hydrochloric acid (150 mL) and washed twice with saturated brine. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, and the solvent was distilled off under reduced pressure to obtain methyl 3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylthio)benzoate (30 g) as a solid.

^{1}H-NMR (400 MHz $CDCl_3$ δppm): 2.24(3H, s), 2.53(3H, s), 3.48(3H, s), 3.78(2H, m), 3.86(3H, s), 4.01(2H, m), 6.96(1H, d, J=8.4Hz), 7.68(1H, d, J=8.4Hz).

(3) Methyl 3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylthio)benzoate (30 g) was dissolved in acetic acid (300 mL), and sodium tungstate dihydrate (0.08 equivalent, 2.9 g) was added. Hydrogen peroxide (30%, 38 mL) was dropwise added thereto at room temperature over a period of 10 minutes. The reaction mixture was stirred at room temperature for three hours, and then, ethyl acetate (300 mL) and hexane (300 mL) were added, followed

by washing three times with saturated brine. The organic layer was washed with a saturated sodium hydrogen carbonate aqueous solution and then dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was distilled off under reduced pressure to obtain methyl 3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoate (26 g).

^{1}H-NMR (400 MHz $CDCl_3$ δppm): 2.54(3H, s), 3.26(3H, s), 3.46(3H, s), 3.79(2H, m), 3.91(3H, s), 4.19(2H, m), 7.71(1H, d, J=8.4Hz), 7.84(1H, d, J=8.4Hz)

(4) Methyl 3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoate (26 g) was dissolved in methanol (200 mL), and a 20% NaOH aqueous solution (50 mL)was added at room temperature. After stirring for one hour, methanol was distilled off under reduced pressure. To the residue, 2N hydrochloric acid (100 mL) was added, followed by extraction with ethyl acetate (500 mL). The organic layer was washed with saturated brine and dried over anhydrous sodium sulfate, and then, the solvent was distilled off under reduced pressure. To the residue, a mixed solvent (ethyl acetate:hexane=1:1, 50 mL) was added, and the mixture was left to stand at 5°C for 12 hours. The obtained crystals were collected by filtration to obtain 3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoic acid (19.5 g).

^{1}H-NMR (400 MHz $CDCl_3$ δppm): 2.63(3H, s), 3.31(3H, s), 3.49(3H, s), 3.83(2H, m), 4.23(2H, m), 7.91(2H, s).

(5) 3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-

(methylsulfonyl)benzoic acid (10 g) was dissolved in chloroform (200 mL), and oxalyl chloride (6.0 mL) and DMF (catalytic amount) were added at room temperature. After stirring for one hour, chloroform and unreacted oxalyl chloride were distilled off under reduced pressure. To the residue, 1-methyl-1H-pyrazol-5-ol (3.8 g), 4-dimethylaminopyridine (8.5 g), tetrahydrofuran (200 mL) and triethylamine (7.3 mL) were added, followed by refluxing under heating for one hour. Then, to the cooled reaction mixture, ethyl acetate (50 mL) was added and washed sequentially with saturated brine and 0.30N hydrochloric acid (200 mL) and dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was distilled off under reduced pressure, and the residue was washed with hexane to obtain 3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoic acid 1-methyl-1H-pyrazol-5-yl ester (7.8 g).

^{1}H-NMR (400 MHz $CDCl_3$ δppm): 2.66(3H, s), 3.32(3H, s), 3.49(3H, s), 3.81(3H, s), 3.83(2H, m), 4.25(2H, m), 6.28(1H, d, J=2.0Hz), 7.49(1H, d, J=2.0Hz), 7.99(2H, s).

(6) 3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoic acid 1-methyl-1H-pyrazol-5-yl ester (7.8 g) was dissolved in acetonitrile (100 mL), and triethylamine (7.9 mL) and acetone cyanohydrin (0.87 mL) were added at room temperature. After stirring for 6 hours, the solvent was distilled off under reduced pressure. To the residue, ethyl acetate (100 mL) was

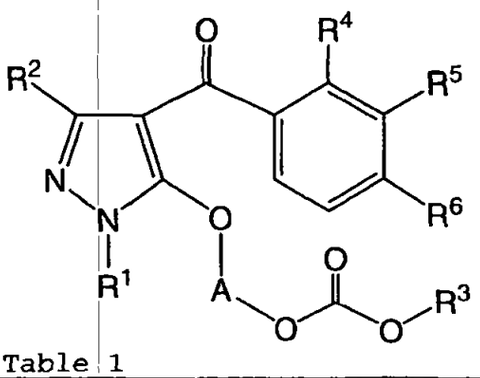
added, followed by washing sequentially with 1N hydrochloric acid (50 mL), water and saturated brine, and drying over anhydrous sodium sulfate. The solvent was distilled off under reduced pressure, and the residue was washed with hexane to obtain 4-(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1-methyl-1H-pyrazol-5-ol (4.2 g).

^{1}H-NMR (400 MHz $CDCl_3$ δppm): 2.41(3H, s), 3.31(3H, s), 3.48(3H, s), 3.73(3H, s), 3.82(2H, m), 4.26(2H, m), 7.34(1H, s), 7.36(1H, d, J=8.4Hz), 7.94(1H, d, J=8.4Hz).

(7) 4-(3-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-1-methyl-1H-pyrazol-5-ol (4.2 g) was dissolved in acetone (50 mL), and potassium carbonate (5.5 g) and 1-chloroethyl ethyl carbonate (9.1 g) were added, followed by refluxing under heating for 4 hours. Then, sodium iodide (10 g) was added, followed by further refluxing for one hour. After being left to cool, the reaction mixture was dissolved in ethyl acetate (100 mL), and water was added. This mixed solvent system was extracted three times with ethyl acetate, and the organic layer was washed with saturated brine and then dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was distilled off under reduced pressure, and the residue was purified by silica gel column chromatography (developing solvent: ethyl acetate:hexane=1:1), and the solvent was distilled off to obtain a solid. To the obtained solid, a mixed solvent (hexane:ethyl acetate=7:3, 50 mL) was added, and

the mixture was left to stand at 5°C for 12 hours. The obtained crystals were collected by filtration to obtain the desired product (2.0 g) having a melting point of 120°C.

Now, typical examples of the compounds represented by the above formula (I) are shown in Table 1, and their ^{1}H-NMR spectrum data are shown in Table 2. These compounds can be prepared in accordance with the above Preparation Example or the above various processes for production of the compounds of the present invention. In Tables 1 and 2, No. represents the compound number. Further, in Table 1, Me represents a methyl group, Et an ethyl group, n-Pr a normal-propyl group, i-Pr an isopropyl group, n-Bu a normal butyl group and t-Bu a tertiary butyl group. Further, the left side of -A- is bonded to the pyrazole side, and the right side of -A- is bonded to the carbonate side.



(I)

Table 1

No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	-A-
1	Me	H	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
2	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
3	Et	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
4	Me	H	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
5	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	$-C(Me)_2-$
6	Me	H	Et	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
7	Me	H	Et	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
8	Me	H	Et	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
9	n-Bu	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
10	t-Bu	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
11	Me	Me	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
12	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-C(Me)(Et)-
13	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Et)-
14	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(i-Pr)-
15	Me	H	Et	Me	$CH_2OCH_2CF_3$	SO_2Me	-CH(Me)-
16	Et	H	Et	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
17	Me	H	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
18	i-Pr	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
19	Me	H	n-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
20	Me	H	n-Bu	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
21	Me	H	Et	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
22	Me	H	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	$-C(Me)_2-$
23	Et	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	$-C(Me)_2-$
24	Me	H	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	$-C(Me)_2-$

Table 1 (Continued)

No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	-A-
25	i-Pr	Me	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	$-C(Me)_2-$
26	Me	H	n-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	$-C(Me)_2-$
27	Me	H	n-Bu	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	$-C(Me)_2-$
28	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	$-C(Me)_2-$
29	Et	H	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
30	t-Bu	H	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
31	Me	Me	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
32	Me	H	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
33	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
34	Et	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
35	Me	H	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
36	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	$-C(Me)_2-$
37	Me	H	Et	Me	OCH_2CF_3	SO_2Et	-CH(Me)-
38	Me	H	Et	Me	CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
39	Me	H	Et	Cl	CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
40	n-Bu	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
41	t-Bu	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
42	Me	Me	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
43	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-C(Me)(Et)-
44	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Et)-
45	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(i-Pr)-
46	Me	H	Et	Me	$CH_2OCH_2CF_3$	SO_2Et	-CH(Me)-
47	Et	H	Et	Cl	C(O)OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
48	Me	H	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
49	i-Pr	Me	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
50	Me	H	n-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
51	Me	H	n-Bu	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
52	Me	H	Et	Me	C(O)OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
53	Me	H	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	$-C(Me)_2-$
54	Et	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	$-C(Me)_2-$
55	Me	H	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	$-C(Me)_2-$
56	Me	H	Me	Br	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
57	Me	H	Et	Br	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
58	Et	H	Et	Br	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
59	Me	H	i-Pr	Br	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
60	Me	H	Et	Br	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	$-C(Me)_2-$
61	Me	H	Et	Br	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
62	Me	H	Et	Br	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
63	n-Bu	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-

Table 1 (Continued)

No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	-A-
64	t-Bu	H	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
65	Me	Me	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
66	Me	Et	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
67	Me	Et	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
68	Me	Et	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
69	Me	Et	n-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
70	Me	Et	n-Bu	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
71	Et	Et	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
72	Et	Et	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
73	Et	Et	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
74	Et	Et	n-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
75	Et	Et	n-Bu	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
76	i-Pr	Et	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
77	i-Pr	Et	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
78	i-Pr	Et	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
79	i-Pr	Et	n-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
80	i-Pr	Et	n-Bu	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
81	n-Pr	Et	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
82	n-Pr	Et	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
83	n-Pr	Et	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
84	n-Pr	Et	n-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
85	n-Pr	Et	n-Bu	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
86	n-Bu	Et	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
87	n-Bu	Et	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
88	n-Bu	Et	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
89	n-Bu	Et	n-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
90	n-Bu	Et	n-Bu	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
91	t-Bu	Et	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
92	t-Bu	Et	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
93	t-Bu	Et	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
94	t-Bu	Et	n-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
95	t-Bu	Et	n-Bu	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
96	Me	Et	Me	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
97	Me	Et	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
98	Me	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
99	Me	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
100	Me	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
101	Et	Et	Me	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
102	Et	Et	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
103	Et	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-

Table 1 (Continued)

No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	-A-
104	Et	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
105	Et	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
106	i-Pr	Et	Me	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
107	i-Pr	Et	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
108	i-Pr	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
109	i-Pr	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
110	i-Pr	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
111	n-Pr	Et	Me	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
112	n-Pr	Et	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
113	n-Pr	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
114	n-Pr	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
115	n-Pr	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
116	n-Bu	Et	Me	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
117	n-Bu	Et	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
118	n-Bu	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
119	n-Bu	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
120	n-Bu	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
121	t-Bu	Et	Me	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
122	t-Bu	Et	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
123	t-Bu	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
124	t-Bu	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
125	t-Bu	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
126	Me	Et	Me	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
127	Me	Et	Et	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
128	Me	Et	i-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
129	Me	Et	n-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
130	Me	Et	n-Bu	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
131	Et	Et	Me	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
132	Et	Et	Et	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
133	Et	Et	i-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
134	Et	Et	n-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
135	Et	Et	n-Bu	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
136	i-Pr	Et	Me	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
137	i-Pr	Et	Et	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
138	i-Pr	Et	i-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
139	i-Pr	Et	n-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
140	i-Pr	Et	n-Bu	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
141	n-Pr	Et	Me	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
142	n-Pr	Et	Et	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-

Table 1 (Continued)

No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	-A-
143	n-Pr	Et	i-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
144	n-Pr	Et	n-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
145	n-Pr	Et	n-Bu	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
146	n-Bu	Et	Me	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
147	n-Bu	Et	Et	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
148	n-Bu	Et	i-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
149	n-Bu	Et	n-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
150	n-Bu	Et	n-Bu	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
151	t-Bu	Et	Me	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
152	t-Bu	Et	Et	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
153	t-Bu	Et	i-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
154	t-Bu	Et	n-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
155	t-Bu	Et	n-Bu	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
156	Me	Et	Me	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
157	Me	Et	Et	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
158	Me	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
159	Me	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
160	Me	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
161	Et	Et	Me	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
162	Et	Et	Et	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
163	Et	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
164	Et	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
165	Et	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
166	i-Pr	Et	Me	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
167	i-Pr	Et	Et	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
168	i-Pr	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
169	i-Pr	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
170	i-Pr	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
171	n-Pr	Et	Me	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
172	n-Pr	Et	Et	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
173	n-Pr	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
174	n-Pr	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
175	n-Pr	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
176	n-Bu	Et	Me	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
177	n-Bu	Et	Et	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
178	n-Bu	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
179	n-Bu	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
180	n-Bu	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-

Table 1 (Continued)

No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	-A-
181	t-Bu	Et	Me	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
182	t-Bu	Et	Et	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
183	t-Bu	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
184	t-Bu	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
185	t-Bu	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
186	Me	Et	Me	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
187	Me	Et	Et	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
188	Me	Et	i-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
189	Me	Et	n-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
190	Me	Et	n-Bu	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
191	Et	Et	Me	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
192	Et	Et	Et	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
193	Et	Et	i-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
194	Et	Et	n-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
195	Et	Et	n-Bu	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
196	i-Pr	Et	Me	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
197	i-Pr	Et	Et	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
198	i-Pr	Et	i-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
199	i-Pr	Et	n-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
200	i-Pr	Et	n-Bu	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
201	n-Pr	Et	Me	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
202	n-Pr	Et	Et	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
203	n-Pr	Et	i-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
204	n-Pr	Et	n-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
205	n-Pr	Et	n-Bu	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
206	n-Bu	Et	Me	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
207	n-Bu	Et	Et	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
208	n-Bu	Et	i-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
209	n-Bu	Et	n-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
210	n-Bu	Et	n-Bu	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
211	t-Bu	Et	Me	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
212	t-Bu	Et	Et	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
213	t-Bu	Et	i-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
214	t-Bu	Et	n-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
215	t-Bu	Et	n-Bu	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
216	Me	Et	Me	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-

Table 1 (Continued)

No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	-A-
217	Me	Et	Et	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
218	Me	Et	i-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
219	Me	Et	n-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
220	Me	Et	n-Bu	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
221	Et	Et	Me	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
222	Et	Et	Et	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
223	Et	Et	i-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
224	Et	Et	n-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
225	Et	Et	n-Bu	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
226	i-Pr	Et	Me	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
227	i-Pr	Et	Et	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
228	i-Pr	Et	i-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
229	i-Pr	Et	n-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
230	i-Pr	Et	n-Bu	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
231	n-Pr	Et	Me	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
232	n-Pr	Et	Et	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
233	n-Pr	Et	i-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
234	n-Pr	Et	n-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
235	n-Pr	Et	n-Bu	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
236	n-Bu	Et	Me	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
237	n-Bu	Et	Et	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
238	n-Bu	Et	i-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
239	n-Bu	Et	n-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
240	n-Bu	Et	n-Bu	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
241	t-Bu	Et	Me	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
242	t-Bu	Et	Et	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
243	t-Bu	Et	i-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
244	t-Bu	Et	n-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
245	t-Bu	Et	n-Bu	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
246	Me	Et	Me	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
247	Me	Et	Et	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
248	Me	Et	i-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
249	Me	Et	n-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
250	Me	Et	n-Bu	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
251	Et	Et	Me	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-

Table 1 (Continued)

No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	-A-
252	Et	Et	Et	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
253	Et	Et	i-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
254	Et	Et	n-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
255	Et	Et	n-Bu	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
256	i-Pr	Et	Me	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
257	i-Pr	Et	Et	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
258	i-Pr	Et	i-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
259	i-Pr	Et	n-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
260	i-Pr	Et	n-Bu	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
261	n-Pr	Et	Me	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
262	n-Pr	Et	Et	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
263	n-Pr	Et	i-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
264	n-Pr	Et	n-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
265	n-Pr	Et	n-Bu	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
266	n-Bu	Et	Me	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
267	n-Bu	Et	Et	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
268	n-Bu	Et	i-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
269	n-Bu	Et	n-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
270	n-Bu	Et	n-Bu	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
271	t-Bu	Et	Me	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
272	t-Bu	Et	Et	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
273	t-Bu	Et	i-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
274	t-Bu	Et	n-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
275	t-Bu	Et	n-Bu	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
276	Me	Et	Me	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
277	Me	Et	Et	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
278	Me	Et	i-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
279	Me	Et	n-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
280	Me	Et	n-Bu	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
281	Et	Et	Me	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
282	Et	Et	Et	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
283	Et	Et	i-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
284	Et	Et	n-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
285	Et	Et	n-Bu	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
286	i-Pr	Et	Me	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
287	i-Pr	Et	Et	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-

Table 1 (Continued)

No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	-A-
288	i-Pr	Et	i-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
289	i-Pr	Et	n-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
290	i-Pr	Et	n-Bu	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
291	n-Pr	Et	Me	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
292	n-Pr	Et	Et	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
293	n-Pr	Et	i-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
294	n-Pr	Et	n-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
295	n-Pr	Et	n-Bu	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
296	n-Bu	Et	Me	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
297	n-Bu	Et	Et	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
298	n-Bu	Et	i-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
299	n-Bu	Et	n-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
300	n-Bu	Et	n-Bu	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
301	t-Bu	Et	Me	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
302	t-Bu	Et	Et	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
303	t-Bu	Et	i-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
304	t-Bu	Et	n-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
305	t-Bu	Et	n-Bu	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
306	Me	H	Et	Me	$CH_2OCH(Me)_2$	SO_2Me	-CH(Me)-
307	Et	H	Et	Me	$CH_2OCH(Me)_2$	SO_2Me	-CH(Me)-
308	n-Pr	H	Et	Me	$CH_2OCH(Me)_2$	SO_2Me	-CH(Me)-
309	i-Pr	H	Et	Me	$CH_2OCH(Me)_2$	SO_2Me	-CH(Me)-
310	Me	H	Et	Cl	$CH_2OCH(Me)_2$	SO_2Me	-CH(Me)-
311	Et	H	Et	Cl	$CH_2OCH(Me)_2$	SO_2Me	-CH(Me)-
312	n-Pr	H	Et	Cl	$CH_2OCH(Me)_2$	SO_2Me	-CH(Me)-
313	i-Pr	H	Et	Cl	$CH_2OCH(Me)_2$	SO_2Me	-CH(Me)-

Table 2

No.	^{1}H-NMR δppm (solvent: $CDCl_3$, measuring instrument: JEOL-GSX(400MHz)
1	1.78(3H, d, J=5.6Hz), 2.36(3H, s), 3.10(3H, s), 3.48(3H, s), 3.71(3H, s), 3.74(3H, s), 3.82(2H, m), 4.26(2H, m), 6.73(1H, m), 7.27(1H, d, J=8.4Hz), 7.30(1H, s), 7.90(1H, d, J=8.4Hz).
2	1.26(3H, t, J=7.1Hz), 1.78(3H, d, J=5.0Hz), 2.36(3H, s), 3.31(3H, s), 3.47(3H, s), 3.71 (3H, s), 3.81(2H, m), 4.14(2H, q, J=7.1Hz), 4.25(2H, m), 6.72(1H, q, J=5.0Hz), 7.27(1H, d, J=8.0Hz), 7.30(1H, s), 7.90(1H, d, J=8.0Hz).
3	1.19(3H, t, J=7.0Hz), 1.36(3H, t, J=7.2Hz), 1.72(3H, d, J=5.2Hz), 2.31(3H, s), 3.25(3H, s), 3.41(3H, s), 3.75(2H, m), 4.00(2H, m), 4.06(2H, q, J=7.2Hz), 6.73(1H, q, J=5.2Hz), 7.20(1H, s), 7.21(1H, d, J=8.2Hz), 7.83(1H, d, J=8.2Hz)
4	1.22(3H, d, J=6.0Hz), 1.26(3H, d, J=6.4Hz), 1.77(3H, d, J=5.3Hz), 2.36(3H, s), 3.31(3H, s), 3.48(3H, s), 3.71(3H, s), 3.82(2H, m), 4.25(2H, m), 4.79(1H, m), 6.71(1H, q, J=5.3Hz), 7.27(1H, d, J=8.4Hz), 7.30(1H, s), 7.90(1H, d, J=8.4Hz).
7	1.23(3H, t, J=7.0Hz), 1.76(3H, d, J=5.2Hz), 2.41(3H, s), 3.20(3H, s), 3.48(3H, s), 4.11(2H, q, J=7.0Hz), 4.94(2H, s), 6.72(1H, q, J=5.2Hz), 7.23(1H, s), 7.42(1H, d, J=7.6Hz), 8.03(1H, d, J=7.6Hz).
11	1.25(3H, t, J=6.8Hz), 1.45(3H, d, J=5.6Hz), 1.97(3H, s), 2.35(3H, s), 3.30(3H, s), 3.48(3H, s), 3.65(3H, s), 3.82(2H, t, J=4.4Hz), 4.13(2H, q, J=6.8Hz), 4.25(2H, t, J=4.4Hz), 6.23(1H, q, J=5.6Hz), 7.23(1H, d, J=8.4Hz), 7.91(1H, d, J=8.4Hz)
15	1.19(3H, t, J=6.8Hz), 1.71(3H, d, J=5.6Hz), 2.38(3H, s), 3.12(3H, s), 3.64(3H, s), 3.96(2H, q, J=8.0Hz), 4.06(2H, q, J=6.8Hz), 5.17(2H, s), 6.68(1H, q, J=5.6Hz), 7.21(1H, s), 7.42(1H, d, J=8.0Hz), 8.00(1H, d, J=8.0Hz)
18	1.24(3H, t, J=7.0Hz), 1.42(6H, m), 1.77(3H, d, J=5.6Hz), 2.35(3H, s), 3.30(3H, s), 3.46(3H, s), 3.80(2H, m), 4.10(2H, q, J=7.0Hz), 4.23(2H, m), 4.66(1H, m),6.76(1H, q, J=5.6Hz), 7.25(1H, s), 7.28(1H, d, J=8.0Hz), 7.87(1H, d, J=8.0Hz).
19	0.86(3H, t, J=7.2Hz), 1.58(2H, m), 1.71(3H, d, J=5.2Hz), 2.30(3H, s), 3.25(3H, s), 3.42(3H, s), 3.65(3H, s), 3.76(2H, m), 3.97(2H, t, J=6.8Hz), 4.19(2H, m), 6.67(1H, q, J=5.2Hz), 7.20(1H, s), 7.22(1H, d, J=7.6Hz), 7.84(1H, d, J=7.6Hz).

