



27

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA



Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

Organización y
Digitalización CSA Ltda

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

09-111713

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

4-(4-TRIFLUOROMETIL-3-TIOBENZOIL)PIRAZOLES Y SU

UTILIZACION COMO HERBICIDAS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

BAYER CROPSOURCE AG

DOMICILIO

MONHEIM, ALEMANIA

74. APODERADO

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D.C.,

401

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-111713- -00000-0000

Fecha: 2009-10-08 15:44:29 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 140

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

- 1

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

2

SOLICITANTE
(71)

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

Dirección: Alfred-Nobel-Strasse 50,
40789 Monheim,
Alemania

Domicilio: Monheim,
Alemania

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____

Número _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ
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 35.456.344 T. P. 23.555

4

INVENTOR (ES)
(72)

1. Hartmut AHRENS
Auf der Höhe 14,
63329 Egelsbach,
Alemania

3. Monika SCHMITT
Glauburgstrasse 85,
60318 Frankfurt a. M.,
Alemania

5. Martin Jeffrey HILLS
Am Itzelgrund 5b,
65510 Idstein,
Alemania

7. Christopher Hugh ROSINGER
Am Hochfeld 33,
65719 Hofheim,
Alemania

9. Dieter FEUCHT
Am Burggraben 7a,
65760 Eschborn,
Alemania

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

4. Jan DITTGEN
Burgstrasse 26,
60316 Frankfurt a. M.,
Alemania

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

8. Stefan LEHR
Sulzbacher Strasse 115,
65835 Liederbach,
Alemania

5

PCT (86).
Solicitud Internacional No. PCT/EP2008/002568 Fecha: 1 de abril de 2008
Publicación Internacional No. WO 2008/125214 A1 Fecha: 23 de octubre de 2008

6

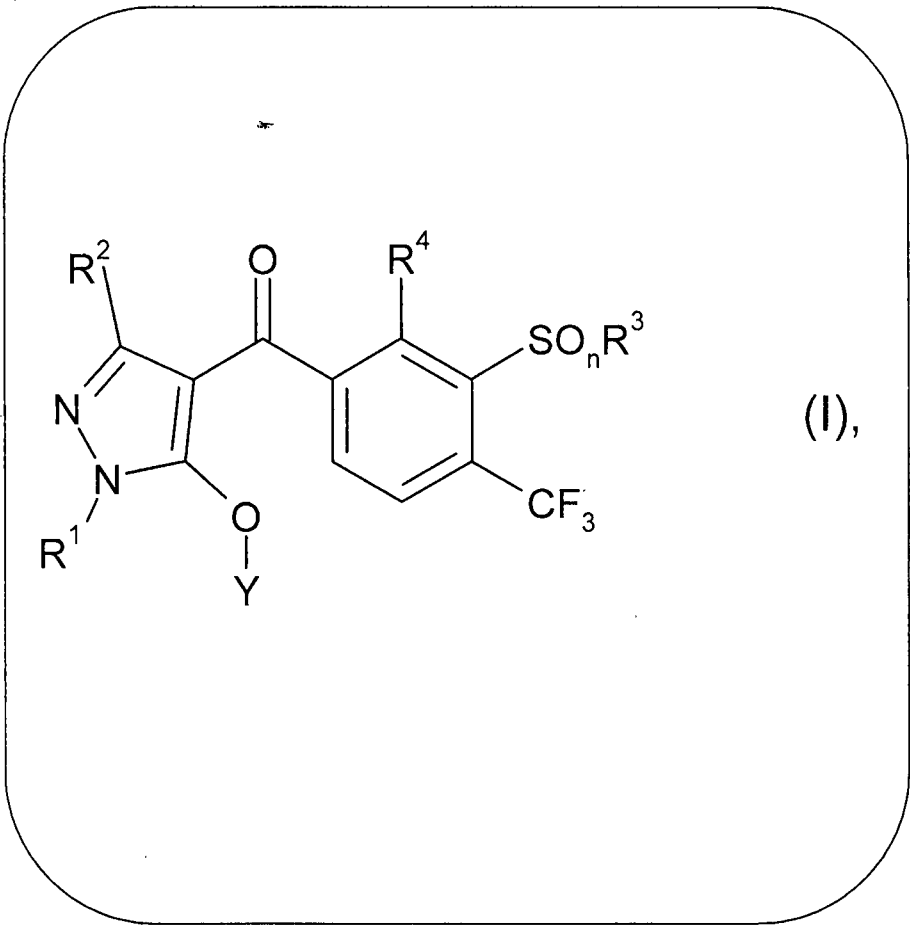
Título (54)
4-(4-TRIFLUOROMETIL-3-TIOBENZOÍL)PIRAZOLES Y SU UTILIZACIÓN COMO
HERBICIDAS

7 Clasificación Internacional (51) <u>C07D 231/020</u>			
8 Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	SI ☒ NO ☐ EP	12 de abril de 2007	07007493.5
9 Comprobante de pago No.: <u>09-70,569</u> Fecha: <u>21 de septiembre de 2009</u>			
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			

3

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ

FIRMA : Luz Clemencia Soárez
C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P. 23.555

JGG

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2008/125214 A1

Descripción:

Páginas 50 en el idioma original

Páginas 52 en español

Reivindicaciones: Número(s) 11

Figuras: Número (s)

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

3. ☒ **Forma PCT/IB/306**. Notificación de la inscripción del cambio en los nombres de los inventores Christopher Hugo Rosinger, Martin Jeffrey Hills y Andreas Van Almsick.

4. ☒ Extracto de publicación.

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

5



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 13549 10966

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

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

40789 Monheim, Germany, hereby ratify the patent application

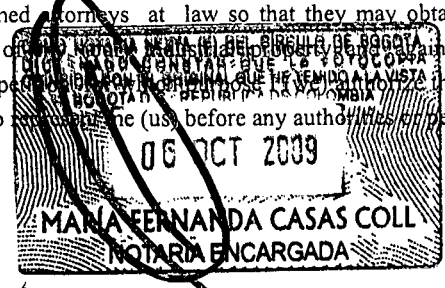
No. 03.005.574 filed by Emilio FERRERO on January 28, 2003 and

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

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

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

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



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

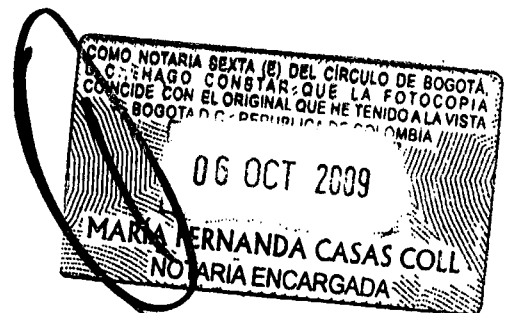
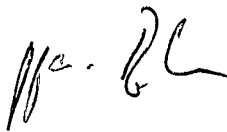
with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and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

Dado y firmado hoy/Given and signed this 12th of February, 2003
en/in Leverkusen
por/by Dr. Axel Bader, Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

Firma

Signature

Bayer CropScience AG



AUTENTICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD)

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

, auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo
de Secretarias
de la compañía Bayer CropScience AG

, sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a
las leyes de Alemania

que la dirección de dicha compañía es Alfred Nobel-Str.
50, 40789 Monheim, Alemania

y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

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

Dado y firmado en Leverkusen

El 12 de febrero, 2003

NOTARIAL AUTHENTICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature
of

Dr. Axel Bader and Dr. Ralf-Rüdiger Jesse
is authentic, that the signatory currently acts in the position of
secretaries
of the company Bayer CropScience AG

, a company currently existing and organized under the laws of
Germany

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

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

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

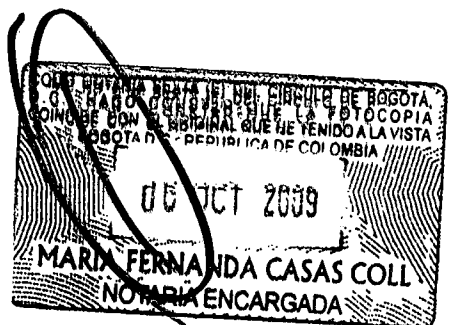
Given and signed in Leverkusen

On 12th of February, 2003

El Notario Público
(Firma-sello)

H. Heiderhoff

The Notary Public
(Signature-seal)



4

URNr. 242/2003

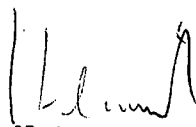
Ich beglaube die vor mir vollzogenen Unterschriften :

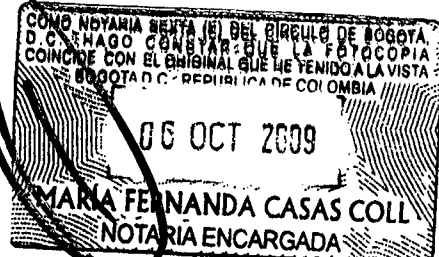
1. des Herrn Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,
2. des Herrn Dr. Axel Bader, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,

- persönlich bekannt -.

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

Leverkusen, den 12. Februar 2003


Notar



9

TRADUCCION OFICIAL No. 9450

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

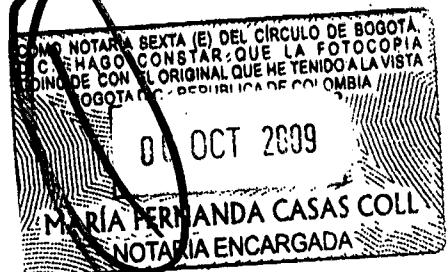
Traducción de los sellos y autenticaciones que aparecen en el documento de representación y poder, escrito en español e inglés, por medio del cual la firma Bayer CropScience AG, domiciliada en Alfred-Nobel-Str. 50, D 40789 Monheim, Alemania, otorga poder a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO,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

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

Fdo.: firma ilegible

Sello redondo en tinta:

Dirk Heiderhoff, notario de Leverkusen



LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCCION OFICIAL
Resolución 599 del 6 de marzo 1978

(10)

Protocolo notarial 242/2003

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

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

a quienes conozco en persona.

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

Leverkusen, 12 de febrero 2003

(Hilo y oblea notarial)

Fdo.: firma ilegible, Notario

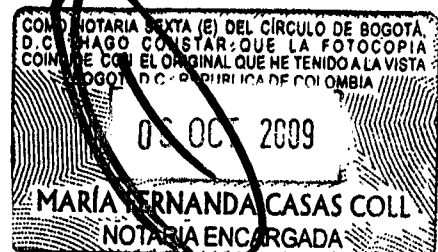
Costas

Art. 141, 154 KostO

Valor EUROS 3.000,-

Derechos Art. 32,45

EUROS 10,-



MAE ABOGADA DEL HEREBB
TRADUCCION INTERPRETE OFICIAL
[Signature]
Resolución No. 000000000000

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

Fdo.: Heiderhoff, notario

APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania

Este documento público

2. Ha sido firmado por Dirk Heiderhoff

3. Actuando en calidad de notario

4. Lleva el sello del notario Dirk Heiderhoff, notario en
Leverkusen

Certificado

5. en Colonia

6. El 17 de febrero 2003

7 por el Vicepresidente del Tribunal Regional de Colonia

8. bajo el No 482/03

9. Sello

10. Firma

El Presidente del

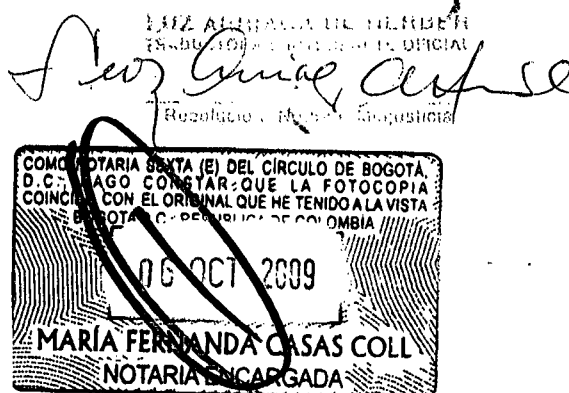
Fdo.: firma ilegible

Tribunal Regional de Colonia

Caliebe

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

Bogotá, 14 de marzo 2003.



12

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

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

Dado y firmado hoy 12 de febrero de 2003

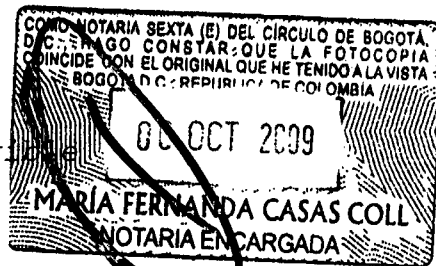
en Leverkusen

por Dr. Axel Brader, Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

Bayer CropScience AG

Firma Ilegible

Firma Ilegible



(ANEXO)

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

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL

RES. 0001 DE ENERO 4 DE 19991

MINISTERIO DE JUSTICIA

13

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

Firma Ilegible
Notario Público

Sello

Se anexa autenticación notarial en alemán de las firmas anteriores.

Respaldo:

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

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

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

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

MO NOTARIA SEXTA (E) DEL CÍRCULO DE BOGOTÁ.
C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA
COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTÁ D. C. REPUBLICA DE COLOMBIA
06 OCT 2009
MARIA FERNANDA CASAS COLL
NOTARIA ENCARGADA

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2003 MAR 18 P 12:24

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

208992

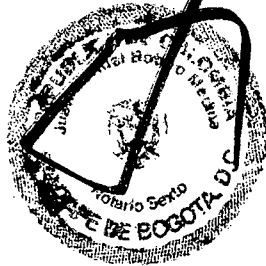
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS

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

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

ES(SON) AUTENTICA(S) _____

SANTAFE DE BOGOTA, 18 MAR 2003



COMO NOTARIA SEXTA (E) DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA CONCORDA CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA

06 OCT 2009

MARIA FERNANDA CASAS COLL

NOTARIA ENCARGADA

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2008 (23.10.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/125214 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07D 231/20 (2006.01) A01N 43/56 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/002568

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. April 2008 (01.04.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
07007493.5 12. April 2007 (12.04.2007) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BAYER CROPSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-No-
bel-Strasse 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AHRENS, Hartmut
[DE/DE]; Auf der Höhe 14, 63329 Egelsbach (DE). VAN
ALMISCK, Andreas [DE/DE]; Am Breul 4b, 61184 Kar-
ben (DE). SCHMITT, Monika [DE/DE]; Glauburgstrasse
85, 60318 Frankfurt a. M. (DE). DITTGEN, Jan
[DE/DE]; Burgstrasse 26, 60316 Frankfurt a. M. (DE).
HILLS, Martin [GB/DE]; Am Itzelgrund 5b, 65510 Id-
stein (DE). KEHNE, Heinz [DE/DE]; Iltisweg 7a, 65719
Hofheim (DE). ROSINGER, Christopher [GB/DE];

Am Hochfeld 33, 65719 Hofheim (DE). LEHR, Stefan
[DE/DE]; Sulzbacher Strasse 115, 65835 Liederbach (DE).
FEUCHT, Dieter [DE/DE]; Am Burggraben 7a, 65760
Eschborn (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, 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.

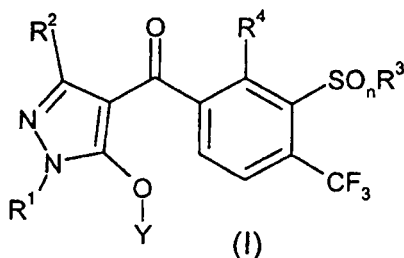
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: 4-(4-TRIFLUOROMETHYL-3-THIOBENZOYL)PYRAZOLES, AND USE THEREOF AS HERBICIDES

(54) Bezeichnung: 4-(4-TRIFLUORMETHYL-3-THIOBENZOYL)PYRAZOLE UND IHRE VERWENDUNG ALS
HERBIZIDE



(57) Abstract: Disclosed are 4-(4-trifluoromethyl-3-thioben-
zoyl)pyrazoles of general formula (I) as well as the use thereof
as herbicides. In said formula (I), R¹, R², R³, and R⁴ represent
radicals such as hydrogen and organic radicals such as alkyl, and
Y represents hydrogen or a protective group such as tosyl.

(57) Zusammenfassung: Es werden 4-(4-Trifluormethyl-3-thi-
obenzoyl)pyrazole der allgemeinen Formel (I) und ihre Verwen-
dung als Herbizide beschrieben. In dieser Formel (I) stehen R¹,
R², R³ und R⁴ für Reste wie Wasserstoff und organische Reste wie
Alkyl. Y bedeutet Wasserstoff oder eine Schutzgruppe wie Tosyl.

WO 2008/125214 A1

Beschreibung

5 4-(4-Trifluormethyl-3-thiobenzoyl)pyrazole und ihre Verwendung als Herbizide

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

10

Aus verschiedenen Schriften ist bereits bekannt, daß bestimmte Benzoylpyrazole herbizide Eigenschaften besitzen. So werden in DE 2513750, EP 0 352 543, EP 0 203 428, WO 97/41106, WO 00/03993 und US 4,557,753 Benzoylpyrazole genannt, die durch verschiedene Reste substituiert sind.

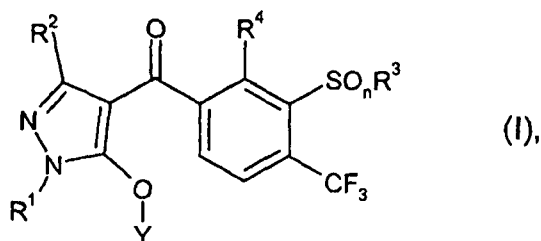
15

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

20

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte 4-Benzoylpyrazole, deren Phenylring in 3-Position eine Thiogruppe und in 4-Position eine Trifluormethylgruppe trägt, als Herbizide besonders gut geeignet sind. Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind 4-(4-Trifluormethyl-3-thiobenzoyl)pyrazole der Formel (I) oder deren Salze

25



worin

R¹ bedeutet (C₁-C₄)-Alkyl,

5 R² bedeutet Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl,

R³ bedeutet (C₁-C₄)-Alkyl,

R⁴ bedeutet (C₁-C₄)-Alkyl,

10

Y bedeutet Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₆)-alkylsulfonyl, oder jeweils durch m gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe bestehend aus Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Alkoxy substituiertes Phenylsulfonyl, Thiophenyl-2-sulfonyl, Benzoyl, Benzoyl-(C₁-C₆)-alkyl oder Benzyl,

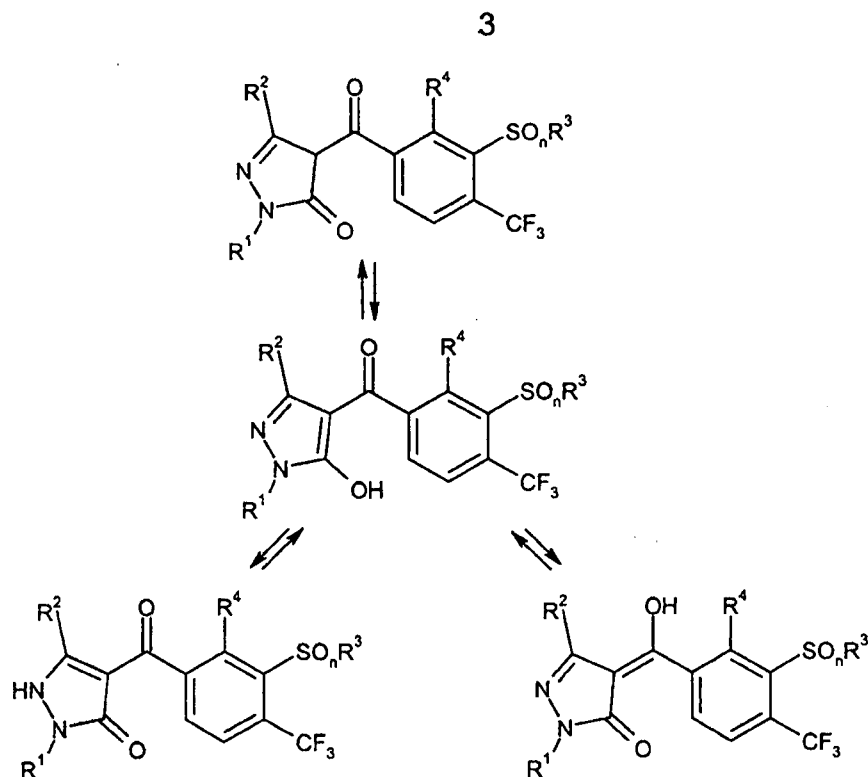
15

m bedeutet 0, 1, 2 oder 3,

n bedeutet 0, 1 oder 2.

20

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



Je nach Art der Substituenten enthalten die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ein acids Proton, das durch Umsetzung mit einer Base entfernt werden kann. Als

- 5 Basen eignen sich beispielsweise Hydride, Hydroxide und Carbonate von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium sowie Ammoniak und organische Amine wie Triethylamin und Pyridin. Ebenso können Salze gebildet werden durch Anlagerung von organischen Säuren, wie Ameisen- oder Essigsäure, und anorganischen Säuren, wie Phosphor-, Salz- oder Schwefelsäure. Solche Salze sind
- 10 ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

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

15

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

20 Reste substituiert ist.

18

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können je nach Art und Verknüpfung der Substituenten als Stereoisomere vorliegen. Sind beispielsweise ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome oder Schwefelatome (d.h. im Fall von Sulfoxiden) vorhanden, so können Enantiomere und Diastereomere auftreten.

5 Stereoisomere lassen sich aus den bei der Herstellung anfallenden Gemischen nach üblichen Trennmethoden, beispielsweise durch chromatographische Trennverfahren, erhalten. Ebenso können Stereoisomere durch Einsatz stereoselektiver Reaktionen unter Verwendung optisch aktiver Ausgangs- und/oder Hilfsstoffe selektiv hergestellt werden. Die Erfindung betrifft auch alle Stereoisomeren und deren Gemische, die von der allgemeinen Formel (I) umfaßt, jedoch nicht spezifisch definiert sind.

Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

15 R^1 bedeutet Methyl oder Ethyl,

R^2 bedeutet Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

20 R^3 bedeutet Methyl oder Ethyl,

R^4 bedeutet Methyl oder Ethyl,

Y bedeutet Wasserstoff, (C₁-C₃)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₂)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkylsulfonyl, oder jeweils durch m Methylgruppen substituiertes Phenylsulfonyl, 25 Thiophenyl-2-sulfonyl, Benzoyl, Benzoyl-(C₁-C₆)-alkyl oder Benzyl,

m bedeutet 0 oder 1,

30 n bedeutet 0, 1 oder 2.

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

R¹ bedeutet Methyl oder Ethyl,

R² bedeutet Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

5 R³ bedeutet Methyl oder Ethyl,

R⁴ bedeutet Methyl oder Ethyl,

Y bedeutet Wasserstoff,

10

n bedeutet 0, 1 oder 2.

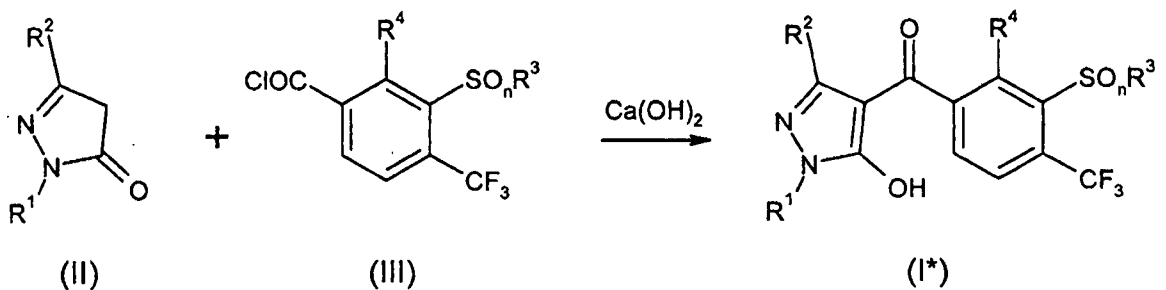
In allen nachfolgend genannten Formeln haben die Substituenten und Symbole, sofern nicht anders definiert, dieselbe Bedeutung wie unter Formel (I) beschrieben.

15

Erfindungsgemäße Verbindungen, in denen Y für Wasserstoff steht, können beispielsweise nach dem in Schema 1 angegebenen und aus Acta Chem. Scand. 13, (1959), 1668-1670 bekannten Verfahren durch basenkatalysierte Umsetzung eines Benzoessäurehalogenids (III) mit einem Pyrazolon (II) oder gemäß dem in

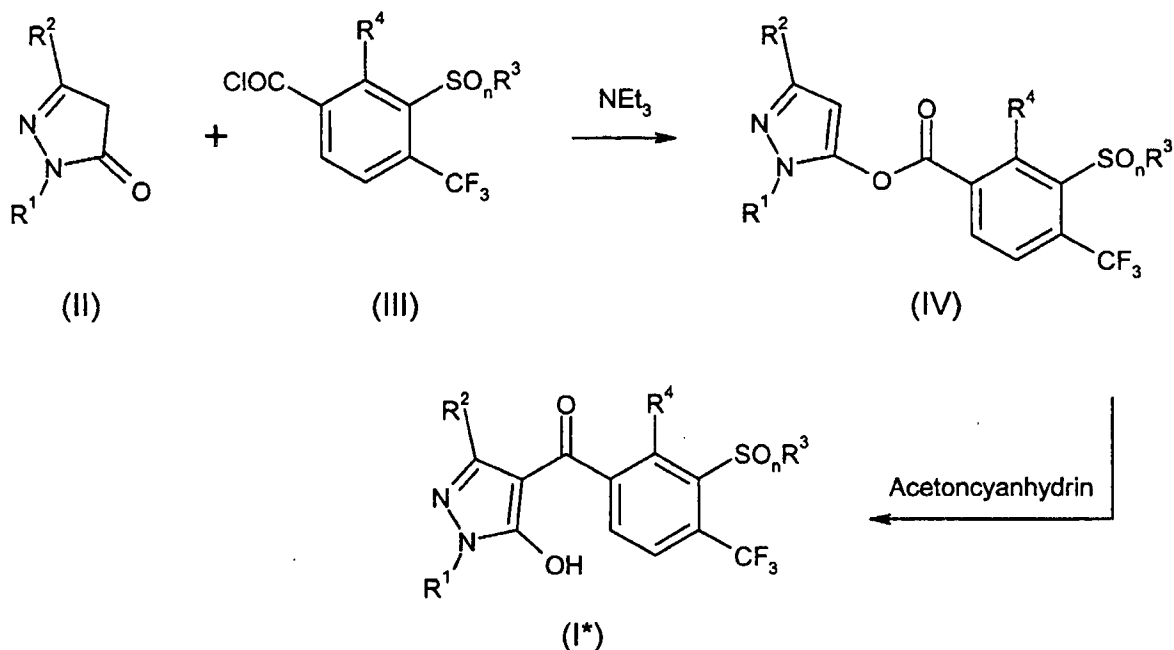
20 Schema 2 angegebenen und beispielsweise aus EP-A 0 186 117 bekannten Verfahren durch basenkatalysierte Umsetzung eines Benzoessäurehalogenids (III) mit einem Pyrazolon (II) und anschließender Umlagerung hergestellt werden.

Schema 1



25

Schema 2

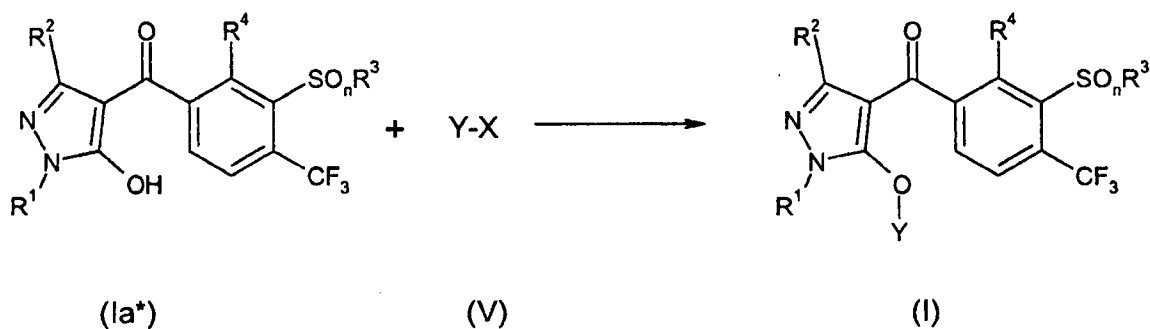


Erfindungsgemäße Verbindungen, in denen Y eine andere Bedeutung als Wasserstoff hat, werden gemäß Schema 3 zweckmäßigerweise aus den nach

5 Schema 1 oder 2 erhältlichen Verbindungen durch basenkatalysierte Reaktion mit einem geeigneten Acylierungsmittel Y-X der Formel (V), worin X für eine Abgangsgruppe wie Halogen steht, hergestellt. Solche Methoden sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und beispielsweise in DOS 25 13 750 beschrieben.

10

Schema 3

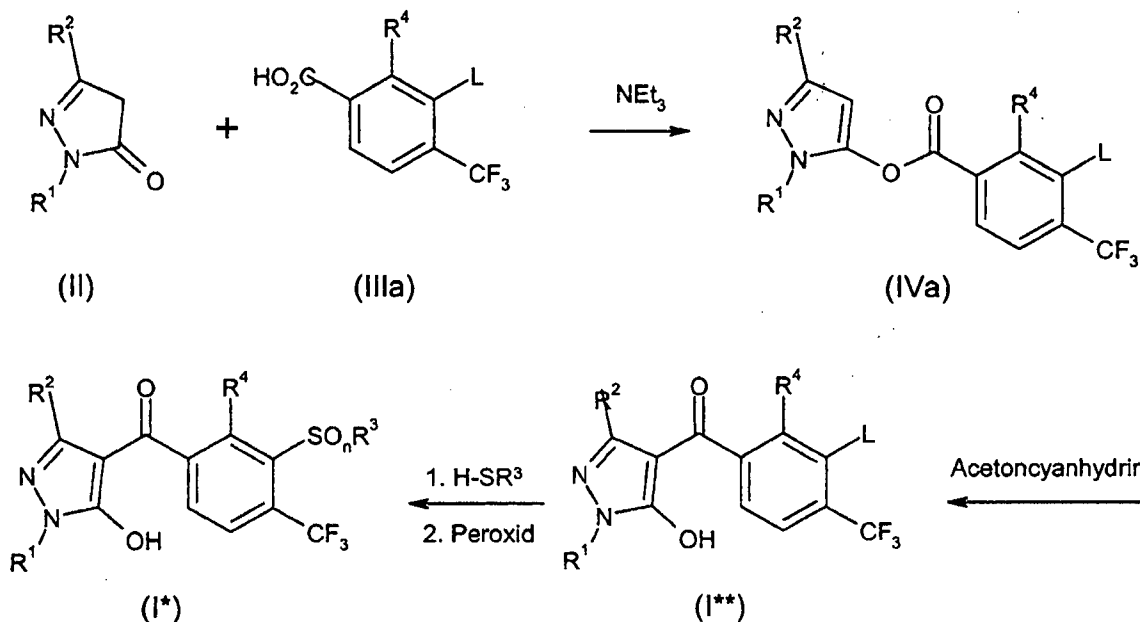


Erfindungsgemäße Verbindungen können auch gemäß dem in Schema 4 angegebenen und aus WO 98/42678 bekannten Verfahren durch Umsetzung eines Pyrazolons (II) mit einer Halogen-Benzoesäure (IIIa), anschließender nucleophiler aromatischer Substitution durch eine Thioverbindung HS-R^3 und gegebenenfalls

- 5 Oxidation der Thiogruppe hergestellt werden. Darin bedeutet L beispielsweise Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonyl. Solche Substitutionsreaktionen sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. E 11, Erweiterungs- und Folgebände zur vierten Auflage 1985, S. 174 ff. beschrieben.

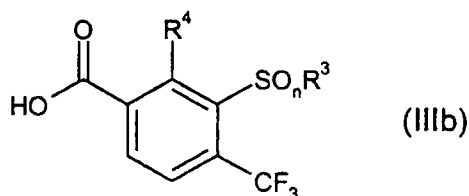
10

Schema 4



Die oben genannten Verbindungen der Formel (III) können beispielsweise durch Umsetzung mit Säurechloriden aus den Verbindungen der Formel (IIIb) gemäß dem

15 Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden.



Verbindungen der Formel (III) und (IIIb), worin R^3 , R^4 und n wie für Formel (I) definiert sind, sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Die in obigen Schemata verwendeten Ausgangsverbindungen sind entweder käuflich
5 oder nach an sich bekannten Methoden herstellbar. So können die Pyrazolone der Formel (II) beispielsweise nach den in EP-A 0 240 001 und J. Prakt. Chem. 315, 382, (1973) beschriebenen Methoden und die Benzoylchloride der Formel (III) nach den in EP-A 0 527 036 und WO 03/014071 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

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

23

wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab. Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstopp ein und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird. Insbesondere zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hervorragende Wirkung gegen *Apera spica venti*, *Chenopodium album*, *Lamium purpureum*, *Polygonum convulvulus*, *Stellaria media*, *Veronica hederifolia*, *Veronica persica* und *Viola tricolor*.

Obgleich die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden

Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen wie z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Reis, Mais, Zuckerrübe, Baumwolle und Soja nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Insbesondere weisen sie eine ausgezeichnete Verträglichkeit in Getreide, wie Weizen, Gerste und Mais, insbesondere Weizen, auf.

Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzungen oder in Zierpflanzungen.

Aufgrund ihrer herbiziden Eigenschaften können die Wirkstoffe auch zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten Pestiziden, vor allem bestimmten Herbiziden, Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten

Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z.B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene

29

Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

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

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

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

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

5 "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996 oder Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung

10 durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe der obengenannten Standardverfahren können z.B. Basenaustausche vorgenommen, Teilsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen hinzugefügt werden. Für die Verbindung der DNA-Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptoren oder Linker angesetzt werden.

15 Die Herstellung von Pflanzenzellen mit einer verringerten Aktivität eines Genprodukts kann beispielsweise erzielt werden durch die Expression mindestens einer entsprechenden antisense-RNA, einer sense-RNA zur Erzielung eines Cosuppressionseffektes oder die Expression mindestens eines entsprechend

20 konstruierten Ribozyms, das spezifisch Transkripte des obengenannten Genprodukts spaltet.

Hierzu können zum einen DNA-Moleküle verwendet werden, die die gesamte codierende Sequenz eines Genprodukts einschließlich eventuell vorhandener

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

30 Bei der Expression von Nucleinsäuremolekülen in Pflanzen kann das synthetisierte Protein in jedem beliebigen Kompartiment der pflanzlichen Zelle lokalisiert sein. Um

aber die Lokalisation in einem bestimmten Kompartiment zu erreichen, kann z.B. die codierende Region mit DNA-Sequenzen verknüpft werden, die die Lokalisierung in einem bestimmten Kompartiment gewährleisten. Derartige Sequenzen sind dem Fachmann bekannt (siehe beispielsweise Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106).

Die transgenen Pflanzenzellen können nach bekannten Techniken zu ganzen Pflanzen regeneriert werden. Bei den transgenen Pflanzen kann es sich prinzipiell um Pflanzen jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d.h. sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen. So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch Überexpression, Suppression oder Inhibierung homologer (= natürlicher) Gene oder Gensequenzen oder Expression heterologer (= fremder) Gene oder Gensequenzen aufweisen.

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

Darüberhinaus weisen die erfindungsgemäßen Substanzen hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z.B. durch Auslösen von Desikkation und Wuchsstauchung eingesetzt werden. Desweiteren

eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

5

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

25

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers

30

Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

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

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

2A

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

- 5 Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.
- 10 Emulsionen, z.B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.
- 15 Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in
- 20 der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise – gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln – granuliert werden.

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

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

Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B. G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

- 5 Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff der Formel (I). In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten
- 10 kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei
- 15 wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.
- 20 Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.
- 25 Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie z.B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Fungiziden, sowie mit Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.
- 30 Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in Mischungsformulierungen oder im Tank-Mix sind beispielsweise bekannte Wirkstoffe einsetz-bar, wie sie z.B. in Weed Research 26, 441-445 (1986) oder "The Pesticide

Manual", 11th edition, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 1997 und dort zitierter Literatur beschrieben sind. Als bekannte Herbizide, die mit den Verbindungen der Formel (I) kombiniert werden können, sind z.B. folgende Wirkstoffe zu nennen (Anmerkung: Die Verbindungen sind entweder mit dem "common name" nach der International Organization for Standardization (ISO) oder mit dem chemischen Namen, ggf. zusammen mit einer üblichen Codenummer bezeichnet):

- acetochlor; acifluorfen; aclonifen; AKH 7088, d.h. [[[1-[5-[2-Chloro-4-(trifluoromethyl)-phenoxy]-2-nitrophenyl]-2-methoxyethylidene]-amino]-oxy]-essigsäure und
 5 -essigsäuremethylester; alachlor; alloxydim; ametryn; amidosulfuron; amitrol; AMS, d.h. Ammoniumsulfamat; anilofos; asulam; atrazin; azimsulfurone (DPX-A8947); aziprotryn; barban; BAS 516 H, d.h. 5-Fluor-2-phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on; benazolin; benfluralin; benfuresate; bensulfuron-methyl; bensulide; bentazone; benzofenap; benzofluor; benzoylprop-ethyl; benzthiazuron; bialaphos; bifenox;
 10 bromacil; bromobutide; bromofenoxim; bromoxynil; bromuron; buminafos; busoxinone; butachlor; butamifos; butenachlor; buthidazole; butralin; butylate; cafenstrole (CH-900); carbetamide; cafentrazone; CDAA, d.h. 2-Chlor-N,N-di-2-propenylacetamid; CDEC, d.h. Diethyldithiocarbaminsäure-2-chlorallylester; chlomethoxyfen; chloramben; chlorazifop-butyl; chlorbromuron; chlorbufam;
 15 chlorfenac; chlorflurecol-methyl; chloridazon; chlorimuron ethyl; chlornitrofen; chlorotoluron; chloroxuron; chlorpropham; chlorsulfuron; chlorthal-dimethyl; chlorthiamid; cinmethylin; cinosulfuron; clethodim; clodinafop und dessen Esterderivate (z.B. clodinafop-propargyl); clomazone; clomeprop; cloproxydim; clopyralid; cumyluron (JC 940); cyanazine; cycloate; cyclosulfamuron (AC 104);
 20 cycloxydim; cycluron; cyhalofop und dessen Esterderivate (z.B. Butylester, DEH-112); cyperquat; cyprazine; cyprazole; daimuron; 2,4-DB; dalapon; desmedipham; desmetryn; di-allate; dicamba; dichlobenil; dichlorprop; diclofop und dessen Ester wie diclofop-methyl; diethatyl; difenoxuron; difenzoquat; diflufenican; dimefuron; dimethachlor; dimethametryn; dimethenamid (SAN-582H); dimethazone, clomazon;
 25 dimethipin; dimetrasulfuron, dinitramine; dinoseb; dinoterb; diphenamid; dipropetryn; diquat; dithiopyr; diuron; DNOC; eglinazine-ethyl; EL 77, d.h. 5-Cyano-1-(1,1-dimethylethyl)-N-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamid; endothal; EPTC;