Table 2 (Continued)

20	0.89(3H, t, J=7.2Hz), 1.32(2H, m), 1.57(2H, m), 1.75(3H, d, J=5.2Hz), 2.34(3H, s), 3.29(3H, s), 3.45(3H, s), 3.68(3H, s), 3.79(2H, m), 4.05(2H, t, J=6.4Hz), 4.23(2H, m), 6.70(1H, q, J=5.2Hz), 7.25(1H, J=8.0Hz), 7.27(1H, s), 7.87(1H, d, J=8.0Hz).
21	1.24(3H, t, J=7.6Hz), 1.76(3H, d, J=5.2Hz), 2.32(3H, s), 3.12(3H, s), 3.69(3H, s), 3.98(3H, s), 4.11(2H, q, J=7.6Hz), 6.72(1H, m), 7.27(1H, s), 7.52(1H, d, J=8.0Hz), 7.94(1H, d, J=8.0Hz).

Now, Test Examples will be described.

TEST EXAMPLE 1

Upland field soil was put into a 1/170,000 hectare pot, and seeds of various plants were sown. When the respective plants reached predetermined leaf stage ((1) barnyardgrass (Echinochloa crus-galli L.): 1.0 to 3.3 leaf stage, (2) crabgrass (Digitaria sanguinalis L.): 1.2 to 3.0 leaf stage, (3) green foxtail (Setaria viridis L.): 1.5 to 3.3 leaf stage, (4) redroot pigweed (Amaranthus retroflexus L.): 0.1 to 2.0 leaf stage, (5) prickly sida (Sida spinosa L.): cotyledon stage to 2.0 leaf stage, (6) velvetleaf (Abutilon theophrasti MEDIC.): 0.1 to 2.0 leaf stage, (7) rice (Oryza sativa L.): 1.3 to 3.0 leaf stage, (8) corn (Zea mays L.): 2.5 to 3.4 leaf stage, and (9) soybean (Glycine max Merr.): primary leaf stage to 0.3 leaf stage), wettable powders or emulsifiable concentrates of the compounds of the present invention prepared in accordance with a conventional preparation method, were weighed so that the active

ingredients became the prescribed amounts, and diluted with water in an amount corresponding to 500 liter per 1 hectare (containing 0.1 vol% of an agricultural spreader ("KUSARINOH", manufactured by NIHON NOHYAKU CO., LTD.)). The spray solutions thus prepared were applied for foliar treatment by a small sprayer.

On the 21st day after application, the state of growth of the respective plants was visually observed, and the herbicidal effect was evaluated by a growth inhibition rate (%) of 0 (equivalent to the non-treated area) to 100% (complete kill). The results are shown in Table 3.

TABLE 3

Compound No.	Amount of active ingredient (g/ha)	Growth inhibition rate (%)									Date of observation
		Barnyardgrass	Crabgrass	Green foxtail	Redroot pigweed	Prickly sida	Velvetleaf	Rice	Corn	Soybean	
1	7	100	90	100	100	60	100	80	0	95	21
2	7	100	95	95	100	40	95	80	0	80	21
	63	100	100	100	100	85	100	70	0	98	21
3	7	95	95	100	90	10	90	80	0	70	21
4	7	100	90	100	90	40	98	30	0	90	21
7	7	95	90	90	85	80	98	70	0	95	21
11	7	90	90	90	80	10	60	80	0	70	21
15	7	70	95	75	90	0	98	40	10	75	21
18	7	95	95	90	95	30	95	70	0	80	21
19	7	95	90	100	95	30	95	80	0	80	21
20	7	100	100	100	100	40	100	50	0	80	21
21	7	90	90	80	90	-	85	80	0	95	21

TEST EXAMPLE 2

Upland field soil was put into a 1/170,000 hectare pot, and seeds of various plants (barnyardgrass (Echinochloa crus-galli L.), crabgrass (Digitaria sanguinalis L.), green foxtail (Setaria viridis L.), redroot pigweed (Amaranthus retroflexus L.), prickly sida (Sida spinosa L.), velvetleaf (Abutilon theophrasti MEDIC.), rice (oryza sativa L.), corn (Zea mays L.) and soybean (Glycine max Merr.)) were sown. On the day after sowing, wettable powders or emulsifiable concentrates of the compounds of the present invention prepared in

accordance with a conventional preparation method, were weighed so that the active ingredients became the prescribed amounts, and diluted with water in an amount corresponding to 500 liter per 1 hectare, followed by soil application with a small sprayer.

On the 19th to 22nd day after the application, the state of growth of the respective plants was visually observed, and the herbicidal effect was evaluated by a growth inhibition rate (%) of from 0 (equivalent to the non-treated area) to 100% (complete kill). The results are shown in Table 4.

Table 4

Compound No.	Amount of active ingredient (g/ha)	Growth inhibition rate (%)									Date of observation
		Barnyardgrass	Crabgrass	Green foxtail	Redroot pigweed	Prickly sida	Velvetleaf	Rice	Corn	Soybean	
1	250	100	100	90	100	90	100	100	0	0	19
2	250	100	100	100	100	70	60	98	0	0	21
3	250	100	100	100	100	50	80	100	0	20	19
4	250	100	100	95	95	90	70	90	0	0	20
7	250	100	90	40	80	80	70	90	0	0	21
11	250	100	100	100	100	40	70	100	0	20	19
15	250	100	100	100	100	70	100	100	0	0	19
18	250	100	100	100	100	70	100	100	0	-	22
19	250	100	100	100	100	60	98	100	0	40	19
20	250	100	100	100	100	70	100	100	0	30	19
21	250	100	100	100	100	60	90	100	0	50	19

TEST EXAMPLE 3

Upland field soil was put into a 1/1,000,000 hectare pot, and seeds of various plants were sown. When the respective plants reached predetermined leaf stage ((1) velvetleaf (Abutilon theophrasti MEDIC.): 3.3 to 4.3 leaf stage, (2) guineagrass (Panicum maximum Jacq.): 3.5 to 4.3 leaf stage, (3) green foxtail (Setaria viridis L.): 4.0 to 4.5 leaf stage, and (4) corn (Zea mays L.): 4.0 to 4.3 leaf stage, a wettable powder of compound No. 2 of the present invention, an emulsifiable concentrate of the following Reference Compound 1 and a wettable powder of the following Reference Compound 2, prepared in accordance with a conventional preparation method, were weighed so that the active ingredients became the prescribed amounts, and diluted with water in an amount corresponding to 300 liter per 1 hectare (containing 0.5 vol% of an agricultural spreader (MSO concentrate, manufactured by Cognis Corporation). The spray solutions thus prepared were applied for foliar treatment by a small sprayer.

On the 17th to 22nd day after application, the state of growth of the respective plants was visually observed, and the herbicidal effect was evaluated by a growth inhibition rate (%) of 0 (equivalent to the non-treated area) to 100% (complete kill). The results are shown in Tables 5 to 8.

Table 5

Compound No.	Amount of active ingredient (g / ha)	Growth inhibition rate (%) (22nd day after application)
		Velvet leaf
2	15	94
Reference Compound 1	15	20
Reference Compound 2	15	40

Table 6

Compound No.	Amount of active ingredient (g / ha)	Growth inhibition rate (%) (18th day after application)
		Guineagrass
2	3.5	90
Reference Compound 1	3.5	0
Reference Compound 2	3.5	0

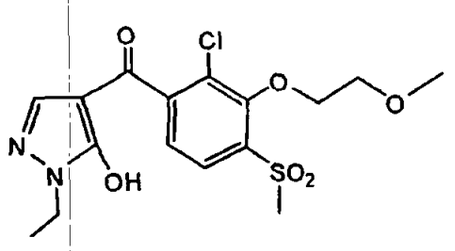
Table 7

Compound No.	Amount of active ingredient (g / ha)	Growth inhibition rate (%) (17th day after application)
		Green foxtail
2	3.5	93
	7	98
Reference Compound 1	3.5	35
	7	55
Reference Compound 2	3.5	30
	7	45

Table 8

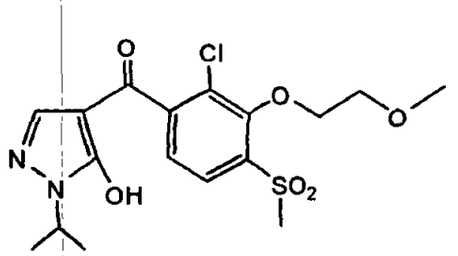
Compound No.	Amount of active ingredient (g / ha)	Growth inhibition rate (%) (21st day after application)
		Corn
2	120	4
Reference Compound 2	120	28

Reference Compound 1:



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

Reference Compound 2:



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

TEST EXAMPLE 4

Paddy field soil was put into a 1/1,000,000 hectare pot, and seeds of barnyardgrass (Echinochloa oryzicola vasing.) and Japanese bulrush (Scirpus juncoides) were sown and lightly covered with soil. Then, pot was left

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

On the 14th day after application, the state of growth of barnyardgrass, Japanese bulrush and Japanese ribbon waparo was visually observed, and on the 21st day after application, the state of growth of rice was visually observed, and the herbicidal effect was evaluated by a growth inhibition rate (%) of 0 (equivalent to the non-treated area) to 100% (complete

kill). The results are shown in Table 9.

Table 9

Compound No.	Amount of active ingredient (g/ha)	Growth inhibition rate (%)			
		barnyardgrass	Japanese bulrush	Japanese ribbon waparo	Rice
1	63	100	70	98	30
2	63	100	60	95	50
3	63	100	95	90	40
4	63	100	95	90	50
7	63	100	70	60	70
11	63	98	100	60	60
15	63	100	60	-	10
18	63	100	90	90	0
19	63	100	95	95	20
20	63	100	80	-	50
21	63	100	70	70	10

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

FORMULATION EXAMPLE 1

(1) The compound of the present invention 75 parts by weight

(2) Geropon T-77 (tradename, manufactured by Rhone-Poulenc) 14.5 parts by weight

3) NaCl 10 parts by weight

4) Dextrin 0.5 part by weight

The above components are placed in a high-speed

mixing granulator, admixed with 20 wt% of water, granulated, and dried to obtain water-dispersible granules.

FORMULATION EXAMPLE 2

(1) Kaolin 78 parts by weight

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

(3) Sorpol 5039 (tradename, manufactured by TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) 5 parts by weight

(4) Carplex (tradename, manufactured by DSL. Japan Co., Ltd.) 15 parts by weight

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

FORMULATION EXAMPLE 3

(1) Hi-Filler No. 10 (tradename, manufactured by Matsumura Sangyo Co., Ltd.) 33 parts by weight

(2) Sorpol 5050 (tradename, manufactured by TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) 3 parts by weight

(3) Sorpol 5073 (tradename, manufactured by TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) 4 parts by weight

(4) The compound of the present invention 60 parts by weight

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

FORMULATION EXAMPLE 4

(1) The compound of the present invention

4 parts by weight

(2) Bentonite 30 parts by weight

(3) Calcium carbonate 61.5 parts by weight

(4) Toxanon GR-31A (tradename, manufactured by Sanyo Chemical Industries Co., Ltd.) 3 parts by weight

(5) Calcium lignin sulfonate 1.5 parts by weight

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

FORMULATION EXAMPLE 5

(1) The compound of the present invention 30 parts by weight

(2) Zieclite (tradename, manufactured by Zieclite Co., Ltd.) 60 parts by weight

(3) New Kalgen WG-1 (tradename, manufactured by TAKEMOTO OIL & FAT CO., LTD.) 5 parts by weight

(4) New Kalgen FS-7 (tradename, manufactured by TAKEMOTO OIL & FAT CO., LTD.) 5 parts by weight

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

FORMULATION EXAMPLE 6

(1) The compound of the present invention 28 parts by weight

(2) Soprophor FL (tradename, manufactured by Rhone-Poulenc) 2 parts by weight

(3) Sorpol 335 (tradename, manufactured by TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) 1 part by weight

(4) IP solvent 1620 (tradename, manufactured by Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.) 32 parts by weight

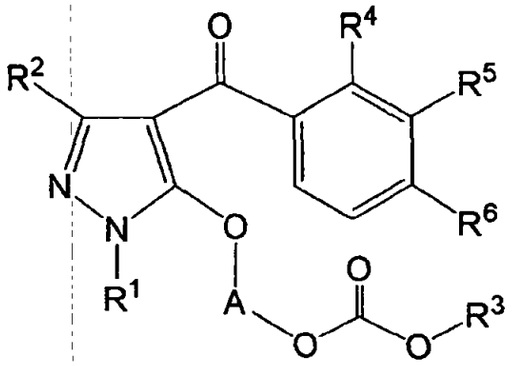
(5) Ethylene glycol 6 parts by weight

(6) Water 31 parts by weight

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

CLAIMS

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



(I)

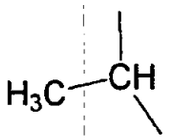
wherein R^1 is alkyl, R^2 is a hydrogen atom or alkyl, R^3 is alkyl, R^4 is alkyl or halogen, R^5 is alkyl substituted by one Y^1, haloalkoxy, alkoxy substituted by one Y^2, or alkoxycarbonyl, R^6 is alkylsulfonyl, A is alkylene substituted by at least one alkyl, Y^1 is alkoxy or haloalkoxy, and Y^2 is alkoxy.

2. The benzoylpyrazole compound or its salt according to Claim 1, wherein R^1 is alkyl, R^2 is a hydrogen atom or alkyl, R^3 is alkyl, R^4 is alkyl, R^5 is alkyl substituted by one Y^1, alkoxy substituted by one Y^2, or alkoxycarbonyl, R^6 is alkylsulfonyl, A is alkylene substituted by one alkyl, Y^1 is alkoxy or haloalkoxy, and Y^2 is alkoxy.

3. The benzoylpyrazole compound or its salt according to Claim 2, wherein R^2 is a hydrogen atom, and R^5 is alkoxy substituted by one alkoxy.

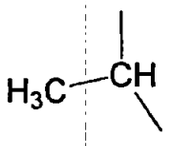
4. The benzoylpyrazole compound or its salt according

to Claim 2, wherein R^1 is methyl, R^2 is a hydrogen atom, R^3 is methyl, R^4 is methyl, R^5 is 2-methoxyethoxy, R^6 is methylsulfonyl, and A is represented by the formula (a-1):



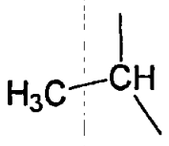
(a-1)

5. The benzoylpyrazole compound or its salt according to Claim 2, wherein R^1 is methyl, R^2 is a hydrogen atom, R^3 is ethyl, R^4 is methyl, R^5 is 2-methoxyethoxy, R^6 is methylsulfonyl, and A is represented by the formula (a-1):



(a-1)

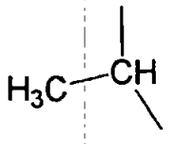
6. The benzoylpyrazole compound or its salt according to Claim 2, wherein R^1 is methyl, R^2 is a hydrogen atom, R^3 is isopropyl, R^4 is methyl, R^5 is 2-methoxyethoxy, R^6 is methylsulfonyl, and A is represented by the formula (a-1):



(a-1)

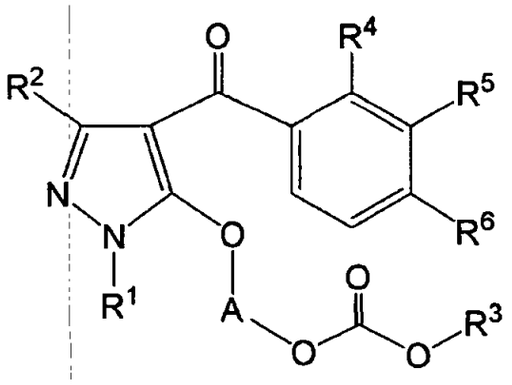
7. The benzoylpyrazole compound or its salt according to Claim 2, wherein R^1 is methyl, R^2 is a hydrogen atom, R^3 is ethyl, R^4 is methyl, R^5 is methoxymethyl, R^6 is methylsulfonyl, and A is represented by the formula (a-

1):



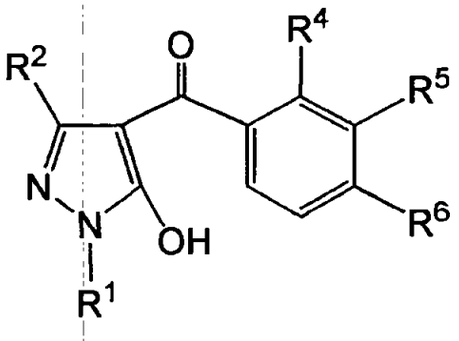
(a-1)

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



(I)

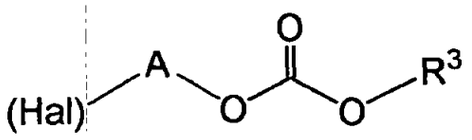
wherein R^1 is alkyl, R^2 is a hydrogen atom or alkyl, R^3 is alkyl, R^4 is alkyl or halogen, R^5 is alkyl substituted by one Y^1, haloalkoxy, alkoxy substituted by one Y^2, or alkoxycarbonyl, R^6 is alkylsulfonyl, A is alkylene substituted by at least one alkyl, Y^1 is alkoxy or haloalkoxy, and Y^2 is alkoxy, which comprises reacting a compound represented by the formula (II):



(II)

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

compound represented by the formula (III):



(III)

wherein Hal is halogen, and R^3 and A are as defined above.