32

- esprocarb; ethalfluralin; ethametsulfuron-methyl; ethidimuron; ethiozin;
ethofumesate; F5231, d.h. N-[2-Chlor-4-fluor-5-[4-(3-fluorpropyl)-4,5-dihydro-5-
oxo-1H-tetrazol-1-yl]-phenyl]-ethansulfonamid; ethoxyfen und dessen Ester (z.B.
Ethylester, HN-252); etobenzanid (HW 52); fenoprop; fenoxan, fenoxaprop und
5 fenoxaprop-P sowie deren Ester, z.B. fenoxaprop-P-ethyl und fenoxaprop-ethyl;
fenoxydim; fenuron; flamprop-methyl; flazasulfuron; fluazifop und fluazifop-P und
deren Ester, z.B. fluazifop-butyl und fluazifop-P-butyl; fluchloralin; flucarbazone;
flufenacet; flumetsulam; flumeturon; flumiclorac und dessen Ester (z.B. Pentylester,
S-23031); flumioxazin (S-482); flumipropyn; flupoxam (KNW-739); fluorodifen;
10 fluoroglycofen-ethyl; flupropacil (UBIC-4243); fluridone; flurochloridone; fluroxypyr;
flurtamone; fomesafen; foramsulfuron; fosamine; furyloxyfen; glufosinate;
glyphosate; halosafen; halosulfuron und dessen Ester (z.B. Methylester, NC-319);
haloxyfop und dessen Ester; haloxyfop-P (= R-haloxyfop) und dessen Ester;
hexazinone; imazapyr; imazamethabenz-methyl; imazaquin und Salze wie das
15 Ammoniumsalz; ioxynil; imazethamethapyr; imazethapyr; imazosulfuron;
iodosulfuron-methyl-natrium; isocarbamid; isopropalin; isoproturon; isouron;
isoxaben; isoxapyrifop; karbutilate; lactofen; lenacil; linuron; MCPA; MCPB;
mecoprop; mefenacet; mefluidid; mesosulfuron; mesotrione; metamitron;
metazachlor; metham; methabenzthiazuron; methazole; methoxyphenone;
20 methylodymron; metabenzuron, methobenzuron; metobromuron; metolachlor;
metosulam (XRD 511); metoxuron; metribuzin; metsulfuron-methyl; MH; molinate;
monalide; monolinuron; monuron; monocarbamide dihydrogensulfate; MT 128, d.h.
6-Chlor-N-(3-chlor-2-propenyl)-5-methyl-N-phenyl-3-pyridazinamin; MT 5950, d.h.
N-[3-Chlor-4-(1-methylethyl)-phenyl]-2-methylpentanamid; naproanilide;
25 napropamide; naptalam; NC 310, d.h. 4-(2,4-dichlorbenzoyl)-1-methyl-5-
benzyloxy-pyrazol; neburon; nicosulfuron; nipyracllophen; nitralin; nitrofen;
nitrofluorfen; norflurazon; orbencarb; oryzalin; oxadiargyl (RP-020630); oxadiazon;
oxyfluorfen; paraquat; pebulate; pendimethalin; perfluidone; phenisopham;
phenmedipham; picloram; pinoxaden; piperophos; piributicarb; pirifenop-butyl;
30 pretilachlor; primisulfuron-methyl; procyazine; prodiamine; profluralin;
proglinazine-ethyl; prometon; prometryn; propachlor; propanil; propaquizafop und
dessen Ester; propazine; propham; propisochlor; propoxycarbazone; propyzamide;

prosulfalin; prosulfocarb; prosulfuron (CGA-152005); prynachlor; pyrazolate; pyrazon; pyrasulfotole; pyrazosulfuron-ethyl; pyrazoxyfen; pyridate; pyriothiac (KIH-2031); pyroxyfop und dessen Ester (z.B. Propargylester); quinclorac; quinmerac; quinoxop und dessen Esterderivate, quizalofop und quizalofop-P und deren

- 5 Esterderivate z.B. quizalofop-ethyl; quizalofop-P-tefuryl und -ethyl; reniduron; rimsulfuron (DPX-E 9636); S 275, d.h. 2-[4-Chlor-2-fluor-5-(2-propynyloxy)-phenyl]-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazol; secbumeton; sethoxydim; siduron; simazine; simetryn; SN 106279, d.h. 2-[[7-[2-Chlor-4-(trifluor-methyl)-phenoxy]-2-naphthalenyl]-oxy]-propansäure und -methylester; sulcotrione; sulfentrazon (FMC-97285, F-6285);
- 10 sulfazuron; sulfometuron-methyl; sulfosate (ICI-A0224); TCA; tebutam (GCP-5544); tebuthiuron; tembotrione; terbacil; terbucarb; terbuchlor; terbumeton; terbuthylazine; terbutryn; TFH 450, d.h. N,N-Diethyl-3-[(2-ethyl-6-methylphenyl)-sulfonyl]-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamid; thenylchlor (NSK-850); thiazafluron; thienacarbazon; thiazopyr (Mon-13200); thidiazimin (SN-24085); thiobencarb; thifensulfuron-methyl; tiocarbamil;
- 15 tralkoxydim; tri-allate; triasulfuron; triazofenamide; tribenuron-methyl; triclopyr; tridiphane; trietazine; trifluralin; triflusulfuron und Ester (z.B. Methylester, DPX-66037); trimeturon; tsitodef; vernolate; WL 110547, d.h. 5-Phenoxy-1-[3-(trifluormethyl)-phenyl]-1H-tetrazol; UBH-509; D-489; LS 82-556; KPP-300; NC-324; NC-330; KH-218; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-8910; V-53482; PP-600;
- 20 MBH-001; KIH-9201; ET-751; KIH-6127 und KIH-2023.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser.

- 25 Staubförmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

- 30 Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids, u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Verbindungen der Formel (I). Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B.

zwischen 0,001 und 1,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,005 und 750 g/ha.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

5

A. Chemische Beispiele

Herstellung von 1-Ethyl-4-(3'-ethylsulfonyl-2'-methyl-4'-trifluormethyl)benzoyl-5-hydroxypyrazol

10 Schritt 1: 3-Fluor-2-methyl-4-trifluormethylbenzoesäure

25.0 g (120.1 mmol) 3-Fluor-4-trifluormethylbenzoesäure wurden in 250 ml THF gelöst, und 100.9 ml (2.5M in Hexan, 252.3 mmol) n-Butyllithium wurden bei -40 °C tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde 3.5 h gerührt, anschließend wurde eine Lösung von 51.2 g (360.4 mmol) Iodmethan in 50 ml trockenem THF

15 tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde 16 h gerührt, wobei nach einer halben Stunde die Temperatur langsam auf Raumtemperatur (RT) anstieg. Zur Aufarbeitung wurden vorsichtig 150 ml 1M HCl zugegeben. Das Gemisch wurde mit Diethylether extrahiert, anschließend wurde die organische Phase mit 1M NaOH extrahiert. Die wäßrige Phase wurde angesäuert und danach mit Diethylether extrahiert. Die
20 organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit n-Heptan verrührt, und der Feststoff wurde über eine Filtration abgetrennt. Es wurden 13.5 g des sauberen Produkts isoliert.

Schritt 2: 3-Ethylthio-2-methyl-4-trifluormethylbenzoesäure

25 3.00 g (13.5 mmol) 3-Fluor-2-methyl-4-trifluormethylbenzoesäure wurden in 50 ml N,N-Dimethylformamid vorgelegt. 1.68 g (60 Gew.-% Reinheit, 41.9 mmol) NaH wurden portionsweise zugegeben. Gegen Beendigung der Gasabspaltung wurden 1.77 g (95 Gew.-% Reinheit, 27.0 mmol) Ethanthiol tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde 2 h lang bei RT gerührt und danach 10 h lang auf 80 °C erhitzt. Das
30 Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, zur Aufarbeitung auf Eiswasser gegossen und danach mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Das Produkt fiel aus und wurde über eine Filtration abgetrennt. Es wurden 3.7 g des sauberen Produkts isoliert.

Schritt 3: Synthese von 1-Ethyl-4-(3'-ethylthio-2'-methyl-4'-trifluormethyl)benzoyl-5-hydroxypyrazol

300 mg (1.14 mmol) 3-Ethylthio-2-methyl-4-trifluormethylbenzoesäure wurden in 20 ml trockenem CH_2Cl_2 vorgelegt und mit 288 mg (2.27 mmol) Oxalsäuredichlorid versetzt. Das Gemisch wurde für 15 min. auf Rückfluss erhitzt, danach war keine Gasabspaltung mehr zu beobachten. Der Inhalt wurde auf RT abgekühlt und eingeeengt. Das so erhaltene Säurechlorid wurde in 20 ml trockenem CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung wurde zu einem Gemisch aus 140 mg (1.25 mmol) 1-Ethyl-5-hydroxypyrazol und katalytischen Mengen 4-N,N-Dimethylaminopyridin gegeben. Danach wurden 230 mg (2.27 mmol) Triethylamin langsam zugetropft, und das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurden 3 ml 1M HCl zugegeben und nach der Phasentrennung wurde die organische Phase vom Lösungsmittel befreit. Der so erhaltene Enolester wurde in 20 ml Acetonitril aufgenommen, und es wurden 230 mg (2.27 mmol) Triethylamin zugegeben. Anschließend wurden acht Tropfen Acetoncyanhydrin sowie eine Spatelspitze KCN zugegeben. Das Gemisch wurde 16 h bei RT gerührt und wurde dann eingeeengt. Der Rückstand wurde mit 20 ml CH_2Cl_2 und anschließend mit 3 ml 1M HCl versetzt. Nach der Phasentrennung wurde das Lösungsmittel abgetrennt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt, wobei 182 mg sauberes Produkt isoliert wurden.

Schritt 4: Synthese von 1-Ethyl-4-(3'-ethylsulfonyl-2'-methyl-4'-trifluormethyl)benzoyl-5-hydroxypyrazol

182 mg (0.51 mmol) 1-Ethyl-4-(3'-ethylthio-2'-methyl-4'-trifluormethyl)benzoyl-5-hydroxypyrazol wurden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und anschließend mit 376 mg (70 Gew.-% Reinheit, 1.52 mmol) Metachlorperbenzoesäure versetzt. Danach wurde das Gemisch 16 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurde mit CH_2Cl_2 verdünnt und mit 10 %-iger wässriger Natriumhydrogensulfit-Lösung gewaschen. Es wurde mit 1M HCl angesäuert, anschließend wurde nach der Phasentrennung und nach dem analytischen Nachweis der Abwesenheit von Peroxiden die organische Phase getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt, wobei 88.8 mg sauberes Produkt isoliert wurden.

Herstellung von 5-Hydroxy-1,3-dimethyl-4-(2'-methyl-3'-methylsulfonyl-4'-trifluormethyl)benzoylpyrazol

5 Schritt 1: Synthese von 2-Methyl-3-methylthio-4-trifluormethylbenzoesäure
300 mg (1.35 mmol) 3-Fluor-2-methyl-4-trifluormethylbenzoesäure wurden in 5 ml N,N-Dimethylformamid vorgelegt, und 59 mg (60 Gew.-% Reinheit, 1.49 mmol) NaH wurden zugegeben. Das Gemisch wurde 10 min. gerührt, anschließend wurden 199 mg (95 Gew.-% Reinheit, 2.70 mmol) Natriumthiomethylat zugegeben. Das Gemisch
10 wurde 1.5 h lang bei RT gerührt und danach 16 h lang auf 80 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, zur Aufarbeitung auf Wasser gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert, und danach wurde die wässrige Phase mit konzentrierter HCl angesäuert. Das Gemisch wurde zweimal mit t-Butylmethylether extrahiert, getrocknet und eingengt. Es wurden 310 mg des Produkts isoliert.

15

Schritt 2: Synthese von 2-Methyl-3-methylsulfonyl-4-trifluormethylbenzoesäure
1.50 g (5.99 mmol) 2-Methyl-3-methylthio-4-trifluormethylbenzoesäure wurden in 20 ml Eisessig vorgelegt. 59 mg (0.18 mmol) Natriumwolframat(VI)dihydrat wurden zugegeben, danach wurde das Gemisch auf 50 – 60 °C erhitzt. Bei dieser
20 Temperatur wurden vorsichtig 2.45 ml (30 %-ig, 23.98 mmol) einer wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde einige Stunden bei dieser Temperatur gerührt, bis die HPLC-Analyse kein Edukt und kein Sulfoxid mehr anzeigte. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und zur Aufarbeitung auf Wasser gegossen. Das Gemisch wurde dreimal mit
25 Essigsäureethylester extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer wässrigen gesättigten Natriumhydrogensulfit-Lösung gewaschen, und nach dem analytischen Nachweis der Abwesenheit von Peroxiden wurde das Gemisch mit 1M HCl angesäuert. Die organische Phase wurde getrocknet und von den Lösungsmitteln befreit. Es wurden 1.67 g des sauberen Produkts isoliert.

30

Schritt 3: Synthese von 5-Hydroxy-1,3-dimethyl-4-(2'-methyl-3'-methylsulfonyl-4'-trifluormethyl)benzoylpyrazol

200 mg (0.71 mmol) 2-Methyl-3-methylsulfonyl-4-trifluormethylbenzoesäure wurden zusammen mit 87 mg (0.78 mmol) 5-Hydroxy-1,3-dimethylpyrazol sowie einer

- 5 katalytischen Menge 4-N,N-Dimethylaminopyridin in 20 ml trockenem CH_2Cl_2 vorgelegt und mit 163 mg (0.85 mmol) 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimid Hydrochlorid versetzt. Das Gemisch wurde 3 h bei RT gerührt und dann mit 3 ml 1M HCl versetzt. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organischen Phasen wurden getrocknet und eingeeengt. Der
- 10 Rückstand wurde in 20 ml Acetonitril und 143 mg (1.42 mmol) Triethylamin aufgenommen und mit acht Tropfen Acetoncyanhydrin sowie einer Spatelspitze KCN versetzt. Das Gemisch wurde 16 h bei RT gerührt und wurde eingeeengt. Der Rückstand wurde mit 15 ml CH_2Cl_2 und anschließend mit 2 ml 1M HCl versetzt. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die
- 15 vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt. Es wurden 112.7 mg sauberes Produkt isoliert.

Die in nachfolgenden Tabellen aufgeführten Beispiele wurden analog oben genannten Methoden hergestellt beziehungsweise sind analog oben genannten

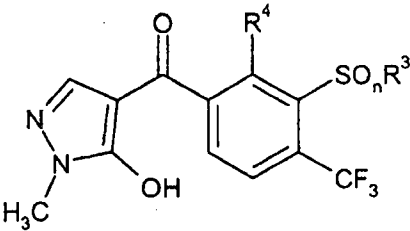
20 Methoden erhältlich. Diese Verbindungen sind besonders bevorzugt.

Die verwendeten Abkürzungen bedeuten:

Bu = Butyl	Et = Ethyl	Me = Methyl	Pr = Propyl
i = iso	s = sekundär	t = tertiär	Ph = Phenyl

38

Tabelle A: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R¹ für Methyl steht, sowie R² und Y jeweils Wasserstoff bedeuten

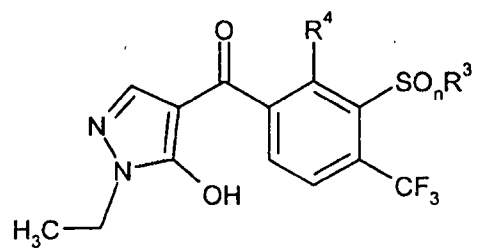


Nr.	R ³	R ⁴	n	Physikalische Daten: ¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
1-1	Me	Me	0	7.68 (d, 1H), 7.45 (d, 1H), 7.30 (s, 1H), 3.71 (s, 3H), 2.68 (s, 3H), 2.31 (s, 3H)
1-2	Et	Me	0	7.69 (d, 1H), 7.44 (d, 1H), 7.31 (s, 1H), 3.72 (s, 3H), 2.77 (q, 2H), 2.66 (s, 3H), 1.22 (t, 3H)
1-3	n-Pr	Me	0	
1-4	i-Pr	Me	0	
1-5	n-Bu	Me	0	
1-6	i-Bu	Me	0	
1-7	s-Bu	Me	0	
1-8	t-Bu	Me	0	
1-9	Me	Me	1	7.71 (d, 1H), 7.56 (d, 1H), 7.28 (s, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.03 (s, 3H), 2.90 (s, 3H)
1-10	Et	Me	1	7.71 (d, 1H), 7.56 (d, 1H), 7.26 (s, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.47 (dq, 1H), 2.96 (dq, 1H), 2.85 (s, 3H), 1.43 (t, 3H)
1-11	n-Pr	Me	1	
1-12	i-Pr	Me	1	
1-13	n-Bu	Me	1	
1-14	i-Bu	Me	1	
1-15	s-Bu	Me	1	
1-16	t-Bu	Me	1	
1-17	Me	Me	2	7.91 (d, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.27 (s, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.27 (s, 3H), 2.76 (s, 3H)
1-18	Et	Me	2	
1-19	n-Pr	Me	2	
1-20	i-Pr	Me	2	
1-21	n-Bu	Me	2	
1-22	i-Bu	Me	2	

39

Nr.	R ³	R ⁴	n	Physikalische Daten: ¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
1-23	s-Bu	Me	2	
1-24	t-Bu	Me	2	
1-25	Me	Et	0	7.68 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.30 (s, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.16 (q, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.19 (t, 3H)
1-26	Et	Et	0	
1-27	n-Pr	Et	0	
1-28	i-Pr	Et	0	
1-29	n-Bu	Et	0	
1-30	i-Bu	Et	0	
1-31	s-Bu	Et	0	
1-32	t-Bu	Et	0	
1-33	Me	Et	1	
1-34	Et	Et	1	
1-35	n-Pr	Et	1	
1-36	i-Pr	Et	1	
1-37	n-Bu	Et	1	
1-38	i-Bu	Et	1	
1-39	s-Bu	Et	1	
1-40	t-Bu	Et	1	
1-41	Me	Et	2	
1-42	Et	Et	2	
1-43	n-Pr	Et	2	
1-44	i-Pr	Et	2	
1-45	n-Bu	Et	2	
1-46	i-Bu	Et	2	
1-47	s-Bu	Et	2	
1-48	t-Bu	Et	2	

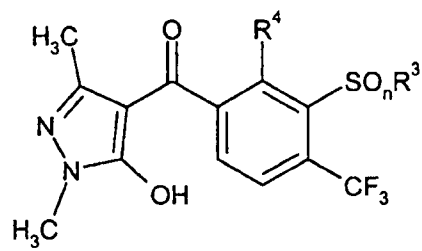
Tabelle B: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R¹ für Ethyl steht, sowie R² und Y jeweils Wasserstoff bedeuten



Nr.	R ³	R ⁴	n	Physikalische Daten: ¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
2-1	Me	Me	0	7.69 (d, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.31 (s, 1H), 4.08 (q, 2H), 2.69 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 1.46 (t, 3H)
2-2	Et	Me	0	7.68 (d, 1H), 7.46 (d, 1H), 7.31 (s, 1H), 4.07 (q, 2H), 2.76 (q, 2H), 2.66 (s, 3H), 1.45 (t, 3H), 1.22 (t, 3H)
2-3	n-Pr	Me	0	
2-4	i-Pr	Me	0	
2-5	n-Bu	Me	0	
2-6	i-Bu	Me	0	
2-7	s-Bu	Me	0	
2-8	t-Bu	Me	0	
2-9	Me	Me	1	7.71 (d, 1H), 7.57 (d, 1H), 7.29 (s, 1H), 4.09 (q, 2H), 3.03 (s, 3H), 2.90 (s, 3H), 1.46 (t, 3H)
2-10	Et	Me	1	7.72 (d, 1H), 7.57 (d, 1H), 7.27 (s, 1H), 4.08 (q, 2H), 3.47 (dq, 1H), 2.96 (dq, 1H), 2.87 (s, 3H), 1.49 – 1.41 (m, 6H)
2-11	n-Pr	Me	1	
2-12	i-Pr	Me	1	
2-13	n-Bu	Me	1	
2-14	i-Bu	Me	1	
2-15	s-Bu	Me	1	
2-16	t-Bu	Me	1	
2-17	Me	Me	2	7.91 (d, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.28 (s, 1H), 4.08 (q, 2H), 3.27 (s, 3H), 2.78 (s, 3H), 1.46 (t, 3H)
2-18	Et	Me	2	7.91 (d, 1H), 7.65 (d, 1H), 7.27 (s, 1H), 4.10 (q, 2H), 3.36 (q, 2H), 2.77 (s, 3H), 1.51 – 1.42 (m, 6H)
2-19	n-Pr	Me	2	
2-20	i-Pr	Me	2	
2-21	n-Bu	Me	2	

Nr.	R ³	R ⁴	n	Physikalische Daten:
				¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
2-22	i-Bu	Me	2	
2-23	s-Bu	Me	2	
2-24	t-Bu	Me	2	
2-25	Me	Et	0	7.69 (d, 1H), 7.45 (d, 1H), 7.30 (s, 1H), 4.08 (q, 2H), 3.16 (q, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.46 (t, 3H), 1.20 (t, 3H)
2-26	Et	Et	0	
2-27	n-Pr	Et	0	
2-28	i-Pr	Et	0	
2-29	n-Bu	Et	0	
2-30	i-Bu	Et	0	
2-31	s-Bu	Et	0	
2-32	t-Bu	Et	0	
2-33	Me	Et	1	
2-34	Et	Et	1	
2-35	n-Pr	Et	1	
2-36	i-Pr	Et	1	
2-37	n-Bu	Et	1	
2-38	i-Bu	Et	1	
2-39	s-Bu	Et	1	
2-40	t-Bu	Et	1	
2-41	Me	Et	2	7.90 (d, 1H), 7.65 (d, 1H), 7.28 (s, 1H), 4.10 (q, 2H), 3.32 (q, 2H), 3.29 (s, 3H), 1.46 (t, 3H), 1.23 (t, 3H)
2-42	Et	Et	2	
2-43	n-Pr	Et	2	
2-44	i-Pr	Et	2	
2-45	n-Bu	Et	2	
2-46	i-Bu	Et	2	
2-47	s-Bu	Et	2	
2-48	t-Bu	Et	2	

Tabelle C: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R¹ und R² jeweils Methyl bedeuten, sowie Y für Wasserstoff steht

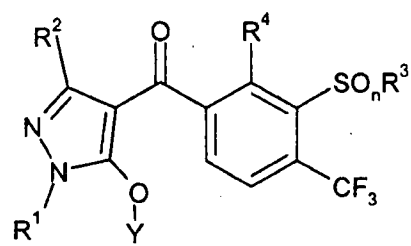


Nr.	R ³	R ⁴	n	Physikalische Daten:
				¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
3-1	Me	Me	0	7.69 (d, 1H), 7.29 (d, 1H), 3.62 (s, 3H), 2.60 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 1.62 (s, 3H)
3-2	Et	Me	0	7.72 (d, 1H), 7.30 (d, 1H), 3.66 (s, 3H), 2.78 (q, 2H), 2.59 (s, 3H), 1.66 (s, 3H), 1.26 (t, 3H)
3-3	n-Pr	Me	0	
3-4	i-Pr	Me	0	
3-5	n-Bu	Me	0	
3-6	i-Bu	Me	0	
3-7	s-Bu	Me	0	
3-8	t-Bu	Me	0	
3-9	Me	Me	1	7.72 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 3.66 (s, 3H), 3.01 (s, 3H), 2.82 (s, 3H), 1.69 (s, 3H)
3-10	Et	Me	1	7.72 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 3.65 (s, 3H), 3.44 (dq, 1H), 2.93 (dq, 1H), 2.78 (s, 3H), 1.67 (s, 3H), 1.42 (t, 3H)
3-11	n-Pr	Me	1	
3-12	i-Pr	Me	1	
3-13	n-Bu	Me	1	
3-14	i-Bu	Me	1	
3-15	s-Bu	Me	1	
3-16	t-Bu	Me	1	
3-17	Me	Me	2	7.91 (d, 1H), 7.53 (d, 1H), 3.65 (s, 3H), 3.23 (s, 3H), 2.71 (s, 3H), 1.68 (s, 3H)
3-18	Et	Me	2	
3-19	n-Pr	Me	2	
3-20	i-Pr	Me	2	
3-21	n-Bu	Me	2	

43

Nr.	R ³	R ⁴	n	Physikalische Daten: ¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
3-22	i-Bu	Me	2	
3-23	s-Bu	Me	2	
3-24	t-Bu	Me	2	
3-25	Me	Et	0	7.70 (d, 1H), 7.28 (d, 1H), 3.63 (s, 3H), 3.42 (q, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.63 (s, 3H), 1.18 (t, 3H)
3-26	Et	Et	0	
3-27	n-Pr	Et	0	
3-28	i-Pr	Et	0	
3-29	n-Bu	Et	0	
3-30	i-Bu	Et	0	
3-31	s-Bu	Et	0	
3-32	t-Bu	Et	0	
3-33	Me	Et	1	
3-34	Et	Et	1	
3-35	n-Pr	Et	1	
3-36	i-Pr	Et	1	
3-37	n-Bu	Et	1	
3-38	i-Bu	Et	1	
3-39	s-Bu	Et	1	
3-40	t-Bu	Et	1	
3-41	Me	Et	2	
3-42	Et	Et	2	
3-43	n-Pr	Et	2	
3-44	i-Pr	Et	2	
3-45	n-Bu	Et	2	
3-46	i-Bu	Et	2	
3-47	s-Bu	Et	2	
3-48	t-Bu	Et	2	

Tabelle D: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	Y	Physikalische Daten: ¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
4-1	Me	H	Me	Me	0	- SO ₂ -n-Pr	
4-2	Me	H	Et	Me	0	- SO ₂ -n-Pr	
4-3	Me	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -n-Pr	
4-4	Me	H	Me	Me	1	- SO ₂ -n-Pr	7.68 (d, 1H), 7.49 (d, 1H), 7.41 (s, 1H), 3.90 (s, 3H), 3.71 (m, 2H), 3.00 (s, 3H), 2.83 (s, 3H), 2.12 (m, 2H), 1.18 (t, 3H)
4-5	Me	H	Et	Me	1	- SO ₂ -n-Pr	
4-6	Me	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -n-Pr	
4-7	Me	H	Me	Me	2	- SO ₂ -n-Pr	7.90 (d, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.43 (s, 1H), 3.91 (s, 3H), 3.67 (m, 2H), 3.26 (s, 3H), 2.71 (s, 3H), 2.11 (m, 2H), 1.18 (t, 3H)
4-8	Me	H	Et	Me	2	- SO ₂ -n-Pr	
4-9	Me	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -n-Pr	
4-10	Me	H	Me	Me	0	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-11	Me	H	Et	Me	0	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-12	Me	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-13	Me	H	Me	Me	1	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	7.68 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.41 (s, 1H), 4.04 (m, 4H), 3.91 (s, 3H), 3.46 (s, 3H) 3.01 (s, 3H), 2.83 (s, 3H)
4-14	Me	H	Et	Me	1	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-15	Me	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	Y	Physikalische Daten: ¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
4-16	Me	H	Me	Me	2	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	7.89 (d, 1H), 7.61 (d, 1H), 7.41 (s, 1H), 4.02 (m, 4H), 3.91 (s, 3H), 3.45 (s, 3H) 3.25 (s, 3H), 2.71 (s, 3H)
4-17	Me	H	Et	Me	2	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-18	Me	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-19	Me	H	Me	Me	0	- SO ₂ -Ph	
4-20	Me	H	Et	Me	0	- SO ₂ -Ph	
4-21	Me	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -Ph	
4-22	Me	H	Me	Me	1	- SO ₂ -Ph	7.98 (d, 2H), 7.77 (tt, 1H), 7.62 (m, 3H), 7.52 (s, 1H), 7.37 (d, 1H), 3.78 (s, 3H), 2.98 (s, 3H), 2.77 (s, 3H)
4-23	Me	H	Et	Me	1	- SO ₂ -Ph	
4-24	Me	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -Ph	
4-25	Me	H	Me	Me	2	- SO ₂ -Ph	7.95 (d, 2H), 7.83 – 7.74 (m, 2H), 7.62 (m, 2H), 7.57 (s, 1H), 7.48 (d, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.23 (s, 3H), 2.66 (s, 3H)
4-26	Me	H	Et	Me	2	- SO ₂ -Ph	
4-27	Me	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -Ph	
4-28	Me	H	Me	Me	0	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-29	Me	H	Et	Me	0	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-30	Me	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-31	Me	H	Me	Me	1	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	7.83 (d, 2H), 7.61 (d, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.42 – 7.36 (m, 3H), 3.74 (s, 3H), 2.98 (s, 3H), 2.78 (s, 3H), 2.47 (s, 3H)
4-32	Me	H	Et	Me	1	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-33	Me	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-34	Me	H	Me	Me	2	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	7.80 (m, 3H), 7.61 (s, 1H), 7.49 (m, 1H), 7.41 (d, 2H), 3.73 (s, 3H),

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	Y	Physikalische Daten: ¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
							3.22 (s, 3H), 2.67 (s, 3H), 2.47 (s, 3H)
4-35	Me	H	Et	Me	2	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-36	Me	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-37	Me	H	Me	Me	0	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-38	Me	H	Et	Me	0	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-39	Me	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-40	Me	H	Me	Me	1	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	7.86 (m, 2H), 7.62 (d, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.39 (d, 1H), 7.22 (dd, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.98 (s, 3H), 2.78 (s, 3H)
4-41	Me	H	Et	Me	1	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-42	Me	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-43	Me	H	Me	Me	2	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	7.88 (d, 1H), 7.86 – 7.82 (m, 2H), 7.58 (s, 1H), 7.52 (m, 1H), 7.22 (m, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.22 (s, 3H), 2.67 (s, 3H)
4-44	Me	H	Et	Me	2	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-45	Me	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-46	Me	H	Me	Me	0	- CO-Ph	
4-47	Me	H	Et	Me	0	- CO-Ph	
4-48	Me	H	n-Pr	Me	0	- CO-Ph	
4-49	Me	H	Me	Me	1	- CO-Ph	7.93 – 7.87 (m, 3H), 7.68 (t, 1H), 7.52 – 7.36 (m, 4H), 3.73 (s, 3H), 2.87 (s, 3H), 2.81 (s, 3H)
4-50	Me	H	Et	Me	1	- CO-Ph	
4-51	Me	H	n-Pr	Me	1	- CO-Ph	
4-52	Me	H	Me	Me	2	- CO-Ph	7.93 (s, 1H), 7.85 (d, 2H), 7.68 (tt, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.52 – 7.46 (m, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.10 (s, 3H), 2.68 (s, 3H)
4-53	Me	H	Et	Me	2	- CO-Ph	

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	Y	Physikalische Daten: ¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
4-54	Me	H	n-Pr	Me	2	- CO-Ph	
4-55	Me	H	Me	Me	0	- CO-SEt	
4-56	Me	H	Et	Me	0	- CO-SEt	
4-57	Me	H	n-Pr	Me	0	- CO-SEt	
4-58	Me	H	Me	Me	1	- CO-SEt	7.72 (s, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 3.72 (s, 3H), 2.99 (s, 3H), 2.92 (q, 2H), 2.81 (s, 3H), 1.32 (t, 3H)
4-59	Me	H	Et	Me	1	- CO-SEt	
4-60	Me	H	n-Pr	Me	1	- CO-SEt	
4-61	Me	H	Me	Me	2	- CO-SEt	7.87 (d, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.53 (d, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.22 (s, 3H), 2.89 (q, 2H), 2.68 (s, 3H), 1.32 (t, 3H)
4-62	Me	H	Et	Me	2	- CO-SEt	
4-63	Me	H	n-Pr	Me	2	- CO-SEt	
4-64	Me	H	Me	Me	0	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-65	Me	H	Et	Me	0	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-66	Me	H	n-Pr	Me	0	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-67	Me	H	Me	Me	1	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	7.82 (d, 2H), 7.62 (d, 1H), 7.39 (d, 1H), 7.29 (d, 2H), 7.13 (s, 1H), 6.22 (d, 1H), 6.12 (d, 1H), 3.89 (s, 3H), 2.96 (s, 3H), 2.72 (s, 3H), 2.41 (s, 3H)
4-68	Me	H	Et	Me	1	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-69	Me	H	n-Pr	Me	1	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-70	Me	H	Me	Me	2	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	7.82 (m, 3H), 7.52 (d, 1H), 7.30 (d, 2H), 7.12 (s, 1H), 6.16 (s, 2H), 3.90 (s, 3H), 3.21 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 2.42 (s, 3H)
4-71	Me	H	Et	Me	2	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-72	Me	H	n-Pr	Me	2	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	Y	Physikalische Daten: ¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
4-73	Et	H	Me	Me	0	- SO ₂ -n-Pr	
4-74	Et	H	Et	Me	0	- SO ₂ -n-Pr	
4-75	Et	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -n-Pr	
4-76	Et	H	Me	Me	1	- SO ₂ -n-Pr	
4-77	Et	H	Et	Me	1	- SO ₂ -n-Pr	
4-78	Et	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -n-Pr	
4-79	Et	H	Me	Me	2	- SO ₂ -n-Pr	
4-80	Et	H	Et	Me	2	- SO ₂ -n-Pr	
4-81	Et	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -n-Pr	
4-82	Et	H	Me	Me	0	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-83	Et	H	Et	Me	0	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-84	Et	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-85	Et	H	Me	Me	1	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-86	Et	H	Et	Me	1	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-87	Et	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-88	Et	H	Me	Me	2	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-89	Et	H	Et	Me	2	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-90	Et	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-91	Et	H	Me	Me	0	- SO ₂ -Ph	
4-92	Et	H	Et	Me	0	- SO ₂ -Ph	
4-93	Et	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -Ph	
4-94	Et	H	Me	Me	1	- SO ₂ -Ph	
4-95	Et	H	Et	Me	1	- SO ₂ -Ph	
4-96	Et	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -Ph	
4-97	Et	H	Me	Me	2	- SO ₂ -Ph	
4-98	Et	H	Et	Me	2	- SO ₂ -Ph	
4-99	Et	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -Ph	
4-100	Et	H	Me	Me	0	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-101	Et	H	Et	Me	0	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-102	Et	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-103	Et	H	Me	Me	1	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-104	Et	H	Et	Me	1	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-105	Et	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	Y	Physikalische Daten: ¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
4-106	Et	H	Me	Me	2	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-107	Et	H	Et	Me	2	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-108	Et	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-109	Et	H	Me	Me	0	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-110	Et	H	Et	Me	0	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-111	Et	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-112	Et	H	Me	Me	1	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-113	Et	H	Et	Me	1	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-114	Et	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-115	Et	H	Me	Me	2	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-116	Et	H	Et	Me	2	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-117	Et	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-118	Et	H	Me	Me	0	- CO-Ph	
4-119	Et	H	Et	Me	0	- CO-Ph	
4-120	Et	H	n-Pr	Me	0	- CO-Ph	
4-121	Et	H	Me	Me	1	- CO-Ph	
4-122	Et	H	Et	Me	1	- CO-Ph	
4-123	Et	H	n-Pr	Me	1	- CO-Ph	
4-124	Et	H	Me	Me	2	- CO-Ph	
4-125	Et	H	Et	Me	2	- CO-Ph	
4-126	Et	H	n-Pr	Me	2	- CO-Ph	
4-127	Et	H	Me	Me	0	- CO-SEt	
4-128	Et	H	Et	Me	0	- CO-SEt	
4-129	Et	H	n-Pr	Me	0	- CO-SEt	
4-130	Et	H	Me	Me	1	- CO-SEt	
4-131	Et	H	Et	Me	1	- CO-SEt	
4-132	Et	H	n-Pr	Me	1	- CO-SEt	
4-133	Et	H	Me	Me	2	- CO-SEt	
4-134	Et	H	Et	Me	2	- CO-SEt	
4-135	Et	H	n-Pr	Me	2	- CO-SEt	
4-136	Et	H	Me	Me	0	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-137	Et	H	Et	Me	0	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-138	Et	H	n-Pr	Me	0	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	Y	Physikalische Daten: ¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
4-139	Et	H	Me	Me	1	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-140	Et	H	Et	Me	1	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-141	Et	H	n-Pr	Me	1	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-142	Et	H	Me	Me	2	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-143	Et	H	Et	Me	2	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-144	Et	H	n-Pr	Me	2	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-145	Me	Me	Me	Me	0	- SO ₂ -n-Pr	
4-146	Me	Me	Et	Me	0	- SO ₂ -n-Pr	
4-147	Me	Me	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -n-Pr	
4-148	Me	Me	Me	Me	1	- SO ₂ -n-Pr	
4-149	Me	Me	Et	Me	1	- SO ₂ -n-Pr	
4-150	Me	Me	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -n-Pr	
4-151	Me	Me	Me	Me	2	- SO ₂ -n-Pr	
4-152	Me	Me	Et	Me	2	- SO ₂ -n-Pr	
4-153	Me	Me	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -n-Pr	
4-154	Me	Me	Me	Me	0	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-155	Me	Me	Et	Me	0	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-156	Me	Me	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-157	Me	Me	Me	Me	1	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-158	Me	Me	Et	Me	1	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-159	Me	Me	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-160	Me	Me	Me	Me	2	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-161	Me	Me	Et	Me	2	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-162	Me	Me	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-163	Me	Me	Me	Me	0	- SO ₂ -Ph	
4-164	Me	Me	Et	Me	0	- SO ₂ -Ph	
4-165	Me	Me	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -Ph	
4-166	Me	Me	Me	Me	1	- SO ₂ -Ph	
4-167	Me	Me	Et	Me	1	- SO ₂ -Ph	
4-168	Me	Me	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -Ph	
4-169	Me	Me	Me	Me	2	- SO ₂ -Ph	
4-170	Me	Me	Et	Me	2	- SO ₂ -Ph	
4-171	Me	Me	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -Ph	

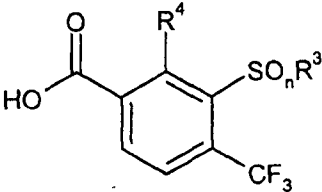
51

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	Y	Physikalische Daten: ¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
4-172	Me	Me	Me	Me	0	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-173	Me	Me	Et	Me	0	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-174	Me	Me	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-175	Me	Me	Me	Me	1	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-176	Me	Me	Et	Me	1	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-177	Me	Me	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-178	Me	Me	Me	Me	2	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-179	Me	Me	Et	Me	2	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-180	Me	Me	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-181	Me	Me	Me	Me	0	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-182	Me	Me	Et	Me	0	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-183	Me	Me	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-184	Me	Me	Me	Me	1	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-185	Me	Me	Et	Me	1	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-186	Me	Me	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-187	Me	Me	Me	Me	2	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-188	Me	Me	Et	Me	2	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-189	Me	Me	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -(Thien-2-yl)	
4-190	Me	Me	Me	Me	0	- CO-Ph	
4-191	Me	Me	Et	Me	0	- CO-Ph	
4-192	Me	Me	n-Pr	Me	0	- CO-Ph	
4-193	Me	Me	Me	Me	1	- CO-Ph	
4-194	Me	Me	Et	Me	1	- CO-Ph	
4-195	Me	Me	n-Pr	Me	1	- CO-Ph	
4-196	Me	Me	Me	Me	2	- CO-Ph	
4-197	Me	Me	Et	Me	2	- CO-Ph	
4-198	Me	Me	n-Pr	Me	2	- CO-Ph	
4-199	Me	Me	Me	Me	0	- CO-SEt	
4-200	Me	Me	Et	Me	0	- CO-SEt	
4-201	Me	Me	n-Pr	Me	0	- CO-SEt	
4-202	Me	Me	Me	Me	1	- CO-SEt	
4-203	Me	Me	Et	Me	1	- CO-SEt	
4-204	Me	Me	n-Pr	Me	1	- CO-SEt	

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	Y	Physikalische Daten: ¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
4-205	Me	Me	Me	Me	2	- CO-SEt	
4-206	Me	Me	Et	Me	2	- CO-SEt	
4-207	Me	Me	n-Pr	Me	2	- CO-SEt	
4-208	Me	Me	Me	Me	0	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-209	Me	Me	Et	Me	0	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-210	Me	Me	n-Pr	Me	0	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-211	Me	Me	Me	Me	1	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-212	Me	Me	Et	Me	1	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-213	Me	Me	n-Pr	Me	1	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-214	Me	Me	Me	Me	2	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-215	Me	Me	Et	Me	2	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-216	Me	Me	n-Pr	Me	2	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	

5

Tabelle E: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIb)