9. A herbicide containing the benzoylpyrazole compound or its salt as defined in Claim 1 as an active ingredient.

10. A method for controlling undesired plants or inhibiting their growth, which comprises applying a herbicidally effective amount of the benzoylpyrazole compound or its salt as defined in Claim 1 to the undesired plants or to a place where they grow.

DESCRIPCIÓN

COMPUESTOS DE BENZOILPIRAZOL, PROCESO PARA SU PRODUCCIÓN Y HERBICIDAS QUE LOS CONTIENEN

CAMPO TÉCNICO.

La presente invención se relaciona con nuevos compuestos de benzoilpirazol, útiles como ingredientes activos de herbicidas.

ANTECEDENTES DEL ARTE.

Los documentos EP0352543A y EP0282944A revelan compuestos de benzoilpirazol. Sin embargo, los compuestos de benzoilpirazol representados por la siguiente fórmula (I) no se revelan de manera significativa en dichos documentos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN.

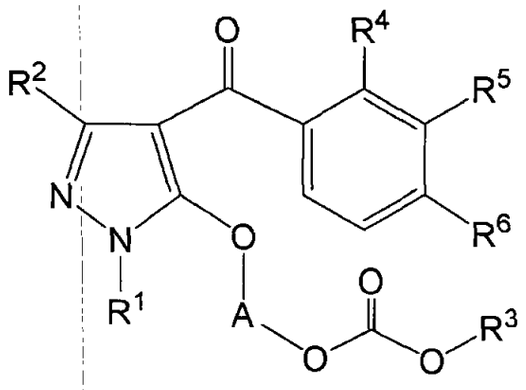
OBJETOS QUE DEBEN SER LOGRADOS POR LA INVENCIÓN.

Hasta la fecha, se han deseado herbicidas con excelente actividad herbicida contra malas hierbas, y seguros para plantas de cultivo, con propósitos de ahorro en el trabajo de operación de control de malas hierbas, y de mejorías en la productividad de plantas agrícolas y hortícolas. En la formulación de nuevos herbicidas en el futuro, se desean el desarrollo de compuestos capaces de exhibir actividad herbicida deseada, y a la vez, el control de bajas dosificaciones de dichos compuestos. Asimismo, se desea la formulación de compuestos que no permanezcan en el suelo más de lo necesario, y al mismo tiempo, que exhiban práctica eficacia residual. Además, se desea la formulación de compuestos que sean altamente seguros para animales. Sin embargo, la investigación de nuevos compuestos adecuados para dicho objeto depende del ensayo y error.

MEDIOS PARA LOGRAR EL OBJETO.

Los presentes inventores han llevado a cabo vastos estudios sobre compuestos de benzoilpirazol, a fin de hallar herbicidas de mayor excelencia que lograran el objeto mencionado con anterioridad; en consecuencia, obtuvieron la presente invención.

A decir, la presente invención se relaciona con un compuesto de benzoilpirazol representado por la fórmula (I), o su sal:



(I)

donde R^1 es alquilo, R^2 es un átomo de hidrógeno o alquilo, R^3 es alquilo, R^4 es alquilo o halógeno, R^5 es alquilo sustituido con un Y^1, haloalcoxi, alcoxi sustituido con un Y^2, o alcoxicarbonilo, R^6 es alquilsulfonilo, A es alquileno sustituido con por lo menos un alquilo, Y^1 es alcoxi o haloalcoxi, e Y^2 es alcoxi; con un proceso para su producción; con un herbicida que lo contiene como ingrediente activo; y con un método para el control de plantas indeseadas o para la inhibición de su crecimiento, que comprende la aplicación de una cantidad herbicidamente eficaz de dicho compuesto a las plantas indeseadas, o a un lugar donde crecen dichas plantas indeseadas.

Los compuestos representados por la fórmula (I) logran un notable perfeccionamiento en la actividad herbicida contra malas hierbas, en comparación con compuestos convencionales de tipos similares, y tienen alta seguridad para plantas de cultivo.

MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCIÓN.

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

En la fórmula (I) anterior, el halógeno o el halógeno como sustituyente puede ser un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo. La cantidad de halógenos como sustituyentes puede ser uno o más, y si es más de uno, estos pueden ser iguales o diferentes. Además, las posiciones para la sustitución de dichos halógenos pueden ser cualquier posición.

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

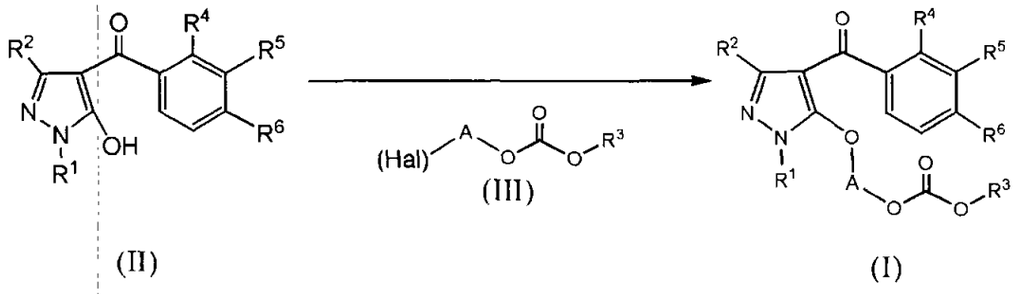
La sal del compuesto de benzoilpirazol representado por la fórmula (I) anterior incluye todas las clases de sales, siempre que sean aceptables para uso agrícola. Ejemplos de estas sales abarcan sales metálicas alcalinas, tales como una sal de sodio y una sal de potasio; sales metálicas alcalinotérreas, tales como una sal de magnesio y una sal de calcio; sales de amina, tales como una sal de dimetilamina y una sal de trietilamina; sales de ácidos inorgánicos, tales como un clorhidrato, un perclorato, un sulfato y un nitrato; y sales de ácidos orgánicos tales como un acetato y un metanosulfonato.

Para los compuestos de benzoilpirazol representados por la fórmula (I) anterior, a veces pueden presentarse isómeros ópticos; la presente invención incluye todos dichos isómeros. En esta memoria descriptiva, el compuesto se describe como una mezcla de isómeros, a menos que se indique lo contrario.

El compuesto de benzoilpirazol representado por la fórmula (I) anterior, o su sal (de aquí en adelante, denominados simplemente el compuesto de la presente

invención) pueden producirse por medio de la siguiente reacción (A), y de acuerdo con un método habitual para la producción de una sal.

(A)



donde R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 y A se definen de acuerdo con lo descripto con anterioridad, y Hal es halógeno.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente, siempre que sea inerte para la reacción. Por ejemplo, puede ser una cetona, tal como acetona, etil metil cetona o dietil cetona; un hidrocarburo halogenado, tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano; un hidrocarburo aromático, tal como benceno, tolueno, xileno, o nitrobenceno; un éster, tal como acetato de metilo, acetato de etilo o acetato de propilo; un solvente polar aprótico, tal como acetonitrilo, N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilacetamida (DMA), triamida de ácido hexametil fosfórico (HMPA) o sulfolano; o un éter tal como dietil éter, dioxano, tetrahidrofurano (THF) o dimetoxietano. Como el solvente, pueden seleccionarse adecuadamente uno o más de ellos.

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

alcalino, tal como hidrogenocarbonato de sodio o hidrogenocarbonato de potasio; un carbonato metálico alcalinotérreo, tal como carbonato de calcio o carbonato de bario; un hidróxido metálico alcalino, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio; o un cianuro metálico alcalino, tal como cianuro de sodio o cianuro de potasio. Con respecto a dichas bases, pueden seleccionarse adecuadamente una o más de ellas, y mezclarse para el uso, en una cantidad desde 0,01 hasta 100 equivalentes del compuesto de la fórmula (II).

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador. Por ejemplo, el catalizador puede ser bromuro de n-butilamonio, cloruro de n-butilamonio, bromuro de tetra-n-butilfosfonio, yoduro de sodio o yoduro de potasio.

La reacción mencionada puede efectuarse a una temperatura de reacción de, habitualmente, desde 0°C hasta 150°C, durante un tiempo de reacción de, habitualmente, desde 1 minuto hasta 48 horas.

El compuesto representado por la formula (II) anterior puede producirse de acuerdo con la siguiente reacción (B).

(B)

donde R^1, R^2, R^4, R^5 y R^6 se definen de acuerdo con lo descripto con anterioridad.

Por lo tanto, el compuesto representado por la fórmula (II) puede producirse sometiendo un compuesto representado por la fórmula (IV) a una reacción de redisposición.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente, siempre que

sea inerte para la reacción. Por ejemplo, puede ser un hidrocarburo halogenado, tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano; un hidrocarburo aromático, tal como benceno, tolueno, xileno, o nitrobenceno; un éster, tal como acetato de metilo, acetato de etilo o acetato de propilo; un solvente polar aprótico, tal como acetonitrilo, DMF, DMSO, DMA, HMPA o sulfolano; o un éter tal como dietil éter, dioxano, THF o dimetoxietano. Como el solvente, pueden seleccionarse adecuadamente uno o más de ellos.

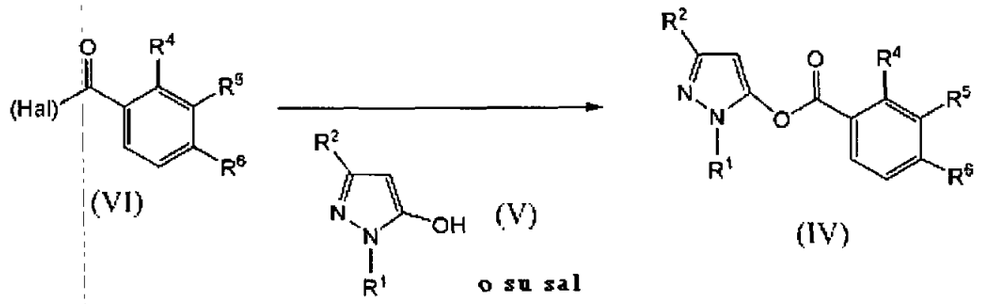
La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de una base, según lo requiera el caso. La base puede ser o bien una base inorgánica, o una base orgánica; pueden mencionarse, por ejemplo, aquellas ejemplificadas en la reacción (A) anterior. Con respecto a estas bases, pueden seleccionarse adecuadamente una o más de ellas, y mezclarse para el uso en una cantidad desde 0,01 hasta 100 equivalentes del compuesto de la fórmula (IV).

Además, en la reacción anterior, puede agregarse un catalizador, según lo requiera el caso. Como dicho catalizador, puede usarse cianohidrina de acetona, en una cantidad desde 0,01 hasta 10 equivalentes del compuesto de la fórmula (IV).

La reacción mencionada puede efectuarse a una temperatura de reacción de, habitualmente, desde 0°C hasta 150°C, durante un tiempo de reacción de, habitualmente, desde 1 minuto hasta 48 horas.

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

(C)



donde R^1, R^2, R^4, R^5, R^6 y Hal se definen de acuerdo con lo descripto con anterioridad.

Por lo tanto, el compuesto representado por la fórmula (IV) puede producirse mediante la reacción de un compuesto representado por la fórmula (V) o su sal, tal como un clorhidrato, un sulfato o un nitrato, con un compuesto representado por la fórmula (VI).

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente, siempre que sea inerte para la reacción; por ejemplo, pueden mencionarse aquellos ejemplificados en la reacción anterior (B). Pueden seleccionarse adecuadamente uno o más de ellos.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de una base, según lo requiera el caso. La base puede ser o bien una base inorgánica, o una base orgánica; pueden mencionarse, por ejemplo, aquellas ejemplificadas en la reacción (A) anterior. Con respecto a estas bases, pueden seleccionarse adecuadamente una o más de ellas, y mezclarse para el uso en una cantidad desde 1 hasta 100 equivalentes del compuesto de la fórmula (VI).

La temperatura de reacción para la reacción mencionada habitualmente es de 0°C a 150°C, y el tiempo de reacción habitualmente es desde 1 minuto hasta 48 horas.

El compuesto representado por la formula (VI) anterior puede prepararse de

acuerdo con la siguiente reacción (D).

(D)

(VII) (VI)

donde R^4, R^5, R^6 y Hal se definen de acuerdo con lo descripto con anterioridad.

En la reacción anterior, se hace reaccionar un agente halogenante, tal como cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo, en una cantidad desde 1 hasta 100 equivalentes del compuesto representado por la fórmula (VII).

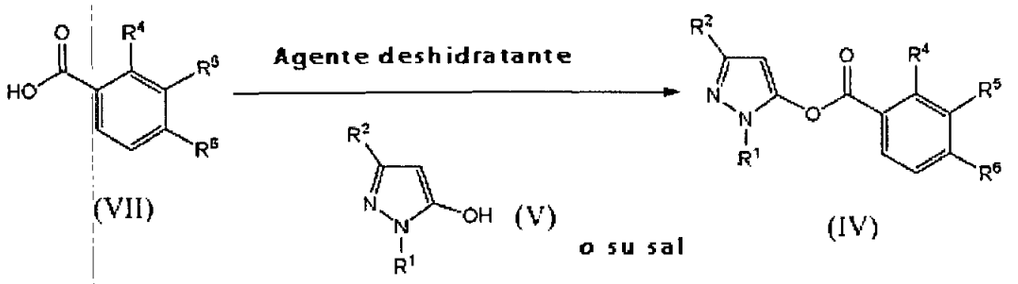
La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente, siempre que sea inerte para la reacción; por ejemplo, pueden mencionarse aquellos ejemplificados en la reacción anterior (B). Pueden seleccionarse adecuadamente uno o más de ellos.

Para la reacción mencionada anteriormente, puede emplearse un catalizador, según lo requiera el caso. El catalizador puede ser, por ejemplo, DMF.

La temperatura de reacción para la reacción mencionada habitualmente es de 0°C a 150°C, y el tiempo de reacción habitualmente es desde 1 minuto hasta 48 horas.

El compuesto representado por la formula (IV) anterior puede prepararse de acuerdo con la siguiente reacción (E), en lugar de los métodos mencionados con anterioridad.

(E)



donde R^1, R^2, R^4, R^5 y R^6 se definen de acuerdo con lo descripto con anterioridad.

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

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

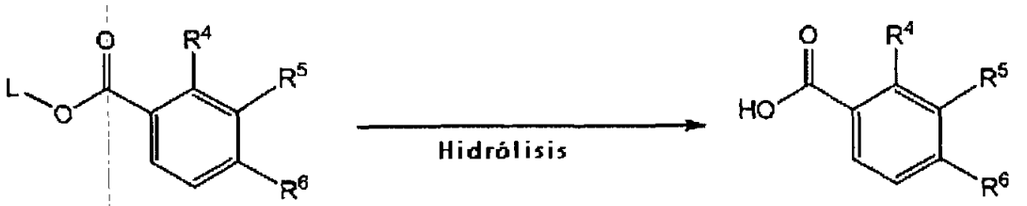
La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente, siempre que sea inerte para la reacción; por ejemplo, pueden mencionarse aquellos ejemplificados en la reacción anterior (B). Pueden seleccionarse adecuadamente uno o más de ellos.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de una base, según lo requiera el caso. La base puede ser, por ejemplo, una amina terciaria tal como trietilamina y diisopropiletilamina; piridina, 4-(dimetilamino)piridina o 2,6-lutidina. Como la base, pueden seleccionarse adecuadamente una o más de ellas, y mezclarse para el uso en una cantidad desde 1 hasta 100 equivalentes del compuesto de la fórmula (VII).

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

El compuesto representado por la formula (VII) anterior puede prepararse de acuerdo con la siguiente reacción (F).

(F)



(VIII) (VII)

donde R^4, R^5 y R^6 se definen de acuerdo con lo descripto con anterioridad, y L es un grupo protector, tal como alquilo.

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

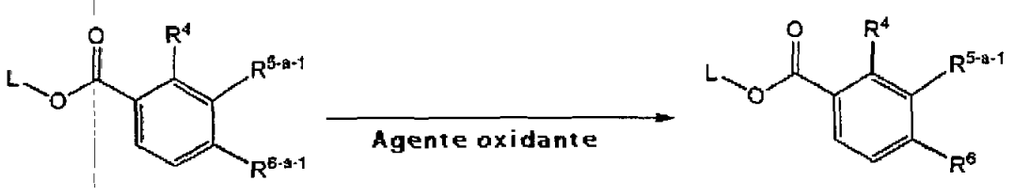
La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente, siempre que sea inerte para la reacción. Por ejemplo, puede ser un hidrocarburo aromático, tal como benceno, tolueno o xileno; un solvente polar aprótico, tal como acetonitrilo, DMF, DMSO, DMA, HMPA o sulfolano; un éter tal como dietil éter, dioxano, THF o dimetoxietano; un alcohol, tal como metanol o etanol; o agua. Como el solvente, pueden seleccionarse adecuadamente uno o más de ellos.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de una base o un ácido, según lo requiera el caso. La base puede ser o bien una base inorgánica, o una base orgánica; pueden mencionarse, por ejemplo, aquellas ejemplificadas en la reacción (A) anterior. El ácido puede ser, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido perclórico. Como la base o el ácido, pueden seleccionarse adecuadamente uno o más de ellos, y mezclarse para el uso en una cantidad desde 1 hasta 100 equivalentes del compuesto representado por la fórmula (VIII).

La reacción mencionada puede efectuarse a una temperatura de reacción de, habitualmente, desde 0°C hasta 150°C, durante un tiempo de reacción de, habitualmente, desde 1 minuto hasta 48 horas.

Entre los compuestos representados por la fórmula (VIII) anterior, un compuesto donde R^5 es $R^{5\text{-}a\text{-}1}$ puede producirse de acuerdo con la siguiente reacción (G).

(G)



(IX) (VIII-a-1)

donde $R^{5\text{-}a\text{-}1}$ es alcoxi sustituido con un Y^2, o haloalcoxi; $R^{6\text{-}a\text{-}1}$ es alquiltio; y L, R^4, R^6 e Y^2 se definen de acuerdo con lo descripto con anterioridad.

Por lo tanto, el compuesto representado por la fórmula (VIII-a-1) puede producirse mediante la reacción de un compuesto representado por la fórmula (IX) con un agente oxidante, en presencia de un solvente.

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

El solvente por utilizar en la reacción anterior puede ser cualquier solvente, siempre que sea inerte para la reacción; por ejemplo, puede ser un hidrocarburo halogenado, tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano; una cetona, tal como acetona o metil etil cetona; un éter, tal como dietil éter, dioxano, THF o dimetoxietano; o ácido acético. Como el solvente, pueden seleccionarse de manera adecuada uno o más de ellos.

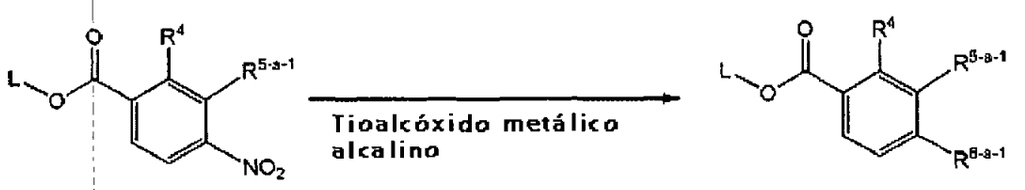
La reacción anterior puede llevarse a cabo a una temperatura de reacción de, habitualmente, 0°C a 150°C, durante un tiempo de reacción de, habitualmente,

1 minuto a 48 horas.