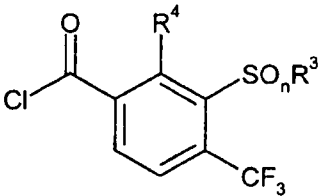


Nr.	R ³	R ⁴	n	Physikalische Daten: ¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
5-1	Me	Me	0	7.98 (d, 1H), 7.66 (d, 1H), 2.92 (s, 3H), 2.28 (s, 3H)
5-2	Et	Me	0	7.98 (d, 1H), 7.67 (d, 1H), 2.91 (s, 3H), 2.75 (q, 2H), 1.22 (t, 3H)
5-3	n-Pr	Me	0	
5-4	i-Pr	Me	0	
5-5	n-Bu	Me	0	
5-6	i-Bu	Me	0	
5-7	s-Bu	Me	0	
5-8	t-Bu	Me	0	

Nr.	R ³	R ⁴	n	Physikalische Daten: ¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
5-9	Me	Me	1	(DMSO-d ₆): 7.92 (d, 1H), 7.81 (d, 1H), 3.04 (s, 3H), 2.91 (s, 3H)
5-10	Et	Me	1	(DMSO-d ₆): 7.92 (d, 1H), 7.82 (d, 1H), 3.46 (dq, 1H), 3.02 (dq, 1H), 2.88 (s, 3H), 1.27 (t, 3H)
5-11	n-Pr	Me	1	
5-12	i-Pr	Me	1	
5-13	n-Bu	Me	1	
5-14	i-Bu	Me	1	
5-15	s-Bu	Me	1	
5-16	t-Bu	Me	1	
5-17	Me	Me	2	8.11 (d, 1H), 7.87 (d, 1H), 3.30 (s, 3H), 2.96 (s, 3H)
5-18	Et	Me	2	
5-19	n-Pr	Me	2	
5-20	i-Pr	Me	2	
5-21	n-Bu	Me	2	
5-22	i-Bu	Me	2	
5-23	s-Bu	Me	2	
5-24	t-Bu	Me	2	
5-25	Me	Et	0	
5-26	Et	Et	0	
5-27	n-Pr	Et	0	
5-28	i-Pr	Et	0	
5-29	n-Bu	Et	0	
5-30	i-Bu	Et	0	
5-31	s-Bu	Et	0	
5-32	t-Bu	Et	0	
5-33	Me	Et	1	
5-34	Et	Et	1	
5-35	n-Pr	Et	1	
5-36	i-Pr	Et	1	
5-37	n-Bu	Et	1	
5-38	i-Bu	Et	1	
5-39	s-Bu	Et	1	
5-40	t-Bu	Et	1	
5-41	Me	Et	2	8.07 (d, 1H), 7.87 (d, 1H), 3.50 (q, 2H), 3.29 (s, 3H), 1.36 (t, 3H)

Nr.	R ³	R ⁴	n	Physikalische Daten: ¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
5-42	Et	Et	2	
5-43	n-Pr	Et	2	
5-44	i-Pr	Et	2	
5-45	n-Bu	Et	2	
5-46	i-Bu	Et	2	
5-47	s-Bu	Et	2	
5-48	t-Bu	Et	2	

Tabelle F: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



5

Nr.	R ³	R ⁴	n	Physikalische Daten: ¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
6-1	Me	Me	0	
6-2	Et	Me	0	
6-3	n-Pr	Me	0	
6-4	i-Pr	Me	0	
6-5	n-Bu	Me	0	
6-6	i-Bu	Me	0	
6-7	s-Bu	Me	0	
6-8	t-Bu	Me	0	
6-9	Me	Me	1	
6-10	Et	Me	1	
6-11	n-Pr	Me	1	
6-12	i-Pr	Me	1	
6-13	n-Bu	Me	1	
6-14	i-Bu	Me	1	
6-15	s-Bu	Me	1	
6-16	t-Bu	Me	1	

Nr.	R ³	R ⁴	n	Physikalische Daten: ¹ H-NMR: δ [CDCl ₃]
6-17	Me	Me	2	
6-18	Et	Me	2	
6-19	n-Pr	Me	2	
6-20	i-Pr	Me	2	
6-21	n-Bu	Me	2	
6-22	i-Bu	Me	2	
6-23	s-Bu	Me	2	
6-24	t-Bu	Me	2	
6-25	Me	Et	0	
6-26	Et	Et	0	
6-27	n-Pr	Et	0	
6-28	i-Pr	Et	0	
6-29	n-Bu	Et	0	
6-30	i-Bu	Et	0	
6-31	s-Bu	Et	0	
6-32	t-Bu	Et	0	
6-33	Me	Et	1	
6-34	Et	Et	1	
6-35	n-Pr	Et	1	
6-36	i-Pr	Et	1	
6-37	n-Bu	Et	1	
6-38	i-Bu	Et	1	
6-39	s-Bu	Et	1	
6-40	t-Bu	Et	1	
6-41	Me	Et	2	
6-42	Et	Et	2	
6-43	n-Pr	Et	2	
6-44	i-Pr	Et	2	
6-45	n-Bu	Et	2	
6-46	i-Bu	Et	2	
6-47	s-Bu	Et	2	
6-48	t-Bu	Et	2	

B. Formulierungsbeispiele

1. Stäubemittel

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

2. Dispergierbares Pulver

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

3. Dispersionskonzentrat

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

4. Emulgierbares Konzentrat

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

5. Wasserdispergierbares Granulat

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

30	10	"	ligninsulfonsaures Calcium,
	5	"	Natriumlaurylsulfat,
	3	"	Polyvinylalkohol und

7 " Kaolin

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

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

5 " 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,

2 " oleoymethyltaurinsaures Natrium,

1 " Polyvinylalkohol,

10 17 " Calciumcarbonat und

50 " Wasser

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

15

C. Biologische Beispiele

1. Herbizide Wirkung gegen Schadpflanzen im Voraufbau

20 Samen beziehungsweise Rhizomstücke Mono- und dikotyle Schadpflanzen werden in Töpfen von 9 bis 13 cm Durchmesser in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde bedeckt. Die als emulgierbare Konzentrate oder Stäubemittel formulierten Herbizide werden in Form wässriger Dispersionen oder Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 bis 800 l/ha in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert.

25 Anschließend werden die Töpfe zur weiteren Kultivierung der Pflanzen im Gewächshaus unter optimalen Bedingungen gehalten. Die optische Bewertung der Schäden an den Schadpflanzen erfolgt 3-4 Wochen nach der Behandlung. Wie die Ergebnisse dieser Vergleichstabellen zeigen, weisen die ausgewählten erfindungsgemäßen Verbindungen dabei eine bessere herbizide Wirksamkeit
30 gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyle Schadpflanzen auf als die im Stand der Technik offenbaren

58

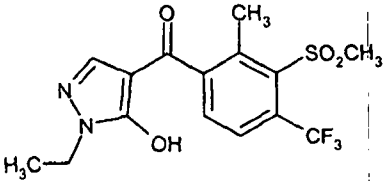
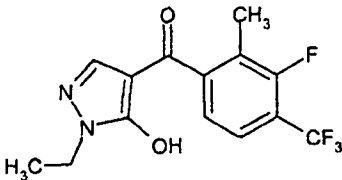
2. Herbizide Wirkung gegen Schadpflanzen im Nachauflauf

Samen von mono- und dikotylen Schadpflanzen werden in Papptöpfen in sandigem Lehm Boden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Zwei bis drei Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Dreiblattstudium behandelt. Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen werden mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha in einer in den Tabellen 1 bis 5 angegebenen Dosierung auf die Oberfläche der grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach 3 bis 4 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen im Vergleich zu Verbindungen, die im Stand der Technik offenbart sind, bonitiert. Wie die Ergebnisse dieser Vergleichstabellen zeigen, weisen die ausgewählten erfindungsgemäßen Verbindungen dabei eine bessere herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf als die im Stand der Technik offenbarten.

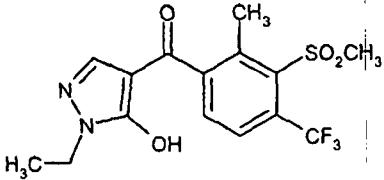
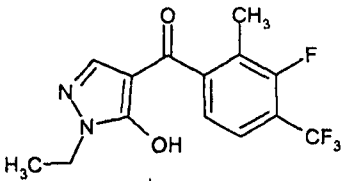
Die in folgenden Vergleichstabellen verwendeten Abkürzungen bedeuten:

ABUTH	Abutilon theophrasti	AMARE	Amaranthus retroflexus
AVEFA	Avena fatua	DIGSA	Digitaria sanguinalis
ECHCG	Echinochloa crus galli	GALAP	Galium aparine
LOLMU	Lolium multiflorum	MATIN	Matricaria inodora
POLCO	Polygonum convolvulus	SETVI	Setaria viridis
STEME	Stellaria media	VERPE	Veronica persica
VIOTR	Viola tricolor	XANST	Xanthium strumarium
StdT	Stand der Technik		

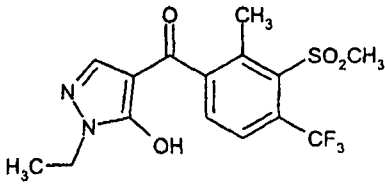
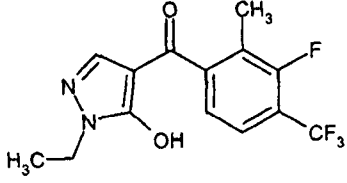
Vergleichstabelle 1: Voraufbau

Verbindung Nr.	Dosierung [g a.i./ha]	Wirkung gegen Schädnpflanzen		
		ECHCG	LOLMU	ABUTH
 erfindungsgemäße Verbindung	80	100%	70%	100%
 aus Stand der Technik bekannte Verbindung	80	30%	0%	0%

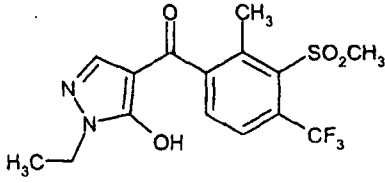
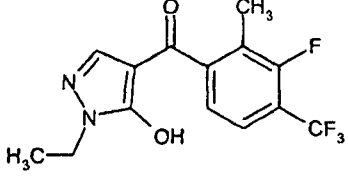
5 Vergleichstabelle 2: Voraufbau

Verbindung Nr.	Dosierung [g a.i./ha]	Wirkung gegen Schädnpflanzen		
		AMARE	STEME	VERPE
 erfindungsgemäße Verbindung	80	90%	90%	90%
 aus Stand der Technik bekannte Verbindung	80	0%	40%	0%

Vergleichstabelle 3: Nachauflauf

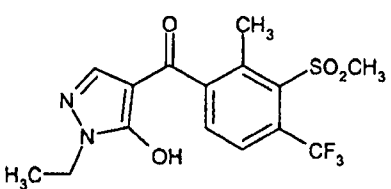
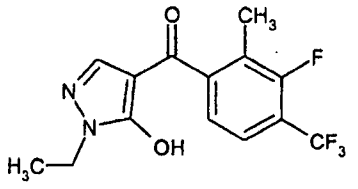
Verbindung Nr.	Dosierung [g a.i./ha]	Wirkung gegen Schadpflanzen		
		ECHCG	LOLMU	SETVI
 erfindungsgemäße Verbindung	80	90%	60%	100%
 aus Stand der Technik bekannte Verbindung	80	0%	0%	0%

5 Vergleichstabelle 4: Nachauflauf

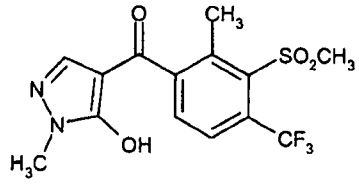
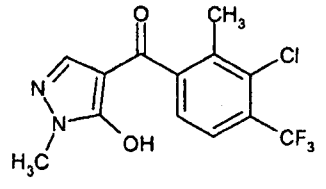
Verbindung Nr.	Dosierung [g a.i./ha]	Wirkung gegen Schadpflanzen		
		ABUTH	AMARE	MATIN
 erfindungsgemäße Verbindung	80	90%	100%	90%
 aus Stand der Technik bekannte Verbindung	80	80%	0%	0%

61

Vergleichstabelle 5: Nachauflauf

Verbindung Nr.	Dosierung [g a.i./ha]	Wirkung gegen Schadpflanzen			
		POLCO	STEME	VERPE	VIOTR
 erfindungsgemäße Verbindung	80	100%	90%	90%	80%
 aus Stand der Technik bekannte Verbindung	80	60%	0%	0%	0%

5 Vergleichstabelle 6: Voraufbau

Verbindung Nr.	Dosierung [g a.i./ha]	Wirkung gegen Schadpflanzen			
		AVESA	LOLMU	SETVI	AMARE
 erfindungsgemäße Verbindung	320	90%	90%	100%	100%
 aus Stand der Technik bekannte Verbindung	320	20%	20%	20%	50%

62

Vergleichstabelle 7: Nachauflauf

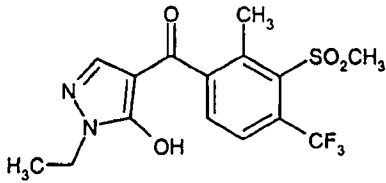
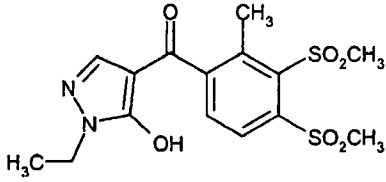
Verbindung Nr.	Dosierung [g a.i./ha]	Wirkung gegen Schadpflanzen			
		AVESA	ECHCG	LOLMU	SETVI
<chem>CN1C=CC(=C1C(=O)C2=CC=C(C=C2)C(C)=C(C)S(=O)(=O)C)O</chem> erfindungsgemäße Verbindung	80	70%	90%	80%	90%
<chem>CN1C=CC(=C1C(=O)C2=CC=C(C=C2)C(C)=C(C)Cl)O</chem> aus Stand der Technik bekannte Verbindung	320	20%	0%	20%	30%

5 Vergleichstabelle 8: Voraufbau

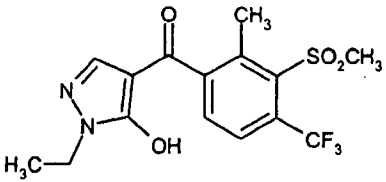
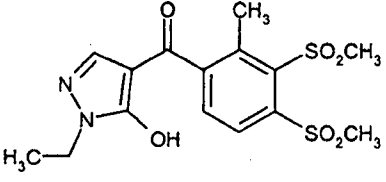
Verbindung Nr.	Dosierung [g a.i./ha]	Wirkung gegen Schadpflanzen		
		LOLMU	GALAP	POLCO
<chem>CCN1C=CC(=C1C(=O)C2=CC=C(C=C2)C(C)=C(C)S(=O)(=O)C)O</chem> erfindungsgemäße Verbindung	80	70%	80%	50%
<chem>CCN1C=CC(=C1C(=O)C2=CC=C(C=C2)C(C)=C(C)S(=O)(=O)C)O</chem> aus Stand der Technik bekannte Verbindung	80	0%	60%	30%

53

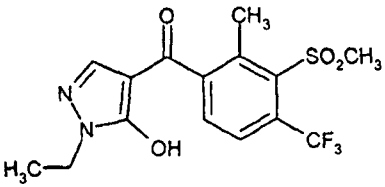
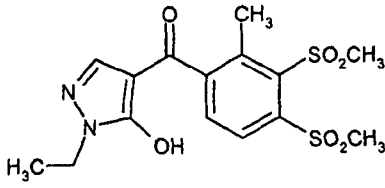
Vergleichstabelle 9: Voraufbau

Verbindung Nr.	Dosierung [g a.i./ha]	Wirkung gegen Schadpflanzen		
		VERPE	VIOTR	XANST
 erfindungsgemäße Verbindung	80	90%	90%	100%
 aus Stand der Technik bekannte Verbindung	80	80%	20%	40%

5 Vergleichstabelle 10: Nachaufbau

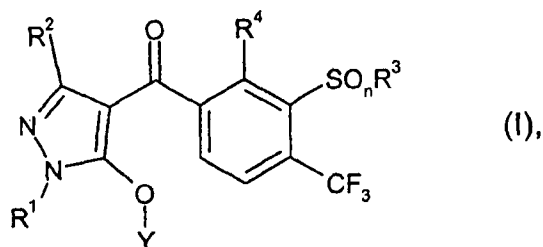
Verbindung Nr.	Dosierung [g a.i./ha]	Wirkung gegen Schadpflanzen			
		DIGSA	ECHCG	LOLMU	SETVI
 erfindungsgemäße Verbindung	80	100%	90%	60%	100%
 aus Stand der Technik bekannte Verbindung	80	80%	80%	20%	80%

Vergleichstabelle 11: Nachauflauf

Verbindung Nr.	Dosierung [g a.i./ha]	Wirkung gegen Schadpflanzen			
		MATIN	VERPE	VIOTR	XANST
 erfindungsgemäße Verbindung	80	90%	90%	80%	100%
 aus Stand der Technik bekannte Verbindung	80	40%	80%	50%	70%

Patentansprüche:

1. 4-(4-Trifluormethyl-3-thiobenzoyl)pyrazole der Formel (I) oder deren Salze



worin

R^1 bedeutet (C₁-C₄)-Alkyl,

R^2 bedeutet Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl,

R^3 bedeutet (C₁-C₄)-Alkyl,

R^4 bedeutet (C₁-C₄)-Alkyl,

Y bedeutet Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₆)-alkylsulfonyl, oder jeweils durch m gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe bestehend aus Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Alkoxy substituiertes Phenylsulfonyl, Thiophenyl-2-sulfonyl, Benzoyl, Benzoyl-(C₁-C₆)-alkyl oder Benzyl,

m bedeutet 0, 1, 2 oder 3,

n bedeutet 0, 1 oder 2.

2. 4-(4-Trifluormethyl-3-thiobenzoyl)pyrazole der Formel (I) nach Anspruch 1, worin

R^1 bedeutet Methyl oder Ethyl,

64

52

R^2 bedeutet Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

R^3 bedeutet Methyl oder Ethyl,

5 R^4 bedeutet Methyl oder Ethyl,

Y bedeutet Wasserstoff, (C₁-C₃)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₂)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkylsulfonyl, oder jeweils durch m Methylgruppen substituiertes Phenylsulfonyl, Thiophenyl-2-sulfonyl, Benzoyl, Benzoyl-(C₁-C₆)-alkyl oder Benzyl,

10

m bedeutet 0 oder 1,

n bedeutet 0, 1 oder 2.

15

3. 4-(4-Trifluormethyl-3-thiobenzoyl)pyrazole der Formel (I) nach Anspruch 1, worin

R^1 bedeutet Methyl oder Ethyl,

20

R^2 bedeutet Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

R^3 bedeutet Methyl oder Ethyl,

R^4 bedeutet Methyl oder Ethyl,

25

Y bedeutet Wasserstoff,

n bedeutet 0, 1 oder 2.

30

4. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen herbizid wirksamen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.

5. Herbizide Mittel nach Anspruch 4 in Mischung mit Formulierungshilfsmitteln.

5

6. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder eines herbiziden Mittels nach Anspruch 4 oder 5 auf die Pflanzen oder auf den Ort des unerwünschten

10 Pflanzenwachstums appliziert.

7. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder von herbiziden Mitteln nach Anspruch 4 oder 5 zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen.

15

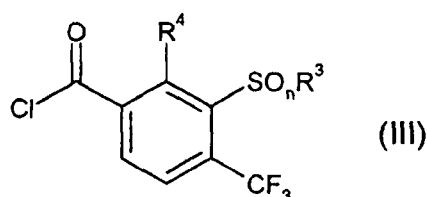
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (I) zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen in Kulturen von Nutzpflanzen eingesetzt werden.

20

9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Nutzpflanzen transgene Nutzpflanzen sind.

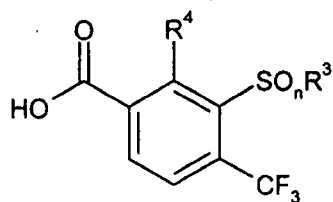
10. Verbindungen der Formel (III)

25



worin R^3 , R^4 und n wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert sind.

11. Verbindungen der Formel (IIIb)



5

worin R^3 , R^4 und n wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert sind.

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

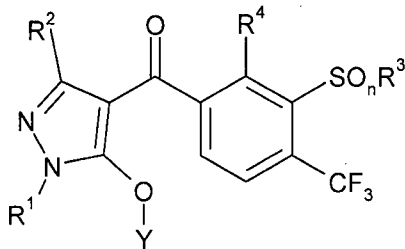
(19) Organización Mundial para la Propiedad Intelectual
Oficina Internacional

(43) Fecha de Publicación Internacional: 23 Octubre 2008 (23.10.2008) (10) Número de publicación Internacional: **WO 2008/125214 A1**

PCT

((51) Clasificación Internacional de Patentes: <i>C07D 231/20 (2006.01) A01N 43/56 (2006.01)</i> (21) Expediente Internacional: PCT/EP2008/002568 (22) Fecha de solicitud internacional: 1 Abril 2008 (01.04.2008) (25) Idioma de solicitud: alemán (26) Idioma de publicación: alemán (30) Datos de prioridad: 07007493.5 12 Abril 2007 (12.04.2007) EP (71) Solicitante (para todos los estados designados excepto US): BAYER CROPSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-Nobel-Strasse 50, 40789 Monheim (DE) (72) Inventor; y (75) Inventor/Solicitante (sólo para US) AHRENS, Hartmut [DE/DE], Auf der Höhe 14, 63329 Egelsbach (DE). VAN ALMISCK, Andreas [DE/DE]; Am Breul 4b, 61184 Karben (DE). SCHMITT, Monika [DE/DE]; Glauburgstrasse 85, 60318 Frankfurt a. M. (DE) DITTGEN, Jan [DE/DE]; Burgstraße 26, 60316 Frankfurt a. M. (DE). HILLS, Martin [GB/DE];	Am Itzelgrund 5b, 65510 Idstein (DE). KEHNE, Heinz (DE/DE); Illtsweg 7a, 65719 Hofheim (DE). ROSINGER, Christopher [GB/DE]; Am Hofeld 33, 65719 Hofheim (DE). LEHR, Stefan [DE/DE]; Sulzbacher Strasse 115, 65835 Liederbach (DE). FLEUCHT, Dieter (DE/DE); Am Burggraben 7a, 65760 Eschborn (DE) (81) Estados designados (salvo indicación al contrario, disponible para cada tipo de protección nacional): AE, AG, AL, AM, AO, 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) Estados designados (salvo indicación al contrario, disponible para cada tipo de protección regional): patentes ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patentes euroasiáticas (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patentes europeas (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PT, RO, SE, SI, SK, TR), patentes OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publicado: - con informe internacional de Búsqueda.
--	---

(54) Título: 4-(4-TRIFLUOROMETIL-3-TIOBENZOÍL)PIRAZOLES Y SU UTILIZACIÓN COMO HERBICIDAS



(57) Resumen: Se describen 4-(4-trifluorometil-3-tiobenzoyl)pirazoles de la fórmula general (I) y su utilización como herbicidas. En esta fórmula (I) R¹, R², R³ y R⁴ representan radicales tales como hidrógeno y radicales orgánicos tales como alquilo. Y significa hidrógeno o un grupo protector tal como tosilo

Memoria descriptiva

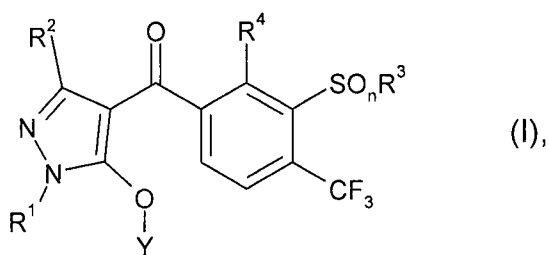
4-(4-Trifluorometil-3-tiobenzóil)pirazoles y su utilización como herbicidas

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

A partir de diferentes documentos ya es conocido que determinados benzoílpirazoles poseen propiedades herbicidas. Así en el documento de patente alemana DE 2513750, en los documentos de patentes europeas EP 0.352.543, EP 0.203.428, en los documentos de solicitudes de patentes internacionales WO 97/41106, WO 00/03993 y en el documento de patente de los E.E.U.U. US 4.557.753 se mencionan benzoílpirazoles, que están sustituidos con diferentes radicales.

Los compuestos conocidos a partir de estos documentos muestran sin embargo frecuentemente una actividad herbicida insuficiente. Es misión del presente invento, por lo tanto, la puesta a disposición de compuestos eficaces como herbicidas con unas propiedades herbicidas mejoradas – frente a las de los compuestos conocidos a partir del estado de la técnica –.

Se encontró, por fin, que determinados 4-benzoílpirazoles, cuyo anillo de fenilo lleva en la posición 3 un grupo tio y en la posición 4 un grupo trifluorometilo, son especialmente bien apropiados como herbicidas. Un objeto del presente invento son por lo tanto 4-(4-trifluorometil-3-tiobenzóil)pirazoles de la fórmula (I) o sus sales



en que

R¹ significa alquilo (C₁-C₄),

R² significa hidrógeno o alquilo (C₁-C₄)

R³ significa alquilo (C₁-C₄)

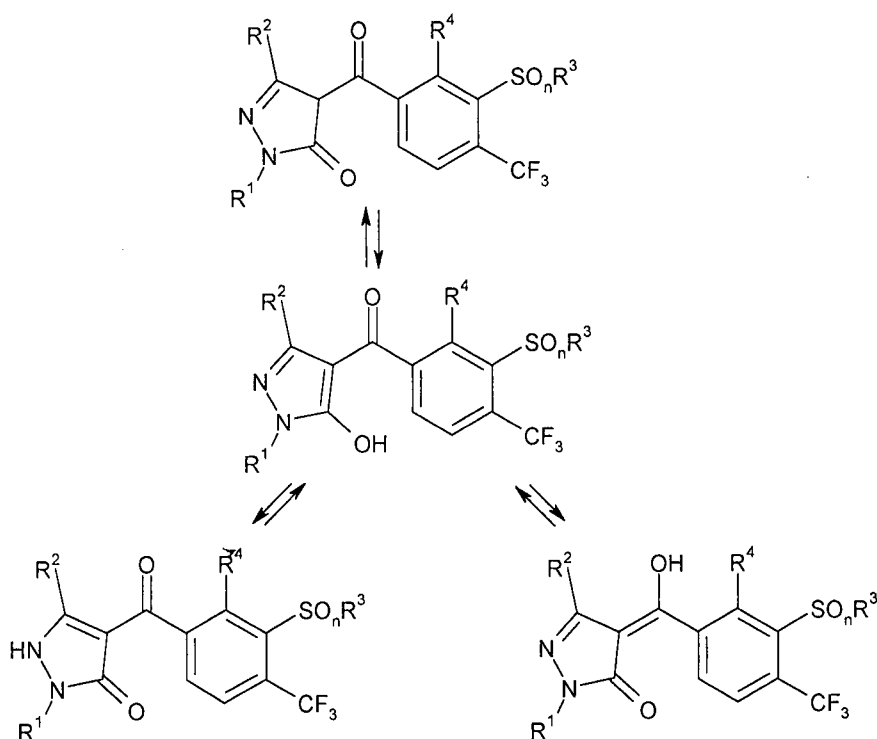
R⁴ significa alquilo (C₁-C₄)

Y significa hidrógeno, alquil (C₁-C₆)-sulfonilo, alcoxi (C₁-C₄)-alquil (C₁-C₆)-sulfonilo, o fenilsulfonilo, tiofenil-2-sulfonilo, benzoílo, benzoíl-alquilo (C₁-C₆) o bencilo sustituido en cada caso con m radicales iguales o diferentes tomados del conjunto que se compone de halógeno, alquilo (C₁-C₄) y alcoxi (C₁-C₄),

m significa 0, 1, 2 o 3,

n significa 0, 1 o 2.

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



Según sea el tipo de los sustituyentes, los compuestos de la fórmula general (I) contienen un protón de carácter ácido, que se puede eliminar mediante reacción con una base. Como bases se adecuan por ejemplo hidruros, hidróxidos y carbonatos de litio, sodio, potasio, magnesio y calcio así como amoníaco y aminas orgánicas tales como trietilamina y piridina. Asimismo se pueden formar sales mediante reacción por adición de ácidos orgánicos, tales como los ácidos fórmico o acético, y ácidos inorgánicos, tales como los ácidos fosfórico, clorhídrico o sulfúrico. Tales sales son asimismo objeto del invento.

En la fórmula (I) y en todas las fórmulas subsiguientes, los radicales alquilo con más de dos átomos de átomos de carbono pueden ser lineales o ramificados. Los radicales alquilo significan p.ej. metilo, etilo, n-o i-propilo, n-, i-, t- o 2-butilo, pentilos, hexilos, tales como n-hexilo, i-hexilo y 1,3-dimetil-butilo. El halógeno representa fluoro, cloro, bromo o yodo. El tosilo significa 4-metilfenilsulfonilo.

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

23

Los compuestos de la fórmula general (I) pueden presentarse como estereoisómeros, según sean el tipo y el modo de unión de los sustituyentes. Si, por ejemplo, están presentes uno o varios átomos de carbono o átomos de azufre asimétricos (es decir, en el caso de sulfóxidos), entonces pueden aparecer enantiómeros y diastereoisómeros. Los estereoisómeros se pueden obtener a partir de las mezclas que resultan al realizar la preparación, de acuerdo con usuales métodos de separación, por ejemplo mediante procedimientos de separación por cromatografía. Asimismo, los estereoisómeros se pueden preparar de una manera selectiva mediante empleo de reacciones estereoselectivas mediante utilización de sustancias de partida y/o coadyuvantes ópticamente activas. El invento se refiere también a todos los estereoisómeros y a sus mezclas, que se abarcan por la fórmula general (I), pero no se definen de una manera específica.

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

R¹ significa metilo o etilo,

R² significa hidrógeno, metilo o etilo,

R³ significa metilo o etilo,

R⁴ significa metilo o etilo,

Y significa hidrógeno, alquil (C₁-C₃)-sulfonilo, alcoxi (C₁-C₂)-alquil (C₁-C₄)-sulfonilo, o fenilsulfonilo, tiofenil-2-sulfonilo, benzoílo, benzoíl-alquilo (C₁-C₆) o bencilo sustituido en cada caso con m grupos metilo,

m significa 0 o 1,

n significa 0, 1 o 2.

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

R¹ significa metilo o etilo,

74

R^2 significa hidrógeno, metilo o etilo,

R^3 significa metilo o etilo,

R^4 significa metilo o etilo,

Y significa hidrógeno,

n significa 0, 1 o 2.

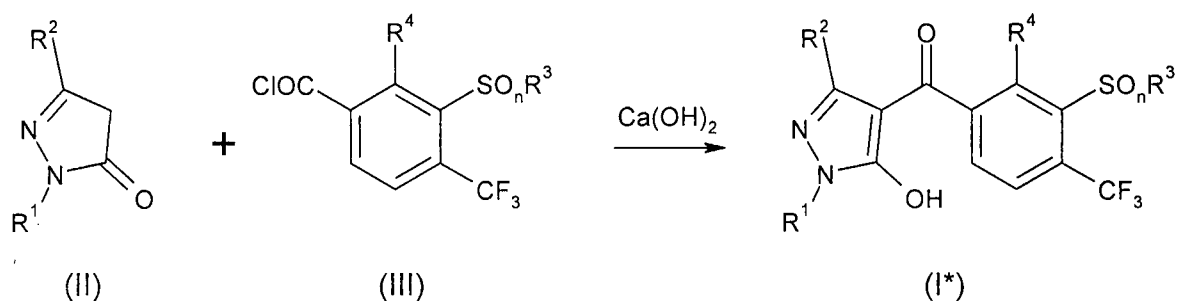
En todas las fórmulas seguidamente mencionadas, los sustituyentes y los símbolos, siempre y cuando que no se definan de otra manera distinta, tienen los mismos significados que se han descrito dentro de la fórmula (I).

Los compuestos conformes al invento, en los que Y representa hidrógeno, se pueden preparar, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento indicado en el Esquema 1 y conocido a partir de la cita de Acta Chem. Scand. 13, (1959), 1668-1670 mediante una reacción catalizada por una base de un halogenuro de ácido benzoico (III) con una pirazolona (II), o de acuerdo con el procedimiento indicado en el Esquema 2 y conocido por ejemplo a partir del documento de solicitud de patente europea EP-A 0.186.117 mediante una reacción catalizada por una base de un halogenuro de ácido benzoico (III) con una pirazolona (II) y una subsiguiente transposición.

Esquema 1

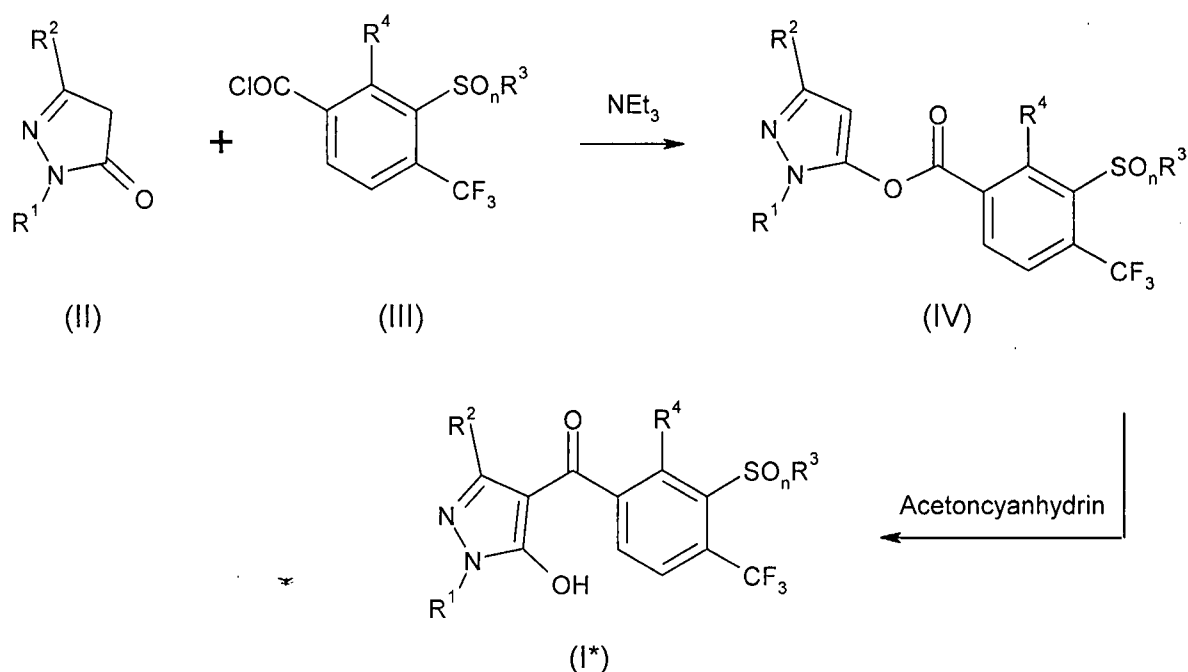
27

Schema 1



Esquema 2

Schema 2

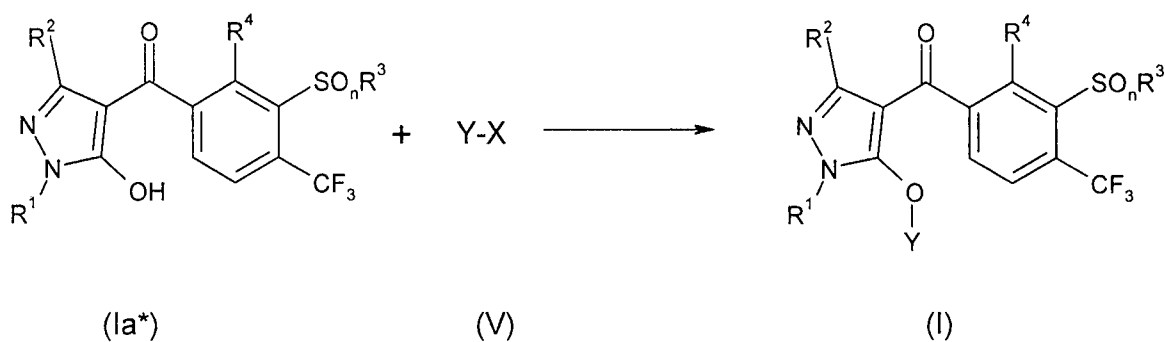


Cianhidrina de acetona

Los compuestos conformes al invento, en los que Y tiene un significado distinto de hidrógeno, se preparan según el Esquema 3 convenientemente a partir de los compuestos obtenibles según el Esquema 1 o 2 mediante una reacción catalizada por una base con un apropiado agente de acilación Y-X de la fórmula (V), en que X representa un grupo lábil tal como un halógeno. Tales métodos son conocidos fundamentalmente para un experto en la especialidad y se describen por ejemplo en el documento de publicación de solicitud de patente alemana DOS 25.13.750.

Esquema 3

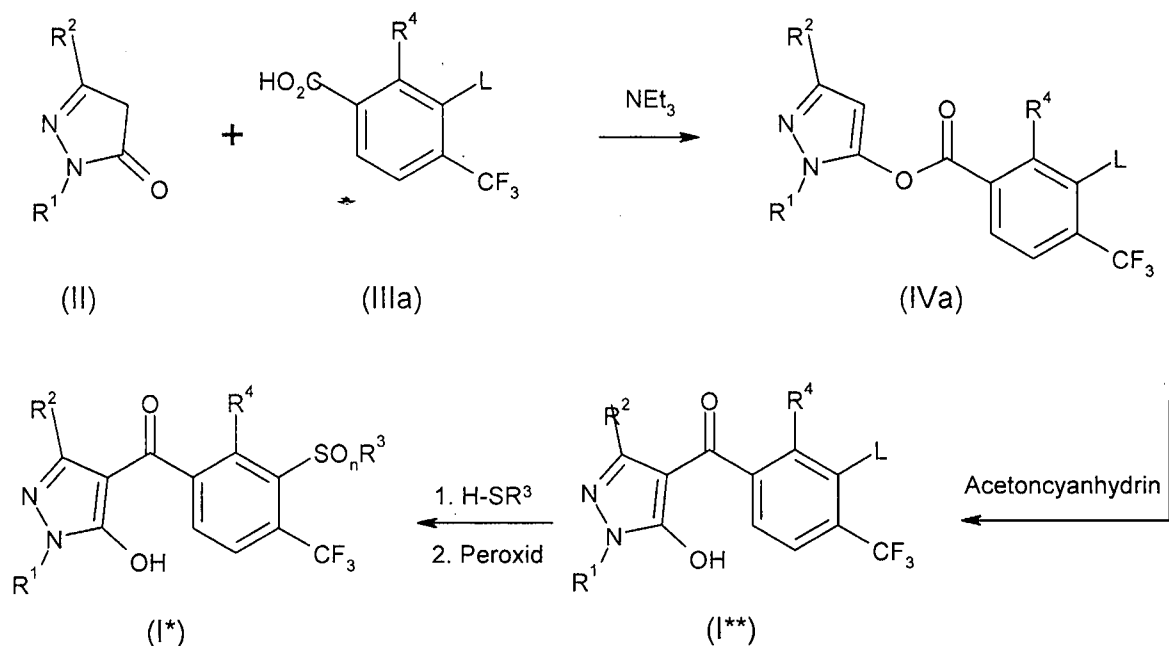
Schema 3



Los compuestos conformes al invento se pueden preparar también según el documento indicado en el Esquema 4 y conocido por ejemplo a partir del documento WO 98/42678 por reacción de una pirazolona (II) con un ácido halógeno-benzoico (IIIa), por subsiguiente sustitución aromática nucleófila con un tio compuesto HS-R³ y eventualmente por oxidación del grupo tio. Allí L significa por ejemplo cloro, bromo, yodo o trifluorometilsulfonilo. Tales reacciones de sustitución son conocidas para un experto en la especialidad y se describen por ejemplo en la obra Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Métodos de la química orgánica], editorial Georg Thieme Stuttgart, tomo E 11, tomos de ampliación y sucesivos a la cuarta edición de 1985, páginas 174 y siguientes.