La reacción anterior puede efectuarse en presencia de un catalizador, según lo requiera el caso. Por ejemplo, el catalizador puede ser tungstato de sodio o su hidrato.

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

(H)



(X) (IX)

donde L, R^4, $R^{5\text{-}a\text{-}1}$ y $R^{6\text{-}a\text{-}1}$ se definen de acuerdo con lo descripto con anterioridad.

Por lo tanto, el compuesto representado por la fórmula (IX) puede prepararse mediante la reacción de un compuesto representado por la fórmula (X) con un tioalcóxido metálico alcalino.

El tioalcóxido metálico alcalino por utilizar en la reacción anterior puede ser, por ejemplo, tiometóxido de sodio o tioetóxido de sodio.

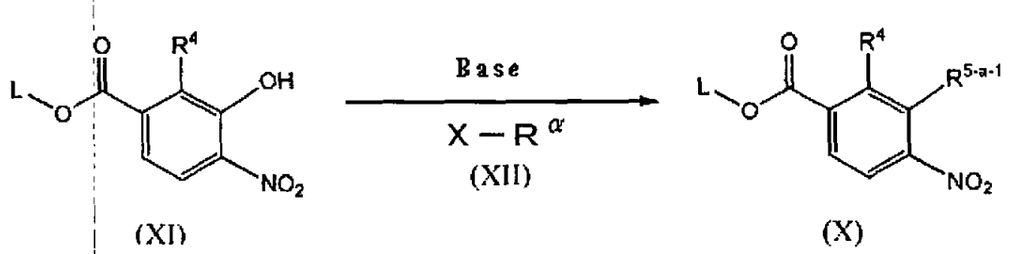
La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente, siempre que sea inerte para la reacción. Por ejemplo, puede ser un solvente polar aprótico, tal como acetonitrilo, DMF, DMSO, DMA, HMPA, sulfolano o dimetoxietano. Como el solvente, pueden seleccionarse adecuadamente uno o más de ellos.

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

El compuesto representado por la fórmula (X) anterior puede producirse de

acuerdo con la siguiente reacción (I).

(I)



donde R^{α} es alquilo sustituido con un Y^2, o haloalquilo; X es un grupo de salida tal como halógeno o un grupo metano sulfoniloxi; y L, R^4, $R^{5\text{-}a\text{-}1}$ e Y^2 se definen de acuerdo con lo descripto con anterioridad.

Por lo tanto, el compuesto representado por la fórmula (X) puede producirse mediante la reacción de un compuesto representado por la fórmula (XI), con un compuesto representado por la fórmula (XII), en presencia de una base.

La base para utilizar en la reacción anterior puede ser o bien una base inorgánica, o una base orgánica. La base orgánica puede ser, por ejemplo, trietilamina, diisopropiletilamina, piridina, 4-(dimetilamino)piridina, o 2,6-lutidina. La base inorgánica puede ser, por ejemplo, un carbonato metálico alcalino, tal como carbonato de sodio o carbonato de potasio; un hidróxido metálico alcalino, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio; o un hidruro metálico alcalino, tal como hidruro de sodio o hidruro de potasio. Como la base, pueden seleccionarse adecuadamente una o más de ellas, y mezclarse para el uso en una cantidad desde 0,5 hasta 100 equivalentes del compuesto representado por la fórmula (XI).

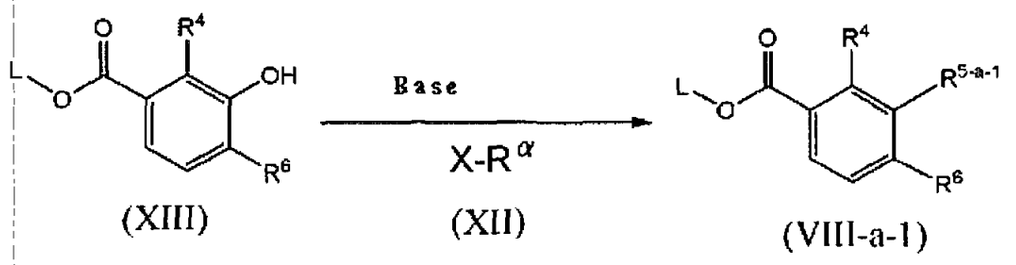
La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente, siempre que sea inerte para la reacción; por ejemplo, pueden mencionarse aquellos ejemplificados en la reacción anterior (B). Pueden seleccionarse adecuadamente uno o más de ellos.

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

La reacción mencionada puede efectuarse a una temperatura de reacción de, habitualmente, desde 0°C hasta 150°C, durante un tiempo de reacción de, habitualmente, desde 1 minuto hasta 48 horas.

El compuesto representado por la formula (VIII-a-1) anterior puede producirse de acuerdo con la siguiente reacción (J), en lugar del método anterior.

(J)



donde L, R^4, $R^{5\text{-}a\text{-}1}$, R^6, R^{α} y X se definen conforme a lo descripto con anterioridad.

Por lo tanto, el compuesto representado por la fórmula (VIII-a-1) puede producirse mediante la reacción de un compuesto representado por la fórmula (XIII) con un compuesto representado por la fórmula (XII), en presencia de una base.

La reacción anterior puede llevarse a cabo de la misma manera que la reacción (I) anterior.

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

(K)

(XIV) (XIII)

donde R^4, R^6 y L se definen conforme a lo descripto con anterioridad.

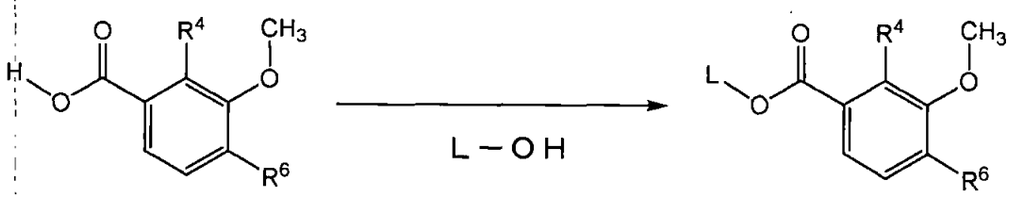
Por lo tanto, el compuesto representado por la fórmula (XIII) puede producirse mediante la reacción de un compuesto representado por la fórmula (XIV) con un ácido de Lewis, tal como tribromuro de boro, cloruro de aluminio o bromuro de hierro.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente, siempre que sea inerte para la reacción. Por ejemplo, puede ser un hidrocarburo halogenado, tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano; un hidrocarburo aromático, tal como benceno, tolueno o xileno; o un éster, tal como acetato de metilo, acetato de etilo o acetato de propilo. Como el solvente, pueden seleccionarse adecuadamente uno o más de ellos.

La reacción mencionada puede efectuarse a una temperatura de reacción de, habitualmente, desde 0°C hasta 150°C, durante un tiempo de reacción de, habitualmente, desde 1 minuto hasta 48 horas.

El compuesto representado por la formula (XIV) anterior puede prepararse de acuerdo con la siguiente reacción (L).

(L)



(XV) (XIV)

donde R^4, R^6 y L se definen de acuerdo con lo descripto con anterioridad.

Por lo tanto, el compuesto representado por la fórmula (XIV) puede prepararse mediante la reacción de introducción de un grupo protector de L en un compuesto representado por la fórmula (XV).

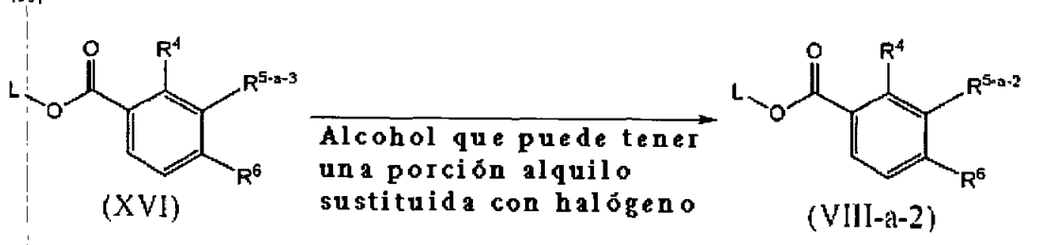
La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente, siempre que sea inerte para la reacción. Por ejemplo, puede ser un hidrocarburo aromático, tal como benceno, tolueno o xileno; un éster, tal como acetato de metilo, acetato de etilo o acetato de propilo; un hidrocarburo halogenado, tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano; o un solvente polar aprótico, tal como acetonitrilo, DMF, DMSO, DMA, HMPA o sulfolano. Como el solvente, pueden seleccionarse adecuadamente uno o más de ellos.

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

La reacción mencionada puede efectuarse a una temperatura de reacción de, habitualmente, desde 0°C hasta 150°C, durante un tiempo de reacción de, habitualmente, desde 1 minuto hasta 48 horas.

Entre los compuestos representados por la formula (VIII) anterior, puede producirse un compuesto donde R^5 es $R^{5\text{-}a\text{-}2}$ de acuerdo con la siguiente reacción (M).

(M)



donde $R^{5\text{-}a\text{-}2}$ es alquilo sustituido con un Y^1; $R^{5\text{-}a\text{-}3}$ es bromoalquilo, y L, R^4, R^6 e Y^1 se definen de acuerdo con lo descripto anteriormente.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en presencia de un solvente, según lo requiera el caso. El solvente puede ser cualquier solvente, siempre que sea inerte para la reacción. Por ejemplo, puede ser un alcohol, tal como metanol o etanol; un éster, tal como acetato de metilo, acetato de etilo o acetato de propilo; un éter, tal como dietil éter, dioxano, THF o dimetoxietano; o un solvente polar aprótico, tal como acetonitrilo, DMF, DMSO, DMA, HMPA o sulfolano. Como el solvente, pueden seleccionarse adecuadamente uno o más de ellos.

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

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

Los compuestos de la presente invención tienen excelentes efectos herbicidas cuando se usan como ingredientes activos de herbicidas. El rango de aplicación se extiende a campos agrícolas tales como arrozales, campos de plantas de cultivo, huertos y campos de moras, y campos no agrícolas, tales como bosques, caminos de granjas, patios y fábricas. El método de aplicación puede seleccionarse de modo adecuado de: aplicación al suelo, aplicación foliar, aplicación de agua, etc.

Los compuestos de la presente invención pueden controlar un amplio rango de malas hierbas indeseadas, por ejemplo, gramíneas tales como hierbas de corral (*Echinochloa crus-galli L.*, *Echinochloa oryzicola vasing.*), garranchuelo (*Digitaria sanguinalis L.*, *Digitaria ischaemum Muhl.*, *Digitaria adscendens Henr.*, *Digitaria microbachne Henr.*, *Digitaria horizontalis Willd.*), cola de zorra verde (*Setaria viridis L.*), cola de zorra gigante (*Setaria faberi Herrm.*), cola de zorra amarilla (*Setaria lutescens Hubb.*), amor de hortelano (*Eleusine indica L.*), avena

silvestre (*Avena fatua L.*), pasto Johnson (*Sorghum halepense L.*), grama (*Agropyron repens L.*), zacate Alexander (*Brachiaria plantaginea*), panizo de guinea (*Panicum maximum Jacq.*), para (*Panicum purpurascens*), Sprangletop (*Leptochloa chinensis*), Sprangletop roja (*Leptochloa panicea*), pasto de invierno (*Poa annua L.*), pasto negro (*Alopecurus myosuroides Huds.*), tallo azul colorado (*Agropyron tsukushiense (Honda) Ohwi*), hierba señal de hoja amplia (*Brachiaria platyphylla Nash*), zacate erizo (*Cenchrus echinatus L.*), zacate italiano (*Lolium multiflorum Lam.*) y zacate bermuda (*Cynodon dactylon Pers.*); ciperáceas, tales como juncia plana del arroz (*Cyperus iria L.*), juncia real (*Cyperus rotundus L.*), chufa (*Cyperus esculentus L.*), totoras juncoides (*Scirpus juncoides*), juncia plana (*Cyperus serotinus*), paraguas de flor pequeña (*Cyperus difformis*), espiga delgada (*Eleocharis acicularis*) y castaño de agua (*Eleocharis kuroguwai*); alismatáceas tales como cinta japonesa waparo (*Sagittaria pygmaea*), cabeza de flecha (*Sagittaria trifolia*) y alisma de hoja angosta (*Alisma canaliculatum*); pontederiáceas tales como monochoria (*Monochoria vaginalis*) y especies monochoria (*Monochoria korsakowii*); escrofulariáceas, tales como pimpinela falsa (*Lindernia pyxidaria*) y abunome (*Dopatrium junceum*); litráceas, tales como copa de diente (*Rotala india*) y tallo rojo (*Ammannia multiflora*); elatináceas, tales como verruga de agua de tallo largo (*Elatine triandra SCHK.*); malváceas, tales como alcotón (*Abutilon theophrasti MEDIC.*) y sida espinosa (*Sida spinosa L.*); compositáceas tales como cardo ajonjero común (*Xanthium strumarium L.*), ambrosia común (*Ambrosia elatior L.*), cardo (*Breea setosa (BIEB.) KITAM.*), manzanilla (*Galinsoga ciliata Blake*), manzanilla silvestre o alemana (*Matricaria chamomilla L.*); solanáceas, tales como hierba mora (*Solanum nigrum L.*) y chamico (*Datura stramonium*); amarantáceas, tales como bledo verde (*Amaranthus viridis L.*) y amaranto (*Amaranthus retroflexus L.*); poligonáceas, tales como pimienta de agua (*Polygonum lapathifolium L.*), persicaria (*Polygonum*

persicaria L.), trigo sarraceno silvestre (Polygonum convolvulus L.) y nudosa (Polygonum aviculare L.); crucíferas, tales como berro (Cardamine flexuosa WITH.), bolsa de pastor (Capsella bursa-pastoris Medik.) y mostaza parda (Brassica juncea Czern.); convolvuláceas, tales como campanita (Ipomoea purpurea L.), enredadera de campo (Calystegia arvensis L.) y campanita de hoja de hiedra (Ipomoea hederacea Jacq.); chenopodiáceas, tales como paico (Chenopodium album L.) y coquia (Kochia scoparia Schrad.); portuláceas, tales como verdolaga (perejil) (Portulaca oleracea L.); leguminosas, tales como sicklepod (Cassia obtusifolia L.); cariofiláceas, tales como yerba del pajarero (Stellaria media L.); labiáceas, tales como ortiga de hojas abrazadoras (Lamium amplexicaule L.); rubiáceas, tales como pegajosa (Galium spurium L.); euforbiáceas tales como gusanillo de tres semillas (Acalypha australis L.); y comelináceas, tales como hierba del pollo (Commelina communis L.).

Por lo tanto, pueden usarse de manera eficaz para controlar selectivamente malas hierbas nocivas, o en forma no selectiva, para controlar malas hierbas nocivas en el cultivo de plantas de cultivo útiles, tales como maíz (Zea mays L.), soja (Glycine max Merr.), algodón (género Gossypium), trigo (género Triticum), arroz (Oryza sativa L.), cebada (Hordeum vulgare L.), centeno (Secale cereale L.), avena (Avena sativa L.), sorgo (Sorghum bicolor Moench), colza (Brassica napus L.), girasol (Helianthus annuus L.), remolacha azucarera (Beta vulgaris L.), caña de azúcar (Saccharum officinarum L.), césped japonés (Zoysia japonica stend), maní (Arachis hypogaea L.), lino (Linum usitatissimum L.), tabaco (Nicotiana tabacum L.) y café (género Coffea). En particular, los compuestos de la presente invención se usan eficazmente para el control selectivo de malas hierbas nocivas, en el cultivo de maíz, soja, algodón, trigo, arroz, colza, girasol, remolacha azucarera, caña de azúcar, césped japonés, maní, lino, tabaco, café y similares, y entre estos, especialmente, maíz, trigo, arroz, césped japonés y similares. En el

cultivo de dichas plantas de cultivo, por ejemplo, en el cultivo de maíz, entre las malas hierbas nocivas mencionadas, las gramíneas y las malváceas son, por ejemplo, malas hierbas nocivas típicas, y la cola de zorra verde, el panizo de guinea y el alcotón, que pertenecen a dichas clases, por ejemplo, pueden mencionarse como malas hierbas casi incontrolables. Si bien son seguros para las plantas de cultivo, los compuestos de la presente invención pueden usarse en particular, de manera eficaz, no solo para el control de las malas hierbas nocivas mencionadas, sino además, para el control de malas hierbas nocivas casi incontrolables, tales como cola de zorra verde, panizo de guinea y alcotón.

Los compuestos de la presente invención pueden mezclarse con diversos aditivos agrícolas y aplicarse en forma de diversas formulaciones, tales como polvos finos, gránulos, gránulos dispersables en agua, polvos para mezclar con agua, comprimidos, pastillas, cápsulas (por ejemplo, una formulación envasada en una película soluble en agua), suspensiones a base de agua, suspensiones a base de aceite, microemulsiones, suspoemulsiones, polvos solubles en agua, concentrados emulsionables, concentrados solubles o pastas. Los compuestos pueden formularse en formulaciones comúnmente utilizadas en este campo, siempre que, de ese modo, se cumpla con el objeto de la presente invención.

Los aditivos por emplear en la formulación comprenden, por ejemplo, un portador sólido tal como tierra de diatomeas, cal apagada, carbonato de calcio, talco, carbón blanco, caolín, bentonita, una mezcla de caolinita y sericita, arcilla, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, mirabilita, zeolita o almidón; un solvente, tal como agua, tolueno, xileno, nafta solvente, dioxano, acetona, isoforona, metilisobutil cetona, clorobenceno, ciclohexano, sulfóxido de dimetilo, N,N-dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona o un alcohol; un surfactante aniónico, tal como una sal de ácido graso, un benzoato, un alquilsulfosuccinato, un dialquilsulfosuccinato, un policarboxilato, una sal de éster

de ácido alquilsulfúrico, un sulfato de alquilo, un sulfato de alquilarilo, un alquil diglicol éter sulfato, una sal de éster de ácido sulfúrico alcohólico, un sulfonato de alquilo, un sulfonato de alquilarilo, un sulfonato de arilo, un sulfonato de lignina, un disulfonato de éter de alquildifenilo, un poliestirenosulfonato, una sal de éster de ácido alquilfosfórico, un fosfato de alquilarilo, un fosfato de estirilarilo, una sal de éster de ácido polioxietilenalquil éter sulfúrico, un polioxietileno alquilaril éter sulfato, una sal de éster de ácido polioxietileno alquilaril éter sulfúrico, un polioxietileno alquiléter fosfato, una sal de éster de ácido polioxietileno alquilaril fosfórico, una sal de éster de ácido polioxietileno aril éter fosfórico, un naftalenosulfonato condensado con formaldehído, o un alquilnaftalenosulfonato condensado con formaldehído; un surfactante no iónico, tal como un éster de ácido graso de sorbitano, un éster de ácido graso de glicerol, un poliglicérido de ácido graso, un alcohol poliglicol éter de ácido graso, acetilenglicol, acetilenalcohol, un polímero de bloques de oxialquileno, un polioxietileno alquil éter, un polioxietileno alquilaril éter, un polioxietileno estirilaril éter, un polioxietileno glicol alquil éter, polietilenglicol, un éster de ácido graso de polioxietileno, un éster de ácido graso de polioxietileno sorbitano, un éster de ácido graso de polioxietileno glicerol, un aceite de ricino polioxietileno hidrogenado, o un éster de ácido graso de polioxipropileno; y un aceite vegetal o aceite mineral, por ejemplo, aceite de oliva, aceite de capoc, aceite de ricino, aceite de palma, aceite de camelia, aceite de coco, aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite de salvado de arroz, aceite de maní, aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceite de semilla de colza, aceite de linaza, aceite de tung o parafinas líquidas. Estos aditivos pueden seleccionarse adecuadamente para el uso solos o en combinación, como una mezcla de dos o más de ellos, siempre que se cumpla con el objeto de la presente invención. Además, pueden seleccionarse para el uso, de manera adecuada, otros aditivos diferentes de los

mencionados, entre aquellos conocidos en este campo. Por ejemplo, pueden emplearse diversos aditivos utilizados comúnmente, tales como un relleno, un espesador, un agente antiasentamiento, un anticongelante, un estabilizador de la dispersión, un asegurador, un agente antimoho, un agente burbujeante, un desintegrador y un aglutinante. La relación de mezcla en peso, del compuesto de la presente invención a dichos diversos aditivos, puede ser desde 0,1:99,9 hasta 95:5, preferentemente, desde 0,2:99,8 hasta 85:15.