Esquema 4

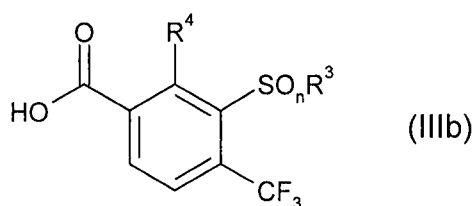
Schema 4



2. Peróxido

Cianhidrina de acetona

Los compuestos de la fórmula (III) arriba mencionados se pueden preparar por ejemplo por reacción con cloruros de ácidos a partir de los compuestos de la fórmula (IIIb) de acuerdo con métodos conocidos para un experto en la especialidad.



Los compuestos de las fórmulas (III) y (IIIb), en que R^3 , R^4 y n se definen como para la fórmula (I), son nuevos y asimismo objeto de la presente solicitud.

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

se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en los documentos EP-A 0.527.036 y WO 03/014071.

Los compuestos de la fórmula (I) conformes al invento presentan una excelente actividad herbicida contra un amplio espectro de plantas dañinas mono- y dicotiledóneas importantes económicamente. También malezas perennes difícilmente reprimibles, que brotan a partir de rizomas, cepellones de raíces u otros órganos permanentes, se abarcan perfectamente por los compuestos conformes al invento. En tales casos, es indiferente que las sustancias se esparzan según el procedimiento de antes de la siembra, de antes del brote o de después del brote. En particular, se han de mencionar a modo de ejemplo algunos representantes de la flora de malezas mono- y di-cotiledóneas, que se pueden reprimir mediante los compuestos conformes al invento, sin que por la mención tenga que efectuarse ninguna limitación a determinadas especies. Por el lado de las especies de malezas monocotiledóneas se abarcan p.ej. Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, Digitaria, Setaria así como especies de Cyperus tomadas entre el conjunto de las anuales, y por el lado de las especies perennes Agropyron, Cynodon, Imperata así como Sorghum y también especies de Cyperus persistentes. En el caso de las especies de malezas dicotiledóneas, el espectro de efectos se extiende a especies tales como p.ej. Galium, Viola, Veronica, Lamium, Stellaria, Amaranthus, Sinapis, Ipomoea, Sida, Matricaria y Abutilon por el lado de las anuales, así como Convolvulus, Cirsium, Rumex y Artemisia en el caso de las malezas perennes. Las plantas dañinas que se presentan en el arroz en las condiciones específicas de cultivo, tales como p.ej. Echinochloa, Sagittaria, Alisma, Eleocharis, Scirpus y Cyperus se reprimen asimismo sobresalientemente por las sustancias activas de acuerdo con el invento. Si los compuestos conformes al invento se aplican sobre la superficie del terreno antes de la germinación, entonces o bien se impide totalmente el brote de las plántulas de malezas, o las malezas crecen hasta llegar al estadio de cotiledones, pero entonces cesan en su crecimiento y al final mueren por completo después de haber transcurrido de tres a cuatro semanas. En el caso de la aplicación de las sustancias activas sobre las partes verdes de las plantas según el procedimiento de después del brote, aparece asimismo con mucha rapidez después del tratamiento una drástica detención del crecimiento, y las

39

plantas de malezas permanecen en el estadio de crecimiento que existía en el momento de la aplicación, o mueren totalmente después de un cierto período de tiempo, por lo que de esta manera se elimina de un modo muy temprano y persistente una competencia por malezas, que es perjudicial para las plantas cultivadas. En particular los compuestos conformes al invento muestran un excelente efecto contra *Apera spica venti*, *Chenopodium album*, *Lamium purpureum*, *Polygonum convulvulus*, *Stellaria media*, *Veronica hederifolia*, *Veronica persica* y *Viola tricolor*.

Aún cuando los compuestos conformes al invento presentan una excelente actividad herbicida frente a malezas mono- y di-cotiledóneas, las plantas cultivadas de cultivos económicamente importantes, tales como p.ej. las de trigo, cebada, centeno, arroz, maíz, remolacha azucarera, algodón y soja, son dañadas sólo insignificadamente o no son dañadas nada en absoluto. En particular, ellos tienen una excelente compatibilidad en cereales, tales como trigo, cebada y maíz, en particular trigo.

Los presentes compuestos son muy bien apropiados, por estas razones, para la represión selectiva de una vegetación indeseada de plantas en plantaciones útiles agrícolas o en plantaciones ornamentales.

A causa de sus propiedades herbicidas, las sustancias activas conformes al invento se pueden emplear también para la represión de plantas dañinas en cultivos de plantas modificadas por tecnología genética, conocidas o que todavía se hayan de desarrollar. Las plantas transgénicas se distinguen por regla general por especiales propiedades ventajosas, por ejemplo por resistencias frente a determinados plaguicidas, sobre todo frente a determinados herbicidas, resistencias frente a enfermedades de plantas o agentes patógenos de enfermedades de plantas, tales como determinados insectos o microorganismos tales como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales conciernen p.ej. al material cosechado en lo referente a la cantidad, la calidad, la aptitud para el almacenamiento, la composición y las sustancias constitutivas especiales. Así, se conocen plantas transgénicas con un contenido aumentado de almidón o con una calidad modificada del almidón, o las que tienen una distinta composición de ácidos grasos del material cosechado.

Se prefiere la aplicación de los compuestos conformes al invento de la fórmula (I) o sus sales en cultivos transgénicos de plantas útiles y ornamentales, económicamente importantes, p.ej. de cereales tales como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz, mandioca y maíz, o también cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patata, tomate, guisantes y otras especies de hortalizas y legumbres. De modo preferido, los compuestos de la fórmula (I) se pueden emplear como herbicidas en cultivos de plantas útiles, que son resistentes o respectivamente han sido hechos resistentes, por vía de la tecnología genética, frente a los efectos fitotóxicos de los herbicidas.

Vías habituales para la producción de nuevas plantas, que en comparación con las plantas hasta ahora existentes presentan propiedades modificadas, consisten por ejemplo en procedimientos clásicos de cultivación y procreación y en la producción de mutantes. Alternativamente, se pueden producir nuevas plantas con propiedades modificadas con ayuda de procedimientos de tecnología genética (véanse p.ej. los documentos EP-A-0221044 y EP-A-0131624). Se describieron, por ejemplo, en varios casos

- modificaciones por tecnología genética de plantas cultivadas, con la finalidad de conseguir una modificación del almidón sintetizado en las plantas (véanse p.ej., los documentos WO 92/11376, WO 92/14827 y WO 91/19806),
- plantas cultivadas transgénicas, que presentan resistencias contra determinados herbicidas del tipo de glufosinato (compárense p.ej. los documentos EP-A-0242236, EP-A-242246) o de glifosato (documento WO 92/00377), o de las sulfonil-ureas (documentos EP-A-0257993 y US-A-5013659),
- plantas cultivadas transgénicas, por ejemplo de algodón, con la capacidad de producir toxinas de *Bacillus thuringiensis* (toxinas de Bt), que hacen que las plantas se vuelvan resistentes contra determinadas plagas (documentos EP-A-0142924, EP-A-0193259),
- plantas cultivadas transgénicas con una composición modificada de ácidos grasos (documento WO 91/13972).

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

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

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

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

En el caso de la expresión de moléculas de ácidos nucleicos en plantas, la proteína sintetizada puede estar localizada en cualquier compartimiento arbitrario de la célula vegetal. Sin embargo, con el fin de conseguir la localización en un compartimiento determinado, p.ej. la región codificadora se puede reunir con secuencias de ADN, que garantizan la localización en un determinado compartimiento. Tales secuencias son conocidas para un experto en la especialidad (véanse por ejemplo las citas de Braun y colaboradores, EMBO J. 11 (1992), 3.219-3.227; de Wolter y colaboradores, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; y de Sonnewald y colaboradores, Plant J. 1 (1991) 95-106).

Las células de plantas transgénicas se pueden regenerar de acuerdo con técnicas conocidas para dar plantas enteras. En el caso de las plantas transgénicas, se puede tratar en principio de plantas de cualquier especie vegetal arbitraria, es decir plantas tanto monocotiledóneas como también dicotiledóneas. Así, se pueden obtener plantas transgénicas, que presentan propiedades modificadas, mediante sobreexpresión, supresión o inhibición de genes o secuencias de genes homólogos (= naturales) o expresión de genes o secuencias de genes heterólogos (= ajenos).

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

Además de esto, las sustancias conformes al invento presentan sobresalientes propiedades reguladoras del crecimiento en el caso de plantas cultivadas. Ellas

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

Los compuestos conformes al invento se pueden aplicar en forma de polvos para proyectar, concentrados emulsionables, soluciones atomizables, agentes para espolvorear o granulados en las formulaciones usuales. Son objeto del invento, por lo tanto, también agentes herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas, que contienen los compuestos de la fórmula (I). Los compuestos de la fórmula (I) se pueden formular de diferentes modos, dependiendo de cuáles sean los parámetros biológicos y/o químico-físicos que estén preestablecidos. Como posibilidades de formulación entran en cuestión, por ejemplo: polvos para proyectar (WP), polvos solubles en agua (SP), concentrados solubles en agua, concentrados emulsionables (EC), emulsiones (EW), tales como emulsiones de los tipos de aceite en agua y de agua en aceite, soluciones atomizables, concentrados para suspensión (SC), dispersiones sobre la base de aceites o de agua, soluciones miscibles con aceites, suspensiones para encapsular (CS), agentes para espolvorear (DP), agentes desinfectantes, granulados para la aplicación por esparcimiento y sobre el suelo, granulados (GR) en forma de microgranulados o granulados formados por atomización, extensión y adsorción, granulados dispersables en agua (WG), granulados solubles en agua (SG), formulaciones ULV (de volumen ultra-bajo), microcápsulas y ceras.

Estos tipos individuales de formulaciones son conocidos en principio y se describen por ejemplo en las obras de: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (Tecnología química), tomo 7, editorial C. Hauser, Munich, 4ª edición de 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations" (Formulaciones plaguicidas), Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook"

84

(Manual del secado por atomización), 3ª edición de 1979, G. Goodwin Ltd, Londres.

Los necesarios agentes coadyuvantes para formulaciones, tales como materiales inertes, agentes tensioactivos, disolventes y otros materiales aditivos, son asimismo conocidos y se describen por ejemplo en las obras de: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers" (Manual de diluyentes y vehículos para polvos finos insecticidas), 2ª edición, Darland Books, Caldwell N. J.; H.v. Olphen "Introduction to Clay Colloid Chemistry" (Introducción a la química de los coloides de arcillas), 2ª edición, J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide" (Guía de disolventes), 2ª edición, Interscience, N.Y. 1963; "Detergents and Emulsifiers Annual" (Anual de detergentes y emulsionantes) de McCutcheon, MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley y Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents" (Enciclopedia de agentes tensioactivos), Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte" (Aduetos con óxido de etileno interfacialmente activos), Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (Tecnología química), tomo 7, editorial C. Hauser Munich, 4ª edición de 1986.

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

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

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

Los concentrados para suspensión pueden estar constituidos sobre la base de agua o de un aceite. Ellos se pueden producir por ejemplo por molienda en húmedo mediante molinos de perlas usuales en el comercio y eventualmente por adición de agentes tensioactivos, tales como p.ej. los que ya se han señalado p.ej. arriba en los casos de los otros tipos de formulaciones.

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

Los granulados se pueden producir o bien por inyección de la sustancia activa sobre un material inerte granulado, capaz de adsorción, o por aplicación de concentrados de sustancias activas mediante pegamentos, p.ej. un poli(alcohol vinílico), una poli(sal de sodio de ácido acrílico) o también aceites minerales, sobre la superficie de materiales de soporte, tales como arena, caolinitas, o de un material inerte granulado. También se pueden granular sustancias activas

apropiadas del modo que es usual para la producción de granallas de agentes fertilizantes - en caso deseado en mezcla con agentes fertilizantes -.

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

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

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

Las formulaciones agroquímicas contienen por regla general de 0,1 a 99 % en peso, en particular de 0,1 a 95 % en peso, de una sustancia activa de la fórmula (I). En polvos para proyectar, la concentración de sustancia activa es p.ej. de aproximadamente 10 a 90 % en peso, el resto hasta 100 % en peso se compone de los usuales constituyentes de formulaciones. En el caso de los concentrados emulsionables, la concentración de la sustancia activa puede ser de aproximadamente 1 a 90, de modo preferido de 5 a 80 % en peso. Las formulaciones en forma de polvos finos contienen de 1 a 30 % en peso de una sustancia activa, de modo preferido en la mayor parte de los casos de 5 a 20 % en peso de una sustancia activa, las soluciones atomizables contienen de

23

aproximadamente 0,05 a 80 % en peso, de modo preferido de 2 a 50 % en peso de una sustancia activa. En el caso de granulados dispersables en agua, el contenido de sustancias activas depende en parte de si el compuesto activo se presenta en estado líquido o sólido y de cuáles sean los agentes coadyuvantes de granulaciones, materiales de carga y relleno, etc., que se utilicen. En el caso de los granulados dispersables en agua, el contenido de una sustancia activa está comprendido entre 1 y 95 % en peso, de modo preferido entre 10 y 80 % en peso.

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

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

Como participantes en las combinaciones para las sustancias activas conformes al invento en formulaciones de mezclas o en una mezcla en depósito se pueden emplear por ejemplo sustancias activas conocidas, tal como se describen p.ej. en Weed Research 26, 441-445 (1986) o en "The Pesticide Manual" [El manual de los plaguicidas], 11ª edición, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 1997 y la bibliografía allí citada. Como herbicidas conocidos, que se pueden combinar con los compuestos de la fórmula (I), se han de mencionar p.ej. las siguientes sustancias activas (observación: Los compuestos se designan o bien con el "nombre común" de acuerdo con la International Organization for Standardization (ISO) [Organización internacional para normalización] o con el nombre químico, eventualmente en común con un usual número de código):

acetocloro; acifluorfen; aclonifeno; AKH 7088, es decir ácido [[[1-[5-[2-cloro-4-(trifluorometil)-fenoxi]-2-nitro-fenil]-2-metoxi-etiliden]-amino]-oxi]-acético y su éster metílico; alacloro; aloxidim; ametrin; amidosulfurón; amitrol; AMS, es decir sulfamato de amonio; anilofos; asulam; atrazina; azimsulfurón (DPX-A8947); aziprotrin; barbán; BAS 516 H, es decir 5-fluoro-2-fenil-4H-3,1-benzoxazin-4-ona; benazolina; benfluralina; benfuresato; bensulfurón-metilo; bensulida; bentazona; benzofenap; benzofluoro; benzoíprop-etilo; benzotiazurón; bialafos; bifenox; bromacilo; bromobutida; bromofenoxim; bromoxinilo; bromurón; buminafos; busoxinona; butacloro; butamifos; butenaclo; butidazol; butralina; butilato; cafenstrol (CH-900); carbetamida; cafentrazona; CDAA, es decir 2-cloro-N,N-di-2-propenilacetamida; CDEC, es decir éster 2-cloro-alílico de ácido dietilditiocarbámico; clometoxifeno; clorambeno; clorazifop-butilo; clorobromurón; clorobufam; clorofenac; cloroflurecol-metilo; cloridazona; clorimurón etilo; cloronitrofen; clorotolurón; cloroxurón; cloroprofam; clorosulfurón; clortal-dimetilo; clorotiamida; cinmetilina; cinosulfurón; cletodim; clodinafop y sus derivados ésteres (p.ej. clodinafop-propargilo); clomazona, clomeprop; cloproxidim; clopiralid; cumilurón (JC 940); cianazina; cicloato; ciclosulfamurón (AC 104); cicloxidim; ciclurón; cihalofo y sus derivados ésteres (p.ej. el éster butílico, DEH-112); ciperquat; ciprazina; ciprazol; daimurón; 2,4-DB; dalapón; desmedifam; desmetrin; di-alato; dicamba; diclobenilo; dicloroprop; diclofo y sus ésteres tales como diclofo-metilo; dietatilo; difenoxurón; difenzoquat; diflufenican; dimefurón; dimetacloro; dimetametrin; dimetenamida (SAN-582H); dimetazona, clomazona; dimetipina; dimetrasulfurón, dinitramina; dinoseb; dinoterb; difenamida; diopetetrin; diquat; ditiopir; diurón; DNOC; eglinazina-etilo; EL 77, es decir 5-ciano-1-(1,1-dimetil-etil)-N-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; endotal; EPTC; esprocarb; etalfluralina; etametsulfurón-metilo; etidimurón; etiozina; etofumesato; F5231, es decir N-[2-cloro-4-fluoro-5-[4-(3-fluoro-propil)-4,5-dihidro-5-oxo-1H-tetrazol-1-il]-fenil]-etano-sulfonamida; etoxifeno y sus ésteres (p.ej. el éster etílico, HN-252); etobenzanid (HW 52); fenoprop; fenoxano, fenoxaprop y fenoxaprop-P así como sus ésteres, p.ej. fenoxaprop-P-etilo y fenoxaprop-etilo; fenoxidim; fenurón; flamprop-metilo; flazasulfurón; fluazifop y fluazifop-P y sus ésteres, p.ej. fluazifop-butilo y fluazifop-P-butilo; flucloralina; flucarbazona, flufenacet, flumetsulam; flumeturón; flumiclorac y sus ésteres (p.ej. el éster pentílico, S-23031); flumioxazina (S-482); flumipropin; flupoxam (KNW-

739); fluorodifeno; fluoroglicofeno-etilo; flupropacilo (UBIC-4243); fluridona; flurocloridona; fluroxipir; flurtamona; fomesafeno; foramsulfurón, fosamina; furiloxifeno; glufosinato; glifosato; halosafeno; halosulfurón y sus ésteres (p.ej. el éster metílico, NC-319); haloxifop y sus ésteres; haloxifop-P (= R-haloxifop) y sus ésteres; hexazinona; imazapir; imazametabenz-metilo; imazaquin y sales tales como la sal de amonio; ioxinilo; imazetametapir; imazetapir; imazosulfurón; yodosulfurón-metil-sodio; isocarbamida; isopropalina; isoproturón; isourón; isoxabeno; isoxapirifop; karbutilato; lactofeno; lenacilo; linurón; MCPA; MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidid; mesosulfurón; mesotriona; metamitrón; metazacloro; metam; metabenzotiazurón; metazol; metoxifenona; metildimrón; metabenzurón, metobenzurón; metobromurón; metolacloro; metosulam (XRD 511); metoxurón; metribuzina; metsulfurón-metilo; MH; molinato; monalida; monolinurón; monurón; monocarbamida dihidrógenosulfato; MT 128, es decir 6-cloro-N-(3-cloro-2-propenil)-5-metil-N-fenil-3-piridazinamina; MT 5950, es decir N-[3-cloro-4-(1-metil-etil)-fenil]-2-metil-pentanamida; naproanilida; napropamida; naptalam; NC 310, es decir 4-(2,4-dicloro-benzoil)-1-metil-5-benciloxi-pirazol; neburón; nicosulfurón; nipiraclofeno; nitalina; nitrofenó; nitrofluorofeno; norflurazona; orbencarb; oryzalina; oxadiargilo (RP-020630); oxadiazona; oxifluorofeno; paraquat; pebulato; pendimetalina; perfluidona; fenisofam; fenmedifam; picloram; pinoxadeno; piperofos; piributicarb; pirifenop-butilo; pretilacloro; primisulfurón-metilo; prociazina; prodiamina; profluralina; proglinazina-etilo; prometón; prometrin; propacloro; propanilo; propaquizafop y sus ésteres; propazina; profam; propisocloro; propoxicarbazona; propizamida; prosulfalina; prosulfocarb; prosulfurón (CGA-152005); prinacloro; pirazolinato; pirazona; pirasulfotol; pirazosulfurón-etilo; pirazoxifeno; piridato; piritiobac (KIH-2031); piroxofop y sus ésteres (p.ej. el éster propargílico); quinclorac; quinmerac; quinofof y sus derivados ésteres, quizalofop y quizalofop-P y sus derivados ésteres p.ej. quizalofop-etilo; quizalofop-P-tefurilo y -etilo; renridurón; rimsulfurón (DPX-E 9636); S 275, es decir 2-[4-cloro-2-fluoro-5-(2-propinilo)-fenil]-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol; secbumetona; setoxidim; sidurón; simazina; simetrin; SN 106279, es decir ácido 2-[[7-[2-cloro-4-(trifluoro-metil)-fenoxi]-2-naftalenil]-oxi]-propanoico y su éster metílico; sulcotriona; sulfentrazona (FMC-97285, F-6285); sulfazurón; sulfometurón-metilo; sulfosato (ICI-A0224); TCA; tebutam (GCP-5544); tebutiurón; tembotriona; terbacilo; terbucarb; terbucloro; terbumetona;

20

terbutilazina; terbutrin; TFH 450, es decir N,N-dietil-3-[(2-etil-6-metil-fenil)-sulfonil]-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamida; tenilcloro (NSK-850); tiazafurón; tiencarbazona; tiazopir (Mon-13200); tidiazimina (SN-24085); tiobencarb; tifensulfurón-metilo; tiocarbazilo; tralkoxidim; tri-alato; triasulfurón; triazofenamida; tribenurón-metilo; triclopir; tridifano; trietazina; trifluralina; triflusulfurón y sus ésteres (p.ej. el éster metílico, DPX-66037); trimeturón; tsitodef; vernolato; WL 110547, es decir 5-fenoxi-1-[3-(trifluorometil)-fenil]-1H-tetrazol; UBH-509; D-489; LS 82-556; KPP-300; NC-324; NC-330; KH-218; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-8910; V-53482; PP-600; MBH-001; KIH-9201; ET-751; KIH-6127 y KIH-2023.