La dosis del herbicida que contiene el compuesto de la presente invención no puede definirse en general, ya que varía de acuerdo con las condiciones climáticas, las condiciones del suelo, el tipo de la formulación, el tipo de las malas hierbas por controlar, la estación de aplicación, etc. Sin embargo, habitualmente el herbicida se aplica en una cantidad del compuesto de la presente invención desde 0,1 hasta 5000 g, preferentemente, de 0,5 a 1000 g, más preferentemente, de 1 a 500 g, por hectárea. La presente invención comprende un método para el control de malas hierbas indeseadas, mediante dichas aplicaciones del herbicida.

Asimismo, el herbicida que contiene el compuesto de la presente invención puede mezclarse o usarse en combinación con otros agentes químicos agrícolas, fertilizantes o agentes reductores de la fitotoxicidad, con lo cual, a veces, pueden obtenerse actividades o efectos sinérgicos. Dichos otros agentes químicos agrícolas abarcan, por ejemplo, un herbicida, un fungicida, un antibiótico, una hormona de plantas y un insecticida. En especial, con una composición herbicida mixta que tiene un compuesto de la presente invención en mezcla o usando en combinación con uno o más compuestos activos de otros herbicidas, el rango de malas hierbas por controlar, el tiempo de aplicación de la composición, las actividades herbicidas, etc. pueden mejorarse hacia direcciones preferidas. El compuesto de la presente invención y los compuestos activos de otros herbicidas pueden formularse en forma separada, de modo que puedan mezclarse para el

uso en el momento de aplicación; o pueden formularse juntos. La presente invención contempla dicha composición herbicida mixta.

La relación de mezcla del compuesto de la presente invención a los compuestos activos de otros herbicidas no puede definirse en general, ya que varía de acuerdo con las condiciones climáticas, las condiciones del suelo, los tipos de formulaciones, el tiempo de aplicación, el método de aplicación, etc.; sin embargo, los otros herbicidas se mezclan en una cantidad desde 0,001 hasta 10.000 partes en peso, preferentemente, de 0,01 a 1000 partes en peso, por cada tipo de compuesto activo, sobre la base de 1 parte en peso del compuesto de la presente invención. Asimismo, la dosis de la aplicación es aquella tal que la cantidad total de los compuestos activos es desde 0,1 hasta 10.000 g, preferentemente, desde 0,2 hasta 5000 g, más preferentemente, de 10 a 3000 g, por hectárea. La presente invención contempla un método para el control de malas hierbas indeseadas, mediante la aplicación de dicha composición herbicida mixta.

Otro compuesto herbicidamente activo comprende, por ejemplo, los siguientes compuestos (nombres comunes, que incluyen aquellos bajo solicitud para aprobación por ISO). Naturalmente, aun cuando no se mencionen específicamente en esta solicitud, en el caso de que dichos compuestos posean sales, ésteres de alquilo, etc., estos quedan todos incluidos.

(1) Aquellos que, según se cree, exhiben efectos herbicidas mediante la alteración de las actividades hormonales de las plantas, por ejemplo, un tipo fenoxi tal como 2,4-D, 2,4-D-butotilo, 2,4-D-butilo, 2,4-D-dimetilamonio, 2,4-D-diolamina, 2,4-D-etilo, 2,4-D-2-etilhexilo, 2,4-D-isobutilo, 2,4-D-isoctilo, 2,4-D-isopropilo, 2,4-D-isopropilamonio, 2,4-D-sodio, 2,4-D-isopropanolamonio, 2,4-D-trolamina, 2,4-DB, 2,4-DB-butilo, 2,4-DB-dimetilamonio, 2,4-DB-isoctilo, 2,4-DB-potasio, 2,4-DB-sodio, diclorprop, diclorprop-butotilo, diclorprop-dimetilamonio,

diclorprop-isoctilo, diclorprop-potasio, diclorprop-P, diclorprop-P-dimetilamonio, diclorprop-P-potasio, diclorprop-P-sodio, MCPA, MCPA-butotilo, MCPA-dimetilamonio, MCPA-2-etilhexilo, MCPA-potasio, MCPA-sodio, MCPA-tioetilo, MCPB, MCPB-etilo, MCPB-sodio, mecoprop, mecoprop-butotilo, mecoprop-sodio, mecoprop-P, mecoprop-P-butotilo, mecoprop-P-dimetilamonio, mecoprop-P-2-etilhexilo, mecoprop-P-potasio, naproanilida o clomeprop; un tipo de ácido carboxílico aromático, tal como 2,3,6-TBA, dicamba, dicamba-butotilo, dicamba-diglicolamina, dicamba-dimetilamonio, dicamba-diolamina, dicamba-isopropilamonio, dicamba-potasio, dicamba-sodio, diclobenilo, picloram, picloram-dimetilamonio, picloram-isoctilo, picloram-potasio, picloram-triisopropanolamonio, picloram-triisopropilamonio, picloram-trolamina, triclopir, triclopir-butotilo, triclopir-trietilamonio, clopiralid, clopiralid-olamina, clopiralid-potasio, clopiralid-triisopropanolamonio o aminopiralid; y otros, tales como naptalam, naptalam-sodio, benazolín, benazolín-etilo, quinclorac, quinmerac, diflufenzopir, diflufenzopir-sodio, fluroxipir, fluroxipir-2-butoxi-1-metiletilo, fluroxipir-meptilo, clorflurenol o clorflurenol-metilo.

(2) Aquellos que, según se cree, exhiben efectos herbicidas mediante la inhibición de la fotosíntesis de las plantas, por ejemplo, un tipo urea tal como clorotolurón, diurón, fluometurón, linurón, isoproturón, metobenzurón, tebutiurón, dimefurón, isourón, karbutilato, metabenztiazurón, metoxurón, monolinurón, neburón, sidurón, terbumetón o trietazina; a tipo triazina, tal como simazina, atrazina, atratona, simetrina, prometrina, dimetametrina, hexazinona, metribuzina, terbutilazina, cianazina, ametrina, cibutrina, triaziflam, terbutrina, propazina, metamitrón o prometón; un tipo uracilo, tal como bromacilo, bromacilo-litio, lenacilo o terbacilo; un tipo anilida, propanilo o cipromid; un tipo carbamato, tal como swep, desmedifam o fenmedifam; un tipo hidroxibenzonitrilo, tal como bromoxinilo, bromoxinil-octanoato, bromoxinil-heptanoato, ioxinilo, ioxinil-

octanoato, ioxinil-potasio o ioxinil-sodio; y otros, tales como piridato, bentazona, bentazona-sodio, amicarbazona, metazol o pentanoclor.

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

(4) Aquellos que, según se cree, exhiben efectos herbicidas mediante la inhibición de la biosíntesis de clorofila de las plantas y la acumulación, en forma anormal, de una sustancia de peróxido fotosensibilizante en el cuerpo de la planta, por ejemplo, un tipo difeniléter tal como nitrofeno, clometoxifeno, bifenox, acifluorfeno, acifluorfeno-sodio, fomesafeno, fomesafeno-sodio, oxifluorfeno, lactofeno, aclonifeno, etoxifeno-etilo(HC-252), fluorglicofeno-etilo o fluorglicofeno; un tipo imida cíclica, tal como clorftalim, flumioxazina, flumiclorac, flumiclorac-pentilo, cinidon-etilo o flutiacet-metilo; y otros, tales como oxadiargilo, oxadiazona, sulfentrazona, carfentrazona-etilo, tidiazimina, pentoxazona, azafenidina, isopropazol, piraflufeno-etilo, benzfendizona, butafenacilo, flupoxam, fluazolato, profluazol, piraclonilo, flufenpir-etilo o bencarbazona.

(5) Aquellos que, según se cree, exhiben efectos herbicidas caracterizados por actividades de blanqueo mediante la inhibición de la cromogenia de las plantas, por ejemplo, carotenoides tales como un tipo piridazinona, por ejemplo, norflurazona, cloridazona o metflurazona; un tipo pirazol, tal como pirazolinato, pirazoxifeno, benzofenap, topramezona(BAS-670H) o pirasulfotol; y otros, tales como amitrol, fluridona, flurtamona, diflufenican, metoxifenona, clomazona, sulcotriona, mesotriona, tembotriona, tefuriltriona (AVH-301), isoxaflutol, difenzoquat, difenzoquat-metilsulfato, isoxaclortol, benzobiciclona, picolinafeno o beflubutamid.

(6) Aquellos que exhiben fuertes efectos herbicidas, específicamente, hacia plantas gramíneas, por ejemplo, un tipo ácido ariloxifenoxipropiónico, tal como

diclofop-metilo, diclofop, pirifenop-sodio, fluazifop-butilo, fluazifop, fluazifop-P, fluazifop-P-butilo, haloxifop-metilo, haloxifop, haloxifop-etotilo, haloxifop-P, haloxifop-P-metilo, quizalofop-etilo, quizalofop-P, quizalofop-P-etilo, quizalofop-P-tefurilo, cihalofop-butilo, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-P, fenoxaprop-P-etilo, metamifop-propilo, metamifop, clodinafop-propargilo, clodinafop o propaquizafop; un tipo ciclohexanodiona, tal como aloxidim-sodio, aloxidim, cletodim, setoxidim, tralcoxidim, butroxidim, tepraloxidim, profoxidim o cicloxidim; u otros, tales como flamprop-M-metilo, flamprop-M o flamprop-M-isopropilo.

(7) Aquellos que, según se cree, exhiben efectos herbicidas mediante la inhibición de la biosíntesis de un aminoácido de las plantas, por ejemplo, un tipo sulfonilurea tal como clorimurón-etilo, clorimurón, sulfometurón-metilo, sulfometurón, primisulfurón-metilo, primisulfurón, bensulfurón-metilo, bensulfurón, clorsulfurón, metsulfurón-metilo, metsulfurón, cinosulfurón, pirazosulfurón-etilo, pirazosulfurón, azimsulfurón, flazasulfurón, rimsulfurón, nicosulfurón, imazosulfurón, ciclosulfamurón, prosulfurón, flupirsulfurón-metil-sodio, flupirsulfurón, triflusulfurón-metilo, triflusulfurón, halosulfurón-metilo, halosulfurón, tifensulfurón-metilo, tifensulfurón, etoxisulfurón, oxasulfurón, etametsulfurón, etametsulfurón-metilo, yodosulfurón, yodosulfurón-metil-sodio, sulfosulfurón, triasulfurón, tribenurón-metilo, tribenurón, tritosulfurón, foramsulfurón, trifloxisulfurón, trifloxisulfurón-sodio, mesosulfurón-metilo, mesosulfurón, ortosulfamurón, flucetosulfurón, amidosulfurón, T-547, un compuesto revelado en el documento WO 2005092104; un tipo triazolopirimidinasulfonamida tal como flumetsulam, metosulam, diclosulam, cloransulam-metilo, florasulam o penoxsulam; un tipo imidazolinona, tal como imazapir, imazapir-isopropilamonio, imazetapir, imazetapir-amonio, imazaquin, imazaquin-amonio, imazamox, imazamox-amonio, imazametabenz, imazametabenz-metilo o imazapic; un tipo ácido pirimidinilsalicílico, tal como piritiobac-sodio, bispiribac-sodio, piriminobac-

115

metilo, piribenzoxim, piriftalid, pirimisulfano (KUH-021); un tipo sulfonilaminocarboniltriazolinona, tal como flucarbazona, flucarbazona-sodio, propoxicarbazona-sodio o propoxicarbazona; y otros, tales como glifosato, glifosato-sodio, glifosato-potasio, glifosato-amonio, glifosato-diamonio, glifosato-isopropilamonio, glifosato-trimesio, glifosato-sesquisodio, glufosinato, glufosinato-amonio, bilanafos, bilanafos-sodio o cinmetilina.

(8) Aquellos que, según se cree, exhiben efectos herbicidas mediante la inhibición de la mitosis celular de las plantas, por ejemplo, un tipo dinitroanilina tal como trifluralina, orizalina, nitralina, pendimetalina, etalfluralina, benfluralina, prodiamina, butralina o dinitramina; un tipo amida tal como bensulida, napropamida, propizamida o pronamida; un tipo fósforo orgánico, tal como amiprofos-metilo, butamifos, anilofos o piperofos; un tipo fenil carbamato, tal como profam, clorprofam, barbano o carbetamida; un tipo cumilamina tal como daimurón, cumilurón, bromobutida o metildimrón; y otros, tales como asulam, asulam-sodio, ditiopir, tiazopir, clortal-dimetilo, clortal o difenamid.

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

(10) MSMA, DSMA, CMA, endotal, endotal-dipotasio, endotal-sodio, endotal-mono(N,N-dimetilalquilamonio), etofumesato, sodio clorato, ácido pelargónico,

ácido nonanoico, fosamina, fosamina-amonio, pinoxadeno, HOK-201, acloleína, sulfamato de amonio, borax, ácido cloroacético, cloroaceto de sodio, cianamida, ácido metilarsónico, ácido dimetilarsínico, dimetilarsinato de sodio, dinoterb, dinoterb-amonio, dinoterb-diolamina, dinoterb-acetato, DNOC, sulfato ferroso, flupropanato, flupropanato-sodio, isoxabeno, mefluidida, mefluidida-diolamina, metam, metam-amonio, metam-potasio, metam-sodio, metil isotiocianato, pentaclorofenol, pentaclorofenoxida de sodio, pentaclorofenol laurato, quinoclamina, ácido sulfúrico, urea sulfato, etc.

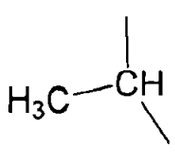
(11) Aquellos que, según se cree, exhiben efectos herbicidas por ser parasitarios en plantas, por ejemplo, *Xanthomonas campestris*, *Epicoccosirus nematosorus*, *Epicoccosirus nematosperus*, *Exserohilum monoseras* o *Drechsrela monoceras*.

A continuación se exponen ejemplos de realizaciones preferidas de la presente invención; sin embargo, la presente invención no se restringe a dichos ejemplos de manera alguna.

(1) Un compuesto de benzoilpirazol de la fórmula (I) anterior, o su sal, donde R^1 es alquilo, R^2 es un átomo de hidrógeno o alquilo, R^3 es alquilo, R^4 es alquilo, R^5 es alquilo sustituido con un Y^1, alcoxi sustituido con un Y^2, o alcoxicarbonilo, R^6 es alquilsulfonilo, A es alquileno sustituido con un alquilo, Y^1 es alcoxi o haloalcoxi, e Y^2 es alcoxi.

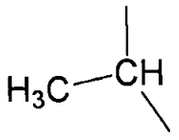
(2) El compuesto de benzoilpirazol o su sal de la sección (1) anterior, donde R^2 es un átomo de hidrógeno y R^5 es alcoxi sustituido con un alcoxi.

(3) El compuesto de benzoilpirazol o su sal de la sección (1) anterior, donde R^1 es metilo, R^2 es un átomo de hidrógeno, R^3 es metilo, R^4 es metilo, R^5 es 2-metoxietoxi, R^6 es metilsulfonilo, y A es la formula (a-1):



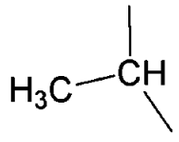
(a-1)

(4) El compuesto de benzoilpirazol o su sal de la sección (1) anterior, donde R^1 es metilo, R^2 es un átomo de hidrógeno, R^3 es etilo, R^4 es metilo, R^5 es 2-metoxietoxi, R^6 es metilsulfonilo, y A es la formula (a-1):



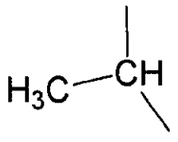
(a-1)

(5) El compuesto de benzoilpirazol o su sal de la sección (1) anterior, donde R^1 es metilo, R^2 es un átomo de hidrógeno, R^3 es isopropilo, R^4 es metilo, R^5 es 2-metoxietoxi, R^6 es metilsulfonilo, y A es la formula (a-1):



(a-1)

(6) El compuesto de benzoilpirazol o su sal de la sección (1) anterior, donde R^1 es metilo, R^2 es un átomo de hidrógeno, R^3 es etilo, R^4 es metilo, R^5 es metoximetilo, R^6 es metilsulfonilo, y A es la formula (a-1):



(a-1)

(7) Una composición herbicida que comprende un compuesto de benzoilpirazol de la fórmula (I) anterior, o su sal, y un coadyuvante agrícola.

(8) Un método para el control de plantas indeseadas o para la inhibición de su crecimiento, que comprende la aplicación de una cantidad herbicidamente eficaz del compuesto de benzoilpirazol de la fórmula (I) anterior, o su sal, a las plantas indeseadas, o a un lugar donde crecen dichas plantas.

(9) El método de la sección (8) anterior, donde se controlan las plantas indeseadas, o se inhibe su crecimiento, en un campo de maíz.

(10) El método de la sección (9) anterior, donde el maíz es maíz transformado.

(11) El método de la sección (8) anterior, donde se controlan las plantas indeseadas, o se inhibe su crecimiento, en un campo de trigo, cebada o centeno.

(12) El método de la sección (8) anterior, donde se controlan las plantas indeseadas, o se inhibe su crecimiento, en un campo de arroz.

(13) El método de la sección (8) anterior, donde se controlan las plantas indeseadas, o se inhibe su crecimiento, en un campo no agrícola.

(14) El uso de un compuesto de benzoilpirazol de la fórmula (I) anterior, o su sal, como ingrediente activo para un herbicida selectivo en un campo de maíz.

Ahora la presente invención se describirá en mayor detalle con referencia a los Ejemplos. Sin embargo, debe entenderse que la presente invención no queda restringida de manera alguna a dichos Ejemplos específicos.

A continuación se describe un Ejemplo de preparación para un compuesto de la presente invención.

EJEMPLO DE PREPARACIÓN.

Preparación de 1-(4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1-metil-1H-pirazol-5-iloxi)etil etilcarbonato (Compuesto Nro. 2 como se describe a continuación).

(1) Se disolvieron metil 3-hidroxi-2-metil-4-nitrobenzoato (1,55 g) y 2-cloroetil metil éter (1,8 g) en DMF anhidra (20 ml), y se agregaron carbonato de potasio (1,25 g) y yoduro de potasio (300 mg); a continuación, la mezcla se agitó a 90°C durante 20 horas. A la mezcla de reacción, se agregó acetato de etilo (200 ml), y luego, se lavó la mezcla dos veces con salmuera saturada. La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, y luego se concentró a presión reducida a fin

de obtener metil 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-nitrobenzoato (2,1 g), en forma de un sólido de color amarillo pálido.

^{1}H RMN (400 MHz $CDCl_3$ δ ppm): 2,54 (3H, s), 3,39 (3H, s), 3,70 (2H, m), 3,91 (3H, m), 4,11 (2H, m), 7,59 (1H, d, J = 8,0 Hz), 7,64 (1H, d, J = 8,0 Hz).

(2) Se disolvió metil 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-nitrobenzoato (31 g) en DMF anhidra (300 ml), y se agregó tiometóxido de sodio (pureza: 95%, 8,92 g) a temperatura ambiente; a continuación, se agitó la mezcla durante 45 minutos. A la mezcla de reacción, se agregó acetato de etilo (400 ml), y se lavó una vez con ácido clorhídrico, 1 N (150 ml); luego se lavó dos veces con salmuera saturada. La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, y el solvente se separó mediante la destilación a presión reducida, a fin de obtener metil 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metiltio)benzoato (30 g) en forma de un sólido.

^{1}H RMN (400 MHz $CDCl_3$ δ ppm): 2,24 (3H, s), 2,53 (3H, s), 3,48 (3H, s), 3,78 (2H, m), 3,86 (3H, s), 4,01 (2H, m), 6,96 (1H, d, J = 8,4 Hz), 7,68 (1H, d, J = 8,4 Hz).

(3) Se disolvió metil 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metiltio)benzoato (30 g) en ácido acético (300 ml), y se agregó tungstato de sodio, dihidrato (0,08 equivalentes, 2,9 g). Se agregó por goteo a la mezcla peróxido de hidrógeno (30%, 38 ml), a temperatura ambiente, en un período de 10 minutos. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante tres horas, y luego, se agregaron acetato de etilo (300 ml) y hexano (300 ml); a continuación, se lavó la mezcla tres veces con salmuera saturada. La capa orgánica se lavó con una solución acuosa de hidrogenocarbonato de sodio saturado, y luego se secó sobre sulfato de sodio anhidro. El solvente se separó mediante la destilación a presión reducida, a fin de obtener metil 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoato (26 g).

^{1}H RMN (400 MHz $CDCl_3$ δ ppm): 2,54 (3H, s), 3,26 (3H, s), 3,46 (3H, s),

3,79 (2H, m), 3,91 (3H, s), 4,19 (2H, m), 7,71 (1H, d, J = 8,4 Hz), 7,84 (1H, d, J = 8,4 Hz).

(4) Se disolvió metil 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoato (26 g) en metanol (200 ml), y se agregó una solución acuosa de NaOH al 20% (50 ml), a temperatura ambiente. Después de agitar durante una hora, se separó el metanol mediante la destilación a presión reducida. Al residuo, se agregó ácido clorhídrico, 2 N (100 ml), seguido de la extracción con acetato de etilo (500 ml). La capa orgánica se lavó con salmuera saturada y se secó sobre sulfato de sodio anhidro, y luego el solvente se separó mediante la destilación a presión reducida. Al residuo, se agregó un solvente mixto (acetato de etilo:hexano = 1:1, 50 ml), y la mezcla se dejó en reposo a 5°C durante 12 horas. Los cristales obtenidos se recogieron por medio de la filtración, a fin de obtener ácido 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoico (19,5 g).

^{1}H RMN (400 MHz $CDCl_3$ δ ppm): 2,63 (3H, s), 3,31 (3H, s), 3,49 (3H, s), 3,83 (2H, m), 4,23 (2H, m), 7,91 (2H, s).

(5) Se disolvió ácido 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoico (10 g) en cloroformo (200 ml), y se agregaron cloruro de oxalilo (6,0 ml) y DMF (cantidad catalítica), a temperatura ambiente. Después de agitar durante una hora, el cloroformo y cloruro de oxalilo no reaccionado se destilaron a presión reducida. Al residuo, se agregaron 1-metil-1H-pirazol-5-ol (3,8 g), 4-dimetilaminopiridina (8,5 g), tetrahidrofurano (200 ml) y trietilamina (7,3 ml), y luego, la mezcla se sometió a reflujo con calentamiento durante una hora. A continuación, a la mezcla de reacción enfriada, se agregó acetato de etilo (50 ml); se lavó la mezcla en forma sucesiva con salmuera saturada y ácido clorhídrico, 0,30 N (200 ml), y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. El solvente se separó mediante la destilación a presión reducida, y el residuo se lavó con hexano a fin de obtener ácido 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoico, 1-metil-1H-

(21

pirazol-5-il éster (7,8 g).

^{1}H RMN (400 MHz $CDCl_3$ δ ppm): 2,66 (3H, s), 3,32 (3H, s), 3,49 (3H, s), 3,81 (3H, s), 3,83 (2H, m), 4,25 (2H, m), 6,28 (1H, d, J = 2,0 Hz), 7,49 (1H, d, J = 2,0 Hz), 7,99 (2H, s).

(6) Se disolvió ácido 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoico, 1-metil-1H-pirazol-5-il éster (7,8 g), en acetonitrilo (100 ml), y se agregaron trietilamina (7,9 ml) y acetona cianohidrina (0,87 ml) a temperatura ambiente. Después de agitar durante 6 horas, el solvente se separó mediante la destilación a presión reducida. Al residuo, se agregó acetato de etilo (100 ml), y luego, se lavó la mezcla en forma sucesiva con ácido clorhídrico, 1 N (50 ml), agua y salmuera saturada, y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. El solvente se separó mediante la destilación a presión reducida, y el residuo se lavó con hexano, a fin de obtener 4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1-metil-1H-pirazol-5-ol (4,2 g).

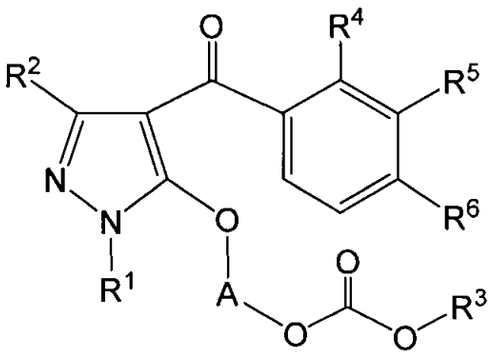
^{1}H RMN (400 MHz $CDCl_3$ δ ppm): 2,41 (3H, s), 3,31 (3H, s), 3,48 (3H, s), 3,73 (3H, s), 3,82 (2H, m), 4,26 (2H, m), 7,34 (1H, s), 7,36 (1H, d, J = 8,4 Hz), 7,94 (1H, d, J = 8,4 Hz).

(7) Se disolvió 4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1-metil-1H-pirazol-5-ol (4,2 g) en acetona (50 ml), y se agregaron carbonato de potasio (5,5 g) y 1-cloroetil etil carbonato (9,1 g); a continuación, la mezcla se sometió a reflujo con calentamiento durante 4 horas. Luego, se agregó yoduro de sodio (10 g), seguido del reflujo adicional durante una hora. Después de dejar enfriar, la mezcla de reacción se disolvió en acetato de etilo (100 ml), y se agregó agua. Este sistema de solvente mixto se extrajo tres veces con acetato de etilo, y la capa orgánica se lavó con salmuera saturada y luego se secó sobre sulfato de sodio anhidro. El solvente se separó por medio de la destilación a presión reducida, y el residuo se purificó mediante la cromatografía de columna en gel de

sílice (solvente eluyente: acetato de etilo:hexano = 1:1); el solvente se separó mediante la destilación a fin de obtener un sólido. Al sólido obtenido, se agregó un solvente mixto (hexano:acetato de etilo = 7:3, 50 ml), y la mezcla se dejó en reposo a 5°C durante 12 horas. Los cristales obtenidos se recogieron por medio de la filtración, a fin de obtener el producto deseado (2,0 g), que tenía un punto de fusión de 120°C.

A continuación, en la Tabla 1, se muestran ejemplos típicos de los compuestos representados por la fórmula (I) anterior, y su respectiva información de espectros de ^{1}H RMN se expone en la Tabla 2. Estos compuestos pueden prepararse de acuerdo con el Ejemplo de preparación anterior, o con los diversos procesos anteriores para la producción de los compuestos de la presente invención. En las Tablas 1 y 2, el término Nro. representa el número de compuesto. Asimismo, en la Tabla 1, Me representa un grupo metilo; Et, un grupo etilo; n-Pr, un grupo propilo normal; i-Pr, un grupo isopropilo; n-Bu, un grupo butilo normal; y t-Bu, un grupo butilo terciario. Además, el lateral izquierdo de -A- está enlazado al lateral pirazol, y el lateral derecho de -A- está enlazado al lateral carbonato.

123



(I)

Tabla 1

Nro.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	-A-
1	Me	H	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
2	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
3	Et	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
4	Me	H	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
5	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	$-C(Me)_2-$
6	Me	H	Et	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
7	Me	H	Et	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
8	Me	H	Et	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
9	n-Bu	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
10	t-Bu	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
11	Me	Me	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
12	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-C(Me)(Et)-
13	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Et)-
14	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(i-Pr)-
15	Me	H	Et	Me	$CH_2OCH_2CF_3$	SO_2Me	-CH(Me)-
16	Et	H	Et	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
17	Me	H	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
18	i-Pr	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
19	Me	H	n-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
20	Me	H	n-Bu	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
21	Me	H	Et	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
22	Me	H	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	$-C(Me)_2-$
23	Et	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	$-C(Me)_2-$
24	Me	H	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	$-C(Me)_2-$

Tabla 1 (Continuación)

Nro.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	-A-
25	i-Pr	Me	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	$-C(Me)_2-$
26	Me	H	n-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	$-C(Me)_2-$
27	Me	H	n-Bu	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	$-C(Me)_2-$
28	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	$-C(Me)_2-$
29	Et	H	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
30	t-Bu	H	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
31	Me	Me	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
32	Me	H	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
33	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
34	Et	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
35	Me	H	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
36	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	$-C(Me)_2-$
37	Me	H	Et	Me	OCH_2CF_3	SO_2Et	-CH(Me)-
38	Me	H	Et	Me	CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
39	Me	H	Et	Cl	CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
40	n-Bu	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
41	t-Bu	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
42	Me	Me	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
43	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-C(Me)(Et)-
44	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Et)-
45	Me	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(i-Pr)-
46	Me	H	Et	Me	$CH_2OCH_2CF_3$	SO_2Et	-CH(Me)-
47	Et	H	Et	Cl	C(O)OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
48	Me	H	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
49	i-Pr	Me	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
50	Me	H	n-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
51	Me	H	n-Bu	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
52	Me	H	Et	Me	C(O)OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
53	Me	H	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	$-C(Me)_2-$
54	Et	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	$-C(Me)_2-$
55	Me	H	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	$-C(Me)_2-$
56	Me	H	Me	Br	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
57	Me	H	Et	Br	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
58	Et	H	Et	Br	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
59	Me	H	i-Pr	Br	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
60	Me	H	Et	Br	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	$-C(Me)_2-$
61	Me	H	Et	Br	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
62	Me	H	Et	Br	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
63	n-Bu	H	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-

125

Tabla 1 (Continuación)

Nro.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	-A-
64	t-Bu	H	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Et	-CH(Me)-
65	Me	Me	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
66	Me	Et	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
67	Me	Et	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
68	Me	Et	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
69	Me	Et	n-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
70	Me	Et	n-Bu	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
71	Et	Et	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
72	Et	Et	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
73	Et	Et	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
74	Et	Et	n-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
75	Et	Et	n-Bu	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
76	i-Pr	Et	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
77	i-Pr	Et	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
78	i-Pr	Et	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
79	i-Pr	Et	n-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
80	i-Pr	Et	n-Bu	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
81	n-Pr	Et	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
82	n-Pr	Et	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
83	n-Pr	Et	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
84	n-Pr	Et	n-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
85	n-Pr	Et	n-Bu	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
86	n-Bu	Et	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
87	n-Bu	Et	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
88	n-Bu	Et	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
89	n-Bu	Et	n-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
90	n-Bu	Et	n-Bu	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
91	t-Bu	Et	Me	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
92	t-Bu	Et	Et	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
93	t-Bu	Et	i-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
94	t-Bu	Et	n-Pr	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
95	t-Bu	Et	n-Bu	Me	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
96	Me	Et	Me	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
97	Me	Et	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
98	Me	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
99	Me	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
100	Me	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
101	Et	Et	Me	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
102	Et	Et	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
103	Et	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-

126

Tabla 1 (Continuación)

Nro.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	-A-
104	Et	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
105	Et	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
106	i-Pr	Et	Me	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
107	i-Pr	Et	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
108	i-Pr	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
109	i-Pr	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
110	i-Pr	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
111	n-Pr	Et	Me	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
112	n-Pr	Et	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
113	n-Pr	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
114	n-Pr	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
115	n-Pr	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
116	n-Bu	Et	Me	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
117	n-Bu	Et	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
118	n-Bu	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
119	n-Bu	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
120	n-Bu	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
121	t-Bu	Et	Me	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
122	t-Bu	Et	Et	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
123	t-Bu	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
124	t-Bu	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
125	t-Bu	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
126	Me	Et	Me	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
127	Me	Et	Et	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
128	Me	Et	i-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
129	Me	Et	n-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
130	Me	Et	n-Bu	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
131	Et	Et	Me	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
132	Et	Et	Et	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
133	Et	Et	i-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
134	Et	Et	n-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
135	Et	Et	n-Bu	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
136	i-Pr	Et	Me	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
137	i-Pr	Et	Et	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
138	i-Pr	Et	i-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
139	i-Pr	Et	n-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
140	i-Pr	Et	n-Bu	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
141	n-Pr	Et	Me	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
142	n-Pr	Et	Et	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-

127

Tabla 1 (Continuación)

Nro.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	-A-
143	n-Pr	Et	i-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
144	n-Pr	Et	n-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
145	n-Pr	Et	n-Bu	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
146	n-Bu	Et	Me	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
147	n-Bu	Et	Et	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
148	n-Bu	Et	i-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
149	n-Bu	Et	n-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
150	n-Bu	Et	n-Bu	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
151	t-Bu	Et	Me	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
152	t-Bu	Et	Et	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
153	t-Bu	Et	i-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
154	t-Bu	Et	n-Pr	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
155	t-Bu	Et	n-Bu	Me	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
156	Me	Et	Me	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
157	Me	Et	Et	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
158	Me	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
159	Me	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
160	Me	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
161	Et	Et	Me	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
162	Et	Et	Et	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
163	Et	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
164	Et	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
165	Et	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
166	i-Pr	Et	Me	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
167	i-Pr	Et	Et	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
168	i-Pr	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
169	i-Pr	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
170	i-Pr	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
171	n-Pr	Et	Me	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
172	n-Pr	Et	Et	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
173	n-Pr	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
174	n-Pr	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
175	n-Pr	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
176	n-Bu	Et	Me	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
177	n-Bu	Et	Et	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
178	n-Bu	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
179	n-Bu	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
180	n-Bu	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-

Tabla 1 (Continuación)

Nro.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	-A-
181	t-Bu	Et	Me	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
182	t-Bu	Et	Et	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
183	t-Bu	Et	i-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
184	t-Bu	Et	n-Pr	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
185	t-Bu	Et	n-Bu	Cl	OCH_2CF_3	SO_2Me	-CH(Me)-
186	Me	Et	Me	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
187	Me	Et	Et	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
188	Me	Et	i-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
189	Me	Et	n-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
190	Me	Et	n-Bu	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
191	Et	Et	Me	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
192	Et	Et	Et	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
193	Et	Et	i-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
194	Et	Et	n-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
195	Et	Et	n-Bu	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
196	i-Pr	Et	Me	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
197	i-Pr	Et	Et	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
198	i-Pr	Et	i-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
199	i-Pr	Et	n-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
200	i-Pr	Et	n-Bu	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
201	n-Pr	Et	Me	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
202	n-Pr	Et	Et	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
203	n-Pr	Et	i-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
204	n-Pr	Et	n-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
205	n-Pr	Et	n-Bu	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
206	n-Bu	Et	Me	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
207	n-Bu	Et	Et	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
208	n-Bu	Et	i-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
209	n-Bu	Et	n-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
210	n-Bu	Et	n-Bu	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
211	t-Bu	Et	Me	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
212	t-Bu	Et	Et	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
213	t-Bu	Et	i-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
214	t-Bu	Et	n-Pr	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
215	t-Bu	Et	n-Bu	Me	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
216	Me	Et	Me	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-

129

Tabla 1 (Continuación)

Nro.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	-A-
217	Me	Et	Et	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
218	Me	Et	i-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
219	Me	Et	n-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
220	Me	Et	n-Bu	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
221	Et	Et	Me	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
222	Et	Et	Et	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
223	Et	Et	i-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
224	Et	Et	n-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
225	Et	Et	n-Bu	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
226	i-Pr	Et	Me	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
227	i-Pr	Et	Et	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
228	i-Pr	Et	i-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
229	i-Pr	Et	n-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
230	i-Pr	Et	n-Bu	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
231	n-Pr	Et	Me	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
232	n-Pr	Et	Et	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
233	n-Pr	Et	i-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
234	n-Pr	Et	n-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
235	n-Pr	Et	n-Bu	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
236	n-Bu	Et	Me	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
237	n-Bu	Et	Et	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
238	n-Bu	Et	i-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
239	n-Bu	Et	n-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
240	n-Bu	Et	n-Bu	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
241	t-Bu	Et	Me	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
242	t-Bu	Et	Et	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
243	t-Bu	Et	i-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
244	t-Bu	Et	n-Pr	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
245	t-Bu	Et	n-Bu	Cl	CH_2OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
246	Me	Et	Me	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
247	Me	Et	Et	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
248	Me	Et	i-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
249	Me	Et	n-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
250	Me	Et	n-Bu	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
251	Et	Et	Me	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-

130

Tabla 1 (Continuación)

Nro.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	-A-
252	Et	Et	Et	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
253	Et	Et	i-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
254	Et	Et	n-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
255	Et	Et	n-Bu	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
256	i-Pr	Et	Me	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
257	i-Pr	Et	Et	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
258	i-Pr	Et	i-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
259	i-Pr	Et	n-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
260	i-Pr	Et	n-Bu	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
261	n-Pr	Et	Me	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
262	n-Pr	Et	Et	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
263	n-Pr	Et	i-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
264	n-Pr	Et	n-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
265	n-Pr	Et	n-Bu	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
266	n-Bu	Et	Me	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
267	n-Bu	Et	Et	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
268	n-Bu	Et	i-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
269	n-Bu	Et	n-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
270	n-Bu	Et	n-Bu	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
271	t-Bu	Et	Me	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
272	t-Bu	Et	Et	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
273	t-Bu	Et	i-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
274	t-Bu	Et	n-Pr	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
275	t-Bu	Et	n-Bu	Me	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
276	Me	Et	Me	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
277	Me	Et	Et	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
278	Me	Et	i-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
279	Me	Et	n-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
280	Me	Et	n-Bu	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
281	Et	Et	Me	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
282	Et	Et	Et	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
283	Et	Et	i-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
284	Et	Et	n-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
285	Et	Et	n-Bu	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
286	i-Pr	Et	Me	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
287	i-Pr	Et	Et	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-

Tabla 1 (Continuación)

Nro.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	-A-
288	i-Pr	Et	i-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
289	i-Pr	Et	n-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
290	i-Pr	Et	n-Bu	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
291	n-Pr	Et	Me	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
292	n-Pr	Et	Et	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
293	n-Pr	Et	i-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
294	n-Pr	Et	n-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
295	n-Pr	Et	n-Bu	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
296	n-Bu	Et	Me	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
297	n-Bu	Et	Et	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
298	n-Bu	Et	i-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
299	n-Bu	Et	n-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
300	n-Bu	Et	n-Bu	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
301	t-Bu	Et	Me	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
302	t-Bu	Et	Et	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
303	t-Bu	Et	i-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
304	t-Bu	Et	n-Pr	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
305	t-Bu	Et	n-Bu	Cl	C(O)OMe	SO_2Me	-CH(Me)-
306	Me	H	Et	Me	$CH_2OCH(Me)_2$	SO_2Me	-CH(Me)-
307	Et	H	Et	Me	$CH_2OCH(Me)_2$	SO_2Me	-CH(Me)-
308	n-Pr	H	Et	Me	$CH_2OCH(Me)_2$	SO_2Me	-CH(Me)-
309	i-Pr	H	Et	Me	$CH_2OCH(Me)_2$	SO_2Me	-CH(Me)-
310	Me	H	Et	Cl	$CH_2OCH(Me)_2$	SO_2Me	-CH(Me)-
311	Et	H	Et	Cl	$CH_2OCH(Me)_2$	SO_2Me	-CH(Me)-
312	n-Pr	H	Et	Cl	$CH_2OCH(Me)_2$	SO_2Me	-CH(Me)-
313	i-Pr	H	Et	Cl	$CH_2OCH(Me)_2$	SO_2Me	-CH(Me)-

132

Tabla 2

Nro.	^{1}H RMN δ ppm (solvente: $CDCl_3$, instrumento de medición: JEOL-GSX(400 MHz).
1	1,78 (3H, d, J = 5,6 Hz), 2,36 (3H, s), 3,10 (3H, s), 3,48 (3H, s), 3,71 (3H, s), 3,74 (3H, s), 3,82 (2H, m), 4,26 (2H, m), 6,73 (1H, m), 7,27 (1H, d, J = 8,4 Hz), 7,30 (1H, s), 7,90 (1H, d, J = 8,4 Hz).
2	1,26 (3H, t, J = 7,1 Hz), 1,78 (3H, d, J = 5,0 Hz), 2,36 (3H, s), 3,31 (3H, s), 3,47 (3H, s), 3,71 (3H, s), 3,81 (2H, m), 4,14 (2H, q, J = 7,1 Hz), 4,25 (2H, m), 6,72 (1H, q, J = 5,0 Hz), 7,27 (1H, d, J = 8,0 Hz), 7,30 (1H, s), 7,90 (1H, d, J = 8,0 Hz).
3	1,19 (3H, t, J = 7,0 Hz), 1,36 (3H, t, J = 7,2 Hz), 1,72 (3H, d, J = 5,2 Hz), 2,31 (3H, s), 3,25 (3H, s), 3,41 (3H, s), 3,75 (2H, m), 4,00 (2H, m), 4,06 (2H, q, J = 7,2 Hz), 6,73 (1H, q, J = 5,2 Hz), 7,20 (1H, s), 7,21 (1H, d, J = 8,2 Hz), 7,83 (1H, d, J = 8,2 Hz).
4	1,22 (3H, d, J = 6,0 Hz), 1,26 (3H, d, J = 6,4 Hz), 1,77 (3H, d, J = 5,3 Hz), 2,36 (3H, s), 3,31 (3H, s), 3,48 (3H, s), 3,71 (3H, s), 3,82 (2H, m), 4,25 (2H, m), 4,79 (1H, m), 6,71 (1H, q, J = 5,3 Hz), 7,27 (1H, d, J = 8,4 Hz), 7,30 (1H, s), 7,90 (1H, d, J = 8,4 Hz).
7	1,23 (3H, t, J = 7,0 Hz), 1,76 (3H, d, J = 5,2 Hz), 2,41 (3H, s), 3,20 (3H, s), 3,48 (3H, s), 4,11 (2H, q, J = 7,0 Hz), 4,94 (2H, s), 6,72 (1H, q, J = 5,2 Hz), 7,23 (1H, s), 7,42 (1H, d, J = 7,6 Hz), 8,03 (1H, d, J = 7,6 Hz).
11	1,25 (3H, t, J = 6,8 Hz), 1,45 (3H, d, J = 5,6 Hz), 1,97 (3H, s), 2,35 (3H, s), 3,30 (3H, s), 3,48 (3H, s), 3,65 (3H, s), 3,82 (2H, t, J = 4,4 Hz), 4,13 (2H, q, J = 6,8 Hz), 4,25 (2H, t, J = 4,4 Hz), 6,23 (1H, q, J = 5,6 Hz), 7,23 (1H, d, J = 8,4 Hz), 7,91 (1H, d, J = 8,4 Hz).
15	1,19 (3H, t, J = 6,8 Hz), 1,71 (3H, d, J = 5,6 Hz), 2,38 (3H, s), 3,12 (3H, s), 3,64 (3H, s), 3,96 (2H, q, J = 8,0 Hz), 4,06 (2H, q, J = 6,8 Hz), 5,17 (2H, s), 6,68 (1H, q, J = 5,6 Hz), 7,21 (1H, s), 7,42 (1H, d, J = 8,0 Hz), 8,00 (1H, d, J = 8,0 Hz).
18	1,24 (3H, t, J = 7,0 Hz), 1,42 (6H, m), 1,77 (3H, d, J = 5,6 Hz), 2,35 (3H, s), 3,30 (3H, s), 3,46 (3H, s), 3,80 (2H, m), 4,10 (2H, q, J = 7,0 Hz), 4,23 (2H, m), 4,66 (1H, m),6,76 (1H, q, J = 5,6 Hz), 7,25 (1H, s), 7,28 (1H, d, J = 8,0 Hz), 7,87 (1H, d, J = 8,0 Hz).
19	0,86 (3H, t, J = 7,2 Hz), 1,58 (2H, m), 1,71 (3H, d, J = 5,2 Hz), 2,30 (3H, s), 3,25 (3H, s), 3,42 (3H, s), 3,65 (3H, s), 3,76 (2H, m), 3,97 (2H, t, J = 6,8 Hz), 4,19 (2H, m), 6,67 (1H, q, J = 5,2 Hz), 7,20 (1H, s), 7,22 (1H, d, J = 7,6 Hz), 7,84 (1H, d, J = 7,6 Hz).

Tabla 2 (Continuación)

20	0,89 (3H, t, J = 7,2 Hz), 1,32 (2H, m), 1,57 (2H, m), 1,75 (3H, d, J = 5,2 Hz), 2,34 (3H, s), 3,29 (3H, s), 3,45 (3H, s), 3,68 (3H, s), 3,79 (2H, m), 4,05 (2H, t, J = 6,4 Hz), 4,23 (2H, m), 6,70 (1H, q, J = 5,2 Hz), 7,25 (1H, J = 8,0 Hz), 7,27 (1H, s), 7,87 (1H, d, J = 8,0 Hz).
21	1,24 (3H, t, J = 7,6 Hz), 1,76 (3H, d, J = 5,2 Hz), 2,32 (3H, s), 3,12 (3H, s), 3,69 (3H, s), 3,98 (3H, s), 4,11 (2H, q, J = 7,6 Hz), 6,72 (1H, m), 7,27 (1H, s), 7,52 (1H, d, J = 8,0 Hz), 7,94(1H, d, J = 8,0 Hz).

A continuación, se describirán Ejemplos de ensayo.

EJEMPLO DE ENSAYO 1.

Se colocó suelo de campo de terreno elevado en una maceta de 1/170.000 hectáreas, y se sembraron semillas de diversas plantas. Cuando las respectivas plantas alcanzaron una etapa de hoja predeterminada ((1) hierbas de corral (*Echinochloa crus-galli L.*): etapa de hoja 1,0 a 3,3; (2) garranchuelo (*Digitaria sanguinalis L.*): etapa de hoja 1,2 a 3,0; (3) cola de zorra verde (*Setaria viridis L.*): etapa de hoja 1,5 a 3,3; (4) amaranto (*Amaranthus retroflexus L.*): etapa de hoja 0,1 a 2,0; (5) sida espinosa (*Sida spinosa L.*): etapa de cotiledón a etapa de hoja 2,0; (6) alcotón (*Abutilon theophrasti MEDIC.*): etapa de hoja 0,1 a 2,0; (7) arroz (*Oryza sativa L.*): etapa de hoja 1,3 a 3,0; (8) maíz (*Zea mays L.*): etapa de hoja 2,5 a 3,4; y (9) soja (*Glycine max Merr.*): etapa de hoja primaria a etapa de hoja 0,3); se midieron polvos para mezclar con agua o concentrados emulsionables de los compuestos de la presente invención, preparados de acuerdo con un método de preparación convencional, de modo que los ingredientes activos se tornaron las cantidades prescriptas, y se diluyeron con agua en una cantidad correspondiente a 500 litros por 1 hectárea (que contenían 0,1% en volumen de un diseminador agrícola ("KUSARINOH", elaborado por NIHON NOHYAKU CO., LTD.)). Las soluciones para rociado preparadas de esta manera se aplicaron para tratamiento foliar por medio de un rociador pequeño.

El día 21 luego de la aplicación, se observó visualmente el estado de crecimiento de las respectivas plantas, y se evaluó el efecto herbicida por medio de un índice de inhibición de crecimiento (%) de 0 (equivalente al área no tratada) a 100% (muerte completa). Los resultados se exponen en la Tabla 3.

TABLA 3

Compuesto Nro.	Cantidad de ingred. activo (g/ha)	Índice de inhibición de crecimiento (%)									Fecha de observación
		Hierbas de corral	Garranchuelo	Cola de zorra verde	Amaranto	Sida espinosa	Alcotón	Arroz	Maíz	Soja	
1	7	100	90	100	100	60	100	80	0	95	21
2	7	100	95	95	100	40	95	80	0	80	21
	63	100	100	100	100	85	100	70	0	98	21
3	7	95	95	100	90	10	90	80	0	70	21
4	7	100	90	100	90	40	98	30	0	90	21
7	7	95	90	90	85	80	98	70	0	95	21
11	7	90	90	90	80	10	60	80	0	70	21
15	7	70	95	75	90	0	98	40	10	75	21
18	7	95	95	90	95	30	95	70	0	80	21
19	7	95	90	100	95	30	95	80	0	80	21
20	7	100	100	100	100	40	100	50	0	80	21
21	7	90	90	80	90	-	85	80	0	95	21

EJEMPLO DE ENSAYO 2.

Se colocó suelo de campo de terreno elevado en una maceta de 1/170.000 hectáreas, y se sembraron semillas de diversas plantas (hierbas de corral (*Echinochloa crus-galli* L.), garranchuelo (*Digitaria sanguinalis* L.), cola de zorra verde (*Setaria viridis* L.), amaranto (*Amaranthus retroflexus* L.), sida espinosa (*Sida spinosa* L.), alcotón (*Abutilon theophrasti* MEDIC.), arroz (*Oryza sativa* L.),

maíz (*Zea mays L.*) y soja (*Glycine max Merr.*)). El día después de la siembra, se midieron polvos para mezclar con agua o concentrados emulsionables de los compuestos de la presente invención, preparados de acuerdo con un método de preparación convencional, de modo que los ingredientes activos se tornaron las cantidades prescriptas, y se diluyeron con agua en una cantidad correspondiente a 500 litros por 1 hectárea; a continuación, se aplicaron al suelo por medio de un rociador pequeño.

Los días 19 a 22 luego de la aplicación, se observó visualmente el estado de crecimiento de las respectivas plantas, y se evaluó el efecto herbicida por medio de un índice de inhibición de crecimiento (%) de 0 (equivalente al área no tratada) a 100% (muerte completa). Los resultados se exponen en la Tabla 4.

Tabla 4

Compuesto Nro.	Cantidad de ingred. activo (g/ha)	Índice de inhibición de crecimiento (%)									Fecha de observación
		Hierbas de corral	Garranchuelo	Cola de zorra verde	Amaranto	Sida espinosa	Alcotón	Arroz	Maíz	Soja	
1	250	100	100	90	100	90	100	100	0	0	19
2	250	100	100	100	100	70	60	98	0	0	21
3	250	100	100	100	100	50	80	100	0	20	19
4	250	100	100	95	95	90	70	90	0	0	20
7	250	100	90	40	80	80	70	90	0	0	21
11	250	100	100	100	100	40	70	100	0	20	19
15	250	100	100	100	100	70	100	100	0	0	19
18	250	100	100	100	100	70	100	100	0	-	22
19	250	100	100	100	100	60	98	100	0	40	19
20	250	100	100	100	100	70	100	100	0	30	19
21	250	100	100	100	100	60	90	100	0	50	19

EJEMPLO DE ENSAYO 3.

Se colocó suelo de campo de terreno elevado en una maceta de 1/1.000.000 hectáreas, y se sembraron semillas de diversas plantas. Cuando las respectivas plantas alcanzaron una etapa de hoja predeterminada ((1) alcotón (*Abutilon theophrasti MEDIC.*): etapa de hoja 3,3 a 4,3; (2) panizo de guinea (*Panicum maximum Jacq.*): etapa de hoja 3,5 a 4,3; (3) cola de zorra verde (*Setaria viridis L.*): etapa de hoja 4,0 a 4,5; y (4) maíz (*Zea mays L.*): etapa de hoja 4,0 a 4,3, se midieron un polvo para mezclar con agua del compuesto Nro. 2 de la presente invención, un concentrado emulsionable del siguiente Compuesto de referencia 1, y un polvo para mezclar con agua del siguiente Compuesto de referencia 2, preparados de acuerdo con un método de preparación convencional, de modo que los ingredientes activos se tornaron las cantidades prescriptas, y se diluyeron con agua en una cantidad correspondiente a 300 litros por 1 hectárea (que contenían 0,5% en volumen de un diseminador agrícola (MSO concentrado, elaborado por Cognis Corporation). Las soluciones para rociado preparadas de esta manera se aplicaron para tratamiento foliar por medio de un rociador pequeño.

Los días 17 a 22 luego de la aplicación, se observó visualmente el estado de crecimiento de las respectivas plantas, y se evaluó el efecto herbicida por medio de un índice de inhibición de crecimiento (%) de 0 (equivalente al área no tratada) a 100% (muerte completa). Los resultados se exponen en las Tablas 5 a 8.

137

Tabla 5

Compuesto Nro.	Cantidad de ingrediente activo (g/ha)°	Índice de inhibición de crecimiento (%) (día 22 luego de aplicación)
		Alcotón
2	15	94
Compuesto de ref. 1	15	20
Compuesto de ref. 2	15	40

Tabla 6

Compuesto Nro.	Cantidad de ingrediente activo (g/ha)°	Índice de inhibición de crecimiento (%) (día 18 luego de aplicación)
		Panizo de guinea
2	3,5	90
Compuesto de ref. 1	3,5	0
Compuesto de ref. 2	3,5	0

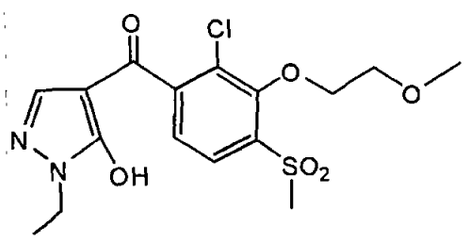
Tabla 7

Compuesto Nro.	Cantidad de ingrediente activo (g/ha)°	Índice de inhibición de crecimiento (%) (día 17 luego de aplicación)
		Cola de zorra verde
2	3,5	93
	7	98
Compuesto de ref. 1	3,5	35
	7	55
Compuesto de ref. 2	3,5	30
	7	45

Tabla 8

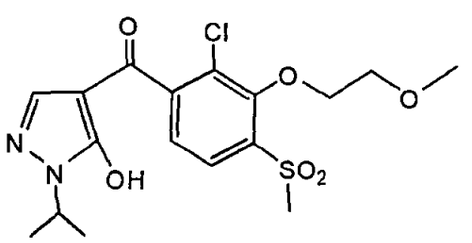
Compuesto Nro.	Cantidad de ingrediente activo (g/ha)°	Índice de inhibición de crecimiento (%) (día 21 luego de aplicación)
		Maíz
2	120	4
Compuesto de ref. 2	120	28

Compuesto de referencia 1:



(Compuesto Nro. 1 revelado en la página 18 del documento EP0352543A1).

Compuesto de referencia 2:



(Compuesto Nro. 20 revelado en la página 21 del documento EP0352543A1).

EJEMPLO DE ENSAYO 4.

Se colocó suelo de campo de arrozal en una maceta de 1/1.000.000 hectáreas, y se sembraron semillas de hierbas de corral (*Echinochloa oryzicola* vasing.) y totoras juncoides (*Scirpus juncoides*) y se cubrieron levemente con

suelo. A continuación, la maceta se dejó en reposo en un invernadero, en estado irrigado a una profundidad de agua desde 0,5 hasta 1 cm. Uno o dos días después, se plantaron tubérculos de cinta japonesa waparo (*Sagittaria pygmaea*). Luego, la profundidad de agua de irrigación se mantuvo a desde 3 hasta 4 cm, y cuando las hierbas de corral y totoras juncoides alcanzaron una etapa de hoja de 0,5, y la cinta japonesa waparo alcanzó la etapa de hoja primaria, se aplicó por goteo mediante una pipeta, de manera uniforme, una solución diluida acuosa de un polvo para mezclar con agua o un concentrado emulsionable del compuesto de la presente invención, preparados de acuerdo con un método de preparación convencional, de modo que la cantidad de ingredientes activos fuera la cantidad prescripta. Además, se colocó suelo de campo de arrozal en una maceta de 1/1.000.000, seguido de mezcla de arcilla y grava para suelo, hasta una profundidad de agua de irrigación desde 3 hasta 4 cm. Al día siguiente, se trasplantó arroz (*Oryza sativa* L.) (var.: L Nihonbare) de etapa de hoja dos, a una profundidad de trasplante de 3 cm. Al cuarto día después del trasplante, el compuesto de la presente invención se aplicó de la misma manera que se describe con anterioridad.

El día 14 luego de la aplicación, se observó visualmente el estado de crecimiento de hierba de corral, totoras juncoides y cinta japonesa waparo, y el día 21 luego de la aplicación, se observó visualmente el estado de crecimiento del arroz, y se evalúo el efecto herbicida por medio de un índice de inhibición de crecimiento (%) de 0 (equivalente al área no tratada) a 100% (muerte completa). Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9

Compuesto Nro.	Cantidad de ingrediente activo (g/ha)	Índice de inhibición de crecimiento(%)			
		Hierbas de corral	Totoras juncoides	Cinta japonesa waparo	Arroz
1	63	100	70	98	30
2	63	100	60	95	50
3	63	100	95	90	40
4	63	100	95	90	50
7	63	100	70	60	70
11	63	98	100	60	60
15	63	100	60	-	10
18	63	100	90	90	0
19	63	100	95	95	20
20	63	100	80	-	50
21	63	100	70	70	10

A continuación, se describirán los Ejemplos de Formulación de la presente invención.

EJEMPLO DE FORMULACIÓN 1.

(1) El compuesto de la presente invención

75 partes en peso

(2) Geropon T-77 (marca comercial, elaborado por Rhone-Poulenc)

14,5 partes en peso

(3) NaCl 10 partes en peso

(4) Dextrina 0,5 partes en peso

Los componentes anteriores se colocan en una granuladora de mezcla a alta velocidad, se mezclan con 20% en peso de agua, se granulan y se secan, a fin de obtener gránulos dispersables en agua.

EJEMPLO DE FORMULACIÓN 2.

(1) Caolín 78 partes en peso

(2) Laveline FAN (marca comercial, elaborado por DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.), 2 partes en peso

(3) Sorpol 5039 (marca comercial, elaborado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) 5 partes en peso

(4) Carplex (marca comercial, elaborado por DSL. Japan Co., Ltd.) 15 partes en peso

La combinación de los componentes anteriores (1) a (4) y el compuesto de la presente invención se mezcla en una relación en peso de 9:1, a fin de obtener un polvo para mezclar con agua.

EJEMPLO DE FORMULACIÓN 3.

(1) Hi-Filler No. 10 (marca comercial, elaborado por Matsumura Sangyo Co., Ltd.) 33 partes en peso

(2) Sorpol 5050 (marca comercial, elaborado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) 3 partes en peso

(3) Sorpol 5073 (marca comercial, elaborado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) 4 partes en peso

(4) El compuesto de la presente invención 60 partes en peso

Los compuestos anteriores (1) a (4) se mezclaron, a fin de lograr un polvo para mezclar con agua.

EJEMPLO DE FORMULACIÓN 4.

(1) El compuesto de la presente invención 4 partes en peso

(2) Bentonita 30 partes en peso

(3) Carbonato de calcio 61,5 partes en peso

(4) Toxanon GR-31A (marca comercial, elaborado por Sanyo Chemical Industries Co., Ltd.) 3 partes en peso

(5) Lignina sulfonato de calcio 1,5 partes en peso

Se mezclan preliminarmente el componente (1) pulverizado y los componentes (2) y (3), y a continuación, se agregan y se mezclan los componentes (4) y (5) y agua. La mezcla se somete a extrusión y se granula, y luego se seca y se tamiza a fin de obtener gránulos.

EJEMPLO DE FORMULACIÓN 5.

(1) El compuesto de la presente invención 30 partes en peso

(2) Zieclite (marca comercial, elaborado por Zieclite Co., Ltd.) 60 partes en peso

(3) New Kalgen WG-1 (marca comercial, elaborado por TAKEMOTO OIL & FAT CO., LTD.) 5 partes en peso

(4) New Kalgen FS-7 (marca comercial, elaborado por TAKEMOTO OIL & FAT CO., LTD.) 5 partes en peso

Los componentes (1), (2) y (3) se mezclan y se pasan a través de un pulverizador, y luego se agrega el componente (4). La mezcla se amasa, y a continuación, se extruye y se granula, y luego se seca y se tamiza a fin de lograr gránulos dispersables en agua.

EJEMPLO DE FORMULACIÓN 6.

(1) El compuesto de la presente invención 28 partes en peso

(2) Soprophor FL (marca comercial, elaborado por Rhone-Poulenc) 2 partes en peso

(3) Sorpol 335 (marca comercial, elaborado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) 1 parte en peso

(4) IP solvent 1620 (marca comercial, elaborado por Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.) 32 partes en peso

(5) Etilenglicol 6 partes en peso

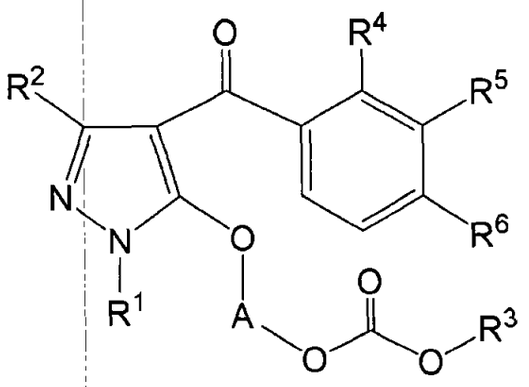
(6) Agua 31 partes en peso

143

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

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de benzoilpirazol representado por la fórmula (I), o su sal:



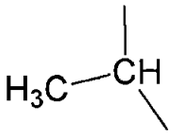
(I)

donde R^1 es alquilo, R^2 es un átomo de hidrógeno o alquilo, R^3 es alquilo, R^4 es alquilo o halógeno, R^5 es alquilo sustituido con un Y^1, haloalcoxi, alcoxi sustituido con un Y^2, o alcoxicarbonilo, R^6 es alquilsulfonilo, A es alquileno sustituido con por lo menos un alquilo, Y^1 es alcoxi o haloalcoxi e Y^2 es alcoxi.

2. El compuesto de benzoilpirazol o su sal de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^1 es alquilo, R^2 es un átomo de hidrógeno o alquilo, R^3 es alquilo, R^4 es alquilo, R^5 es alquilo sustituido con un Y^1, alcoxi sustituido con un Y^2, o alcoxicarbonilo, R^6 es alquilsulfonilo, A es alquileno sustituido con un alquilo, Y^1 es alcoxi o haloalcoxi e Y^2 es alcoxi.

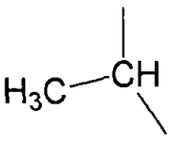
3. El compuesto de benzoilpirazol o su sal de acuerdo con la reivindicación 2, donde R^2 es un átomo de hidrógeno y R^5 es alcoxi sustituido con un alcoxi.

4. El compuesto de benzoilpirazol o su sal de acuerdo con la reivindicación 2, donde R^1 es metilo, R^2 es un átomo de hidrógeno, R^3 es metilo, R^4 es metilo, R^5 es 2-metoxietoxi, R^6 es metilsulfonilo, y A está representado por la formula (a-1):



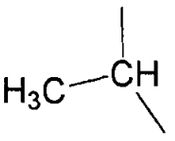
(a-1)

5. El compuesto de benzoilpirazol o su sal de acuerdo con la reivindicación 2, donde R^1 es metilo, R^2 es un átomo de hidrógeno, R^3 es etilo, R^4 es metilo, R^5 es 2-metoxietoxi, R^6 es metilsulfonilo, y A está representado por la formula (a-1):



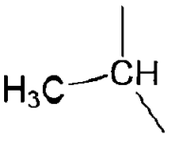
(a-1)

6. El compuesto de benzoilpirazol o su sal de acuerdo con la reivindicación 2, donde R^1 es metilo, R^2 es un átomo de hidrógeno, R^3 es isopropilo, R^4 es metilo, R^5 es 2-metoxietoxi, R^6 es metilsulfonilo, y A estárepresentado por la formula (a-1):



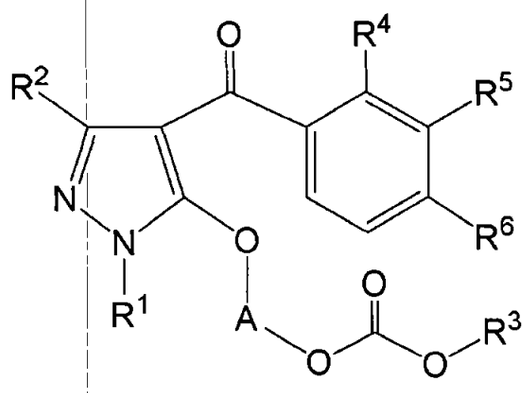
(a-1)

7. El compuesto de benzoilpirazol o su sal de acuerdo con la reivindicación 2, donde R^1 es metilo, R^2 es un átomo de hidrógeno, R^3 es etilo, R^4 es metilo, R^5 es metoximetilo, R^6 es metilsulfonilo y A está representado por la formula (a-1):



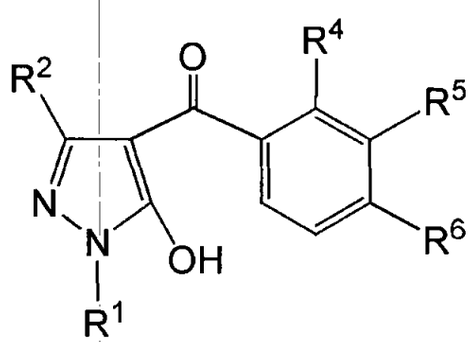
(a-1)

8. Un proceso para la producción de un compuesto de benzoilpirazol representado por la fórmula (I) o su sal:



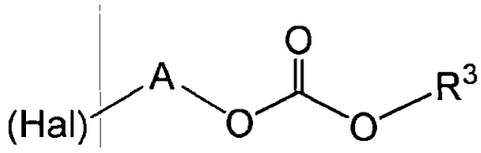
(I)

donde R^1 es alquilo, R^2 es un átomo de hidrógeno o alquilo, R^3 es alquilo, R^4 es alquilo o halógeno, R^5 es alquilo sustituido con un Y^1, haloalcoxi, alcoxi sustituido con un Y^2, o alcoxicarbonilo, R^6 es alquilsulfonilo, A es alquileno sustituido con por lo menos un alquilo, Y^1 es alcoxi o haloalcoxi e Y^2 es alcoxi; que comprende la reacción de un compuesto representado por la fórmula (II):



(II)

donde R^1, R^2, R^4, R^5 y R^6 se definen conforme a lo descripto con anterioridad, con un compuesto representado por la fórmula (III):



(III)

donde Hal es halógeno, y R^3 y A se definen conforme a lo descripto con

147

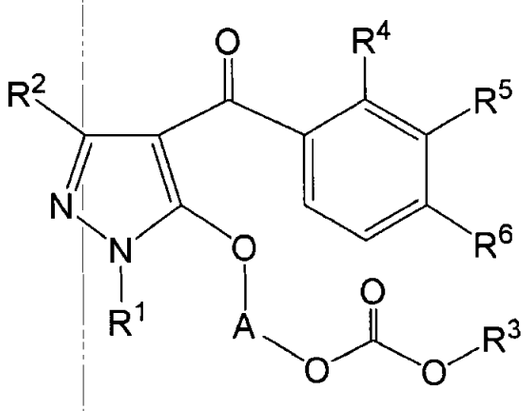
anterioridad.

9. Un herbicida que contiene el compuesto de benzoilpirazol o su sal como se define en la reivindicación 1, como ingrediente activo.

10. Un método para el control de plantas indeseadas o para la inhibición de su crecimiento, que comprende la aplicación de una cantidad eficaz como herbicida del compuesto de benzoilpirazol o su sal, como se define en la reivindicación 1, a las plantas indeseadas o al lugar donde crecen dichas plantas.

RESUMEN

La presente invención provee un nuevo herbicida que muestra excelentes efectos herbicidas, que posee amplio rango de aplicación que abarca campos agrícolas y campos no agrícolas, y diversos métodos de aplicación que incluyen el tratamiento del suelo y el tratamiento de follaje; un compuesto de benzoilpirazol representado por la fórmula (I), o su sal:



(I)

donde R^1 es alquilo, R^2 es un átomo de hidrógeno o alquilo, R^3 es alquilo, R^4 es alquilo o halógeno, R^5 es alquilo sustituido con un Y^1, haloalcoxi, alcoxi sustituido con un Y^2, o alcoxicarbonilo, R^6 es alquilsulfonilo, A es alquileno sustituido con por lo menos un alquilo, Y^1 es alcoxi o haloalcoxi, e Y^2 es alcoxi; un proceso para su producción; un herbicida que lo contiene como ingrediente activo; y un método para el control de plantas indeseadas o para la inhibición de su crecimiento, que comprende la aplicación de una cantidad herbicidamente eficaz de dicho compuesto a las plantas indeseadas, o a un lugar donde crecen dichas plantas indeseadas.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference IH-187	**FOR FURTHER ACTION**	see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.
International application No. PCT/JP2007/072239	International filing date *(day/month/year)* 09/11/2007	(Earliest) Priority Date *(day/month/year)* 28/11/2006
Applicant ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.		

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

This international search report consists of a total of 3 sheets.

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

1. **Basis of the report**
   a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of:
      [X] the international application in the language in which it was filed
      [ ] a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))
   b. [ ] This international search report has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6*bis*(a)).
   c. [ ] With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.
2. [ ] **Certain claims were found unsearchable** (See Box No. II)
3. [ ] **Unity of invention is lacking** (see Box No III)
4. With regard to the **title**,
   [X] the text is approved as submitted by the applicant
   [ ] the text has been established by this Authority to read as follows:
5. With regard to the **abstract**,
   [X] the text is approved as submitted by the applicant
   [ ] the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority
6. With regard to the **drawings**,
   a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. _____
      [ ] as suggested by the applicant
      [ ] as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure
      [ ] as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention
   b. [X] none of the figures is to be published with the abstract

150

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/JP2007/072239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D231/20 A01N43/56

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D A01N

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 352 543 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]) 31 January 1990 (1990-01-31) cited in the application claim 1; table 2	1-10
X	EP 0 282 944 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]) 21 September 1988 (1988-09-21) cited in the application page 46, formula Q14; claim 1	1-10

☐ 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.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 February 2008	20/02/2008
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 De Jong, Bart

3

151

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/JP2007/072239

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 0352543	A	31-01-1990	AT	112271	T	15-10-1994
			AU	618609	B2	02-01-1992
			AU	3800589	A	25-01-1990
			BR	8903486	A	13-03-1990
			CA	1338788	C	10-12-1996
			CN	1039586	A	14-02-1990
			DE	68918524	D1	03-11-1994
			DE	68918524	T2	04-05-1995
			DK	349289	A	16-01-1990
			ES	2064388	T3	01-02-1995
			HU	51256	A2	28-04-1990
			IL	90819	A	24-06-1994
			SU	1792280	A3	30-01-1993
			RU	2042667	C1	27-08-1995
			US	4986845	A	22-01-1991
EP 0282944	A	21-09-1988	AT	142624	T	15-09-1996
			AU	599468	B2	19-07-1990
			AU	1309988	A	15-09-1988
			BR	8801218	A	25-10-1988
			CA	1328260	C	05-04-1994
			CN	88101455	A	28-09-1988
			DE	3855518	D1	17-10-1996
			DE	3855518	T2	20-02-1997
			DK	146488	A	18-09-1988
			ES	2094719	T3	01-02-1997
			GR	3021596	T3	28-02-1997
			HU	45847	A2	28-09-1988
			IL	85659	A	29-03-1992
			JP	2000173	A	05-01-1990
			JP	2725274	B2	11-03-1998
			JP	3008398	B2	14-02-2000
			JP	11171828	A	29-06-1999
			SU	1836018	A3	23-08-1993
			RU	2055836	C1	10-03-1996
			US	4948887	A	14-08-1990
			YU	199189	A1	30-06-1990

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCIÓN PCT

(21) N° de solicitud:

22) Fecha de solicitud:

(30) Prioridad (31) ***Prioridad*** (32) ***Fecha*** (33) ***País***
2006-319579 **28/11/2006** **JP**

(51) Int Cl: **C07D 231/020**

(71)Solicitante(s) **ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.**

(72) Inventor(es) **TERUSAMA KOMYOJI Y OTROS**

(74) Apoderado: **EMILIO FERRERO**

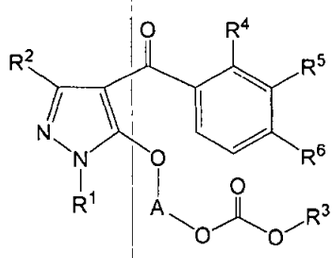
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 28/06/2009
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT
Fecha de presentación de la solicitud: 09/11/2007
No. de solicitud PCT/JP2007/072239

(87) Publicación internacional
Fecha: 05/06/2006
N° publicación: ***WO 2008/065907 A1***

(54) Titulo: **COMPUESTOS DE BENZOILPIRAZOL, PROCESO PARA SU PRODUCCIÓN Y HERBICIDAS QUE LOS CONTIENEN**

Reivindicación(es):

1. Un compuesto de benzoilpirazol representado por la fórmula (I), o su sal:



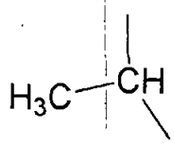
(I)

donde R^1 es alquilo, R^2 es un átomo de hidrógeno o alquilo, R^3 es alquilo, R^4 es alquilo o halógeno, R^5 es alquilo sustituido con un Y^1, haloalcoxi, alcoxi sustituido con un Y^2, o alcoxicarbonilo, R^6 es alquilsulfonilo, A es alquileno sustituido con por lo menos un alquilo, Y^1 es alcoxi o haloalcoxi e Y^2 es alcoxi.

2. El compuesto de benzoilpirazol o su sal de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^1 es alquilo, R^2 es un átomo de hidrógeno o alquilo, R^3 es alquilo, R^4 es alquilo, R^5 es alquilo sustituido con un Y^1, alcoxi sustituido con un Y^2, o alcoxicarbonilo, R^6 es alquilsulfonilo, A es alquileno sustituido con un alquilo, Y^1 es alcoxi o haloalcoxi e Y^2 es alcoxi.

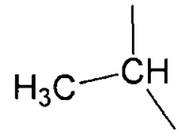
3. El compuesto de benzoilpirazol o su sal de acuerdo con la reivindicación 2, donde R^2 es un átomo de hidrógeno y R^5 es alcoxi sustituido con un alcoxi.

4. El compuesto de benzoilpirazol o su sal de acuerdo con la reivindicación 2, donde R^1 es metilo, R^2 es un átomo de hidrógeno, R^3 es metilo, R^4 es metilo, R^5 es 2-metoxietoxi, R^6 es metilsulfonilo, y A está representado por la formula (a-1):



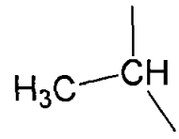
(a-1)

5. El compuesto de benzoilpirazol o su sal de acuerdo con la reivindicación 2, donde R^1 es metilo, R^2 es un átomo de hidrógeno, R^3 es etilo, R^4 es metilo, R^5 es 2-metoxietoxi, R^6 es metilsulfonilo, y A está representado por la formula (a-1):



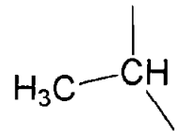
(a-1)

6. El compuesto de benzoilpirazol o su sal de acuerdo con la reivindicación 2, donde R^1 es metilo, R^2 es un átomo de hidrógeno, R^3 es isopropilo, R^4 es metilo, R^5 es 2-metoxietoxi, R^6 es metilsulfonilo, y A estárepresentado por la formula (a-1):

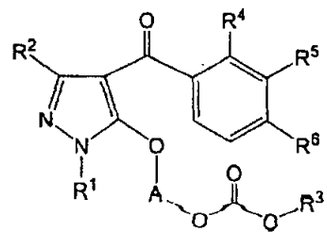


(a-1)

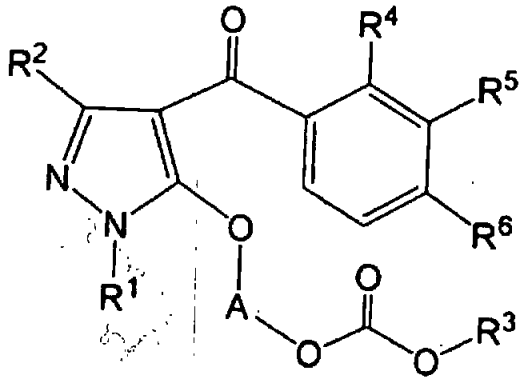
7. El compuesto de benzoilpirazol o su sal de acuerdo con la reivindicación 2, donde R^1 es metilo, R^2 es un átomo de hidrógeno, R^3 es etilo, R^4 es metilo, R^5 es metoximetilo, R^6 es metilsulfonilo y A está representado por la formula (a-1):



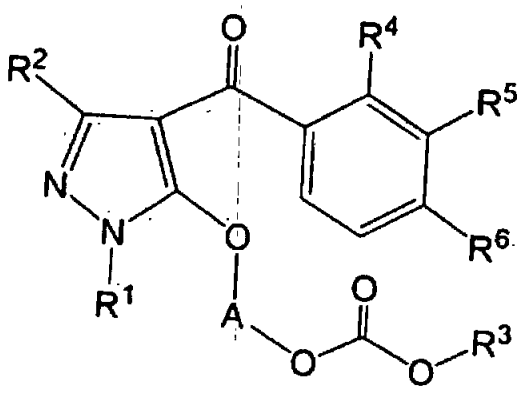
(a-1)



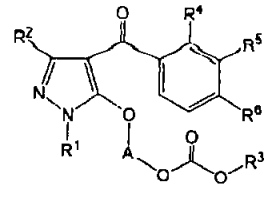
(I)



(I)



(I)



(I)

154

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-054434- -00000-0000
Fecha: 2009-05-27 16 51 04 Dep 2020 NUECREACIONI
Tra 11 PATENTEIYII Eve 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios 154

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 36,592
FECHA : MAYO 18 DE 2009

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

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	105601145	18/05/2009	59,725,000.00

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

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

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

COLO: 080298 - 841-010-5

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 09-054434- -00000-0000

Fecha 2009-05-27 16 51 04 Dep 2020 NUECREACIONI
Tra 11 PATENTEIYII Eve 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios 154

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 [ ]

Claudia M Neira Corte
Firma Responsable

Fecha_____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 156

2020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
ISHIHARA SANGYO KAISHA , LTD.

REFERENCIA	Radicación No.	9 54434
	Solicitud internacional	PCT/JP2007/072239
	Fecha inicio fase nacional	28/06/2009
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	416
	Oficio No.	8644
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC, 25 AGO. 2009

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

jfernand