Para la aplicación, las formulaciones presentes en una forma usual en el comercio se diluyen de una forma usual en el comercio, p.ej. mediante agua en los casos de polvos para proyectar, concentrados emulsionables, dispersiones y granulados dispersables en agua. Las formulaciones en forma de polvos finos, los granulados para el suelo o respectivamente para esparcir, así como las soluciones atomizables, usualmente ya no se diluyen con otras sustancias inertes antes de la aplicación.

Con las condiciones externas, tales como la temperatura, la humedad, el tipo del herbicida utilizado, etc., varía la necesaria cantidad a consumir de los compuestos de la fórmula (I). Ésta puede fluctuar dentro de amplios límites, p.ej. entre 0,001 y 1,0 o más kg/ha de la sustancia activa, preferiblemente, sin embargo, está situada entre 0,005 y 750 g/ha.

Los siguientes Ejemplos explican el invento:

A. Ejemplos químicos

Preparación de 1-etil-4-(3'-etilsulfonil-2'-metil-4'-trifluorometil)benzoil-5-hidroxipirazol

Etapas 1: Ácido 3-fluoro-2-metil-4-trifluorometilbenzoico

25,0 g (120,1 mmol) de ácido 3-fluoro-4-trifluorometilbenzoico se disolvieron en 250 ml de THF, y se añadieron gota a gota 100,9 ml (2,5 M en hexano, 252,3 mmol) de n-butil-litio a -40°C. La mezcla se agitó durante 3,5 h, a continuación se añadió gota a gota una solución de 51,2 g (360,4 mmol) de yodometano en 50 ml de THF seco. La mezcla se agitó durante 16 h, subiendo, después de una media hora, la temperatura lentamente hasta la temperatura ambiente (TA). Para el tratamiento se añadieron con precauciones 150 ml HCl 1 M. La mezcla se extrajo con dietil-éter, a continuación la fase orgánica se extrajo con NaOH 1 M. La fase acuosa se acidificó y después de esto se extrajo con dietil-éter. La fase orgánica se lavó con agua, se secó y se liberó del disolvente. El residuo se mezcló agitando con n-heptano, y el material sólido se separó mediante una filtración. Se aislaron 13,5 g del producto limpio y puro.

Etapas 2: Ácido 3-etiltio-2-metil-4-trifluorometilbenzoico

3,00 g (13,5 mmol) de ácido 3-fluoro-2-metil-4-trifluorometilbenzoico se dispusieron previamente en 50 ml de N,N-dimetilformamida. Se añadieron en porciones 1,68 g (pureza 60 % en peso, 41,9 mmol) de NaH. Hacia la terminación del desprendimiento de gases se añadieron gota a gota 1,77 g (pureza 95 % en peso, 27,0 mmol) de etanotiol. La mezcla se agitó durante 2 h a la TA y después de esto se calentó a 80°C durante 10 h. La mezcla de reacción se enfrió, para el tratamiento se vertió sobre una mezcla de hielo y agua y después de esto se acidificó con ácido clorhídrico concentrado. El producto precipitó y se separó mediante una filtración. Se aislaron 3,7 g de un producto limpio y puro.

Etapas 3: Síntesis de 1-etil-4-(3'-etiltio-2'-metil-4'-trifluorometil)benzoil-5-hidroxipirazol

300 mg (1,14 mmol) de ácido 3-etiltio-2-metil-4-trifluorometilbenzoico se dispusieron previamente en 20 ml de CH₂Cl₂ seco y se mezclaron con 288 mg (2,27 mmol) de dicloruro de ácido oxálico. La mezcla se calentó a reflujo durante

15 min., después de esto ya no se podía observar ningún desprendimiento de gases. El contenido se enfrió a la TA y se concentró por evaporación. El cloruro de ácido así obtenido se disolvió en 20 ml de CH_2Cl_2 seco y la solución se añadió a una mezcla de 140 mg (1,25 mmol) de 1-etil-5-hidroxipirazol y de cantidades catalíticas de 4-N,N-dimetilaminopiridina. Después de esto se añadieron gota a gota lentamente 230 mg (2,27 mmol) de trietilamina, y la mezcla de reacción se agitó durante 16 h a la TA. Para el tratamiento se añadieron 3 ml de HCl 1 M y después de la separación de las fases, la fase orgánica se liberó del disolvente. El enol-éster así obtenido se recogió en 20 ml de acetonitrilo, y se añadieron 230 mg (2,27 mmol) de trietilamina. A continuación se añadieron ocho gotas de la cianhidrina de acetona así como una pizca de espátula de KCN. La mezcla se agitó durante 16 h a la TA y luego se concentró por evaporación. El residuo se mezcló con 20 ml de CH_2Cl_2 y a continuación con 3 ml de HCl 1 M. Después de la separación de las fases, el disolvente se separó. El residuo se purificó por cromatografía, aislándose 182 mg de un producto limpio y puro.

Etapa 4: Síntesis de 1-etil-4-(3'-etilsulfonil-2'-metil-4'-trifluorometil)-benzoil-5-hidroxipirazol

182 mg (0,51 mmol) de 1-etil-4-(3'-etiltio-2'-metil-4'-trifluorometil)benzoil-5-hidroxipirazol se disolvieron en 20 ml de CH_2Cl_2 y a continuación se mezclaron con 376 mg (pureza 70 % en peso, 1,52 mmol) de ácido metacloroperbenzoico. Después de esto, la mezcla se agitó durante 16 h a la TA. Para el tratamiento se diluyó con CH_2Cl_2 y se lavó con una solución acuosa al 10 % de hidrógenosulfito de sodio. Se acidificó con HCl 1 M, a continuación, después de la separación de las fases y después de la detección analítica de la ausencia de peróxidos, la fase orgánica se secó y se liberó del disolvente. El residuo se purificó por cromatografía, aislándose 88,8 mg de un producto limpio y puro.

Preparación de 5-hidroxi-1,3-dimetil-4-(2'-metil-3'-metilsulfonil-4'-trifluorometil)-benzoilpirazol

Etapa 1: Síntesis de ácido 2-metil-3-metiltio-4-trifluorometilbenzoico

300 mg (1,35 mmol) de ácido 3-fluoro-2-metil-4-trifluorometilbenzoico se dispusieron previamente en 5 ml de N,N-dimetilformamida, y se añadieron 59 mg (pureza 60 % en peso, 1,49 mmol) de NaH. La mezcla se agitó durante 10 min.,

a continuación se añadieron 199 mg (pureza 95 % en peso, 2,70 mmol) de tiometilato de sodio. La mezcla se agitó durante 1,5 h a la TA y después de esto se calentó a 80°C durante 16 h. La mezcla de reacción se enfrió, para el tratamiento se vertió sobre agua, se extrajo con el éster etílico de ácido acético, y después de esto la fase acuosa se acidificó con HCl concentrado. La mezcla se extrajo dos veces con t-butil-metil-éter, se secó y se concentró por evaporación. Se aislaron 310 mg del producto.

Etapa 2: Síntesis de ácido 2-metil-3-metilsulfonil-4-trifluorometilbenzoico

1,50 g (5,99 mmol) de ácido 2-metil-3-metiltio-4-trifluorometilbenzoico se dispusieron previamente en 20 ml de ácido acético glacial. Se añadieron 59 mg (0,18 mmol) de wolframato(VI) de sodio dihidrato, después de esto la mezcla se calentó a 50 – 60°C. A esta temperatura se añadieron con precauciones gota a gota 2,45 ml (al 30 %, 23,98 mmol) de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno. La mezcla se agitó durante algunas horas, hasta que el análisis por HPLC (cromatografía de fase líquida de alto rendimiento) ya no indicase nada más de educto (producto de partida) ni nada más de sulfóxido. La mezcla de reacción se enfrió y para el tratamiento se vertió sobre agua. La mezcla se extrajo tres veces con el éster etílico de ácido acético, las fases orgánicas reunidas se lavaron con una solución acuosa saturada de hidrógenosulfito de sodio, y después de la detección analítica de la ausencia de peróxidos, la mezcla se acidificó con HCl 1 M. La fase orgánica se secó y se liberó de los disolventes. Se aislaron 1,67 g del producto limpio y puro.

Etapas 3: Síntesis de 5-hidroxi-1,3-dimetil-4-(2'-metil-3'-metilsulfonil-4'-trifluorometil)benzoilpirazol

200 mg (0,71 mmol) de ácido 2-metil-3-metilsulfonil-4-trifluorometilbenzoico se dispusieron previamente en común con 87 mg (0,78 mmol) de 5-hidroxi-1,3-dimetilpirazol así como con una cantidad catalítica de 4-N,N-dimetilaminopiridina en 20 ml de CH₂Cl₂ seco y se mezclaron con 163 mg (0,85 mmol) del hidrocloreuro de 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida. La mezcla se agitó durante 3 h a la TA y luego se mezcló 3 ml de HCl 1 M. Después de la separación de las fases, la fase acuosa se extrajo con CH₂Cl₂. Las fases orgánicas se secaron y se concentraron por evaporación. El residuo se recogió en 20 ml de acetonitrilo y en 143 mg (1,42 mmol) de trietilamina y se mezcló con ocho gotas de la cianhidrina de acetona así como con una pizca de espátula de KCN. La mezcla se agitó durante 16 h a la TA y se concentró por evaporación. El residuo se mezcló con 15 ml de CH₂Cl₂ y a continuación con 2 ml de HCl 1 M. Después de la separación de las fases, la fase acuosa se extrajo con CH₂Cl₂. Las fases orgánicas reunidas se secaron y se concentraron por evaporación. El residuo se purificó por cromatografía. Se aislaron 112,7 mg de un producto limpio y puro.

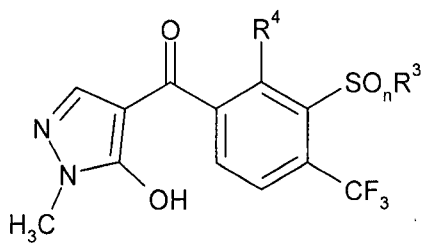
Los compuestos de los Ejemplos reseñados en las siguientes tablas se prepararon de una manera análoga a la de los métodos arriba mencionados o respectivamente son obtenibles de una manera análoga a la de los métodos arriba mencionados. Estos compuestos son especialmente preferidos.

Las abreviaturas utilizadas significan:

Bu = Butilo	Et = Etilo	Me = Metilo	Pr = Propilo
I = iso	s = secundario	t = terciario	Ph = Fenilo

45

Tabla A: Compuestos conformes al invento de la fórmula general (I), en que R¹ representa metilo, así como R² y Y significan en cada caso hidrógeno

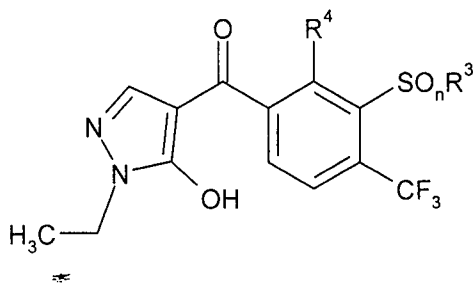


Nº	R ³	R ⁴	n	Datos físicos: ¹ H-RMN: δ [CDCl ₃]
1-1	Me	Me	0	7,68 (d, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,30 (s, 1H), 3,71 (s, 3H), 2,68 (s, 3H), 2,31 (s, 3H)
1-2	Et	Me	0	7,69 (d, 1H), 7,44 (d, 1H), 7,31 (s, 1H), 3,72 (s, 3H), 2,77 (q, 2H), 2,66 (s, 3H), 1,22 (t, 3H)
1-3	n-Pr	Me	0	
1-4	i-Pr	Me	0	
1-5	n-Bu	Me	0	
1-6	i-Bu	Me	0	
1-7	s-Bu	Me	0	
1-8	t-Bu	Me	0	
1-9	Me	Me	1	7,71 (d, 1H), 7,56 (d, 1H), 7,28 (s, 1H), 3,72 (s, 3H), 3,03 (s, 3H), 2,90 (s, 3H)
1-10	Et	Me	1	7,71 (d, 1H), 7,56 (d, 1H), 7,26 (s, 1H), 3,72 (s, 3H), 3,47 (dq, 1H), 2,96 (dq, 1H), 2,85 (s, 3H), 1,43 (t, 3H)
1-11	n-Pr	Me	1	
1-12	i-Pr	Me	1	
1-13	n-Bu	Me	1	
1-14	i-Bu	Me	1	
1-15	s-Bu	Me	* 1	
1-16	t-Bu	Me	1	
1-17	Me	Me	2	7,91 (d, 1H), 7,67 (d, 1H), 7,27 (s, 1H), 3,72 (s, 3H), 3,27 (s, 3H), 2,76 (s, 3H)
1-18	Et	Me	2	
1-19	n-Pr	Me	2	
1-20	i-Pr	Me	2	
1-21	n-Bu	Me	2	
1-22	i-Bu	Me	2	

Gf

Nº	R ³	R ⁴	n	Datos físicos: ¹ H-RMN: δ [CDCl ₃]
1-23	s-Bu	Me	2	
1-24	t-Bu	Me	2	
1-25	Me	Et	0	7,68 (d, 1H), 7,42 (d, 1H), 7,30 (s, 1H), 3,71 (s, 3H), 3,16 (q, 2H), 2,36 (s, 3H), 1,19 (t, 3H)
1-26	Et	Et	0	
1-27	n-Pr	Et	0	
1-28	i-Pr	Et	0	
1-29	n-Bu	Et	0	
1-30	i-Bu	Et	0	
1-31	s-Bu	Et	0	
1-32	t-Bu	Et	0	
1-33	Me	Et	1	
1-34	Et	Et	1	
1-35	n-Pr	Et	1	
1-36	i-Pr	Et	1	
1-37	n-Bu	Et	1	
1-38	i-Bu	Et	1	
1-39	s-Bu	Et	1	
1-40	t-Bu	Et	1	
1-41	Me	Et	2	
1-42	Et	Et	2	
1-43	n-Pr	Et	2	
1-44	i-Pr	Et	2	
1-45	n-Bu	Et	2	
1-46	i-Bu	Et	2	
1-47	s-Bu	Et	2	
1-48	t-Bu	Et	2	

Tabla B: Compuestos conformes al invento de la fórmula general (I), en que R¹ representa etilo, así como R² y Y significan en cada caso hidrógeno (I)



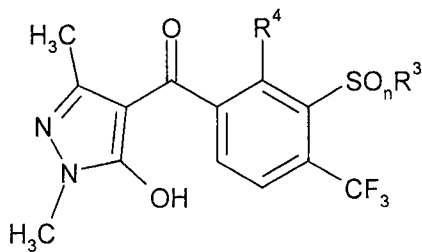
Nº	R ³	R ⁴	n	Datos físicos: ¹ H-RMN: δ [CDCl ₃]
2-1	Me	Me	0	7,69 (d, 1H), 7,47 (d, 1H), 7,31 (s, 1H), 4,08 (q, 2H), 2,69 (s, 3H), 2,31 (s, 3H), 1,46 (t, 3H)
2-2	Et	Me	0	7,68 (d, 1H), 7,46 (d, 1H), 7,31 (s, 1H), 4,07 (q, 2H), 2,76 (q, 2H), 2,66 (s, 3H), 1,45 (t, 3H), 1,22 (t, 3H)
2-3	n-Pr	Me	0	
2-4	i-Pr	Me	0	
2-5	n-Bu	Me	0	
2-6	i-Bu	Me	0	
2-7	s-Bu	Me	0	
2-8	t-Bu	Me	0	
2-9	Me	Me	1	7,71 (d, 1H), 7,57 (d, 1H), 7,29 (s, 1H), 4,09 (q, 2H), 3,03 (s, 3H), 2,90 (s, 3H), 1,46 (t, 3H)
2-10	Et	Me	1	7,72 (d, 1H), 7,57 (d, 1H), 7,27 (s, 1H), 4,08 (q, 2H), 3,47 (dq, 1H), 2,96 (dq, 1H), 2,87 (s, 3H), 1,49 – 1,41 (m, 6H)
2-11	n-Pr	Me	1	
2-12	i-Pr	Me	1	
2-13	n-Bu	Me	1	
2-14	i-Bu	Me	1	
2-15	s-Bu	Me	1	
2-16	t-Bu	Me	1	
2-17	Me	Me	2	7,91 (d, 1H), 7,67 (d, 1H), 7,28 (s, 1H), 4,08 (q, 2H), 3,27 (s, 3H), 2,78 (s, 3H), 1,46 (t, 3H)
2-18	Et	Me	2	7,91 (d, 1H), 7,65 (d, 1H), 7,27 (s, 1H), 4,10 (q, 2H), 3,36 (q, 2H), 2,77 (s, 3H), 1,51 – 1,42 (m, 6H)
2-19	n-Pr	Me	2	
2-20	i-Pr	Me	2	
2-21	n-Bu	Me	2	

98

Nº	R ³	R ⁴	n	Datos físicos: ¹ H-RMN: δ [CDCl ₃]
2-22	i-Bu	Me	2	
2-23	s-Bu	Me	2	
2-24	t-Bu	Me	2	
2-25	Me	Et	0	7,69 (d, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,30 (s, 1H), 4,08 (q, 2H), 3,16 (q, 2H), 2,36 (s, 3H), 1,46 (t, 3H), 1,20 (t, 3H)
2-26	Et	Et	0	
2-27	n-Pr	Et	0	
2-28	i-Pr	Et	0	
2-29	n-Bu	Et	0	
2-30	i-Bu	Et	0	
2-31	s-Bu	Et	0	
2-32	t-Bu	Et	0	
2-33	Me	Et	1	
2-34	Et	Et	1	
2-35	n-Pr	Et	1	
2-36	i-Pr	Et	1	
2-37	n-Bu	Et	1	
2-38	i-Bu	Et	1	
2-39	s-Bu	Et	1	
2-40	t-Bu	Et	1	
2-41	Me	Et	2	7,90 (d, 1H), 7,65 (d, 1H), 7,28 (s, 1H), 4,10 (q, 2H), 3,32 (q, 2H), 3,29 (s, 3H), 1,46 (t, 3H), 1,23 (t, 3H)
2-42	Et	Et	2	
2-43	n-Pr	Et	2	
2-44	i-Pr	Et	2	
2-45	n-Bu	Et	2	
2-46	i-Bu	Et	2	
2-47	s-Bu	Et	2	
2-48	t-Bu	Et	2	

99

Tabla C: Compuestos conformes al invento de la fórmula general (I), en que R¹ y R² significan en cada caso metilo, así como Y representa hidrógeno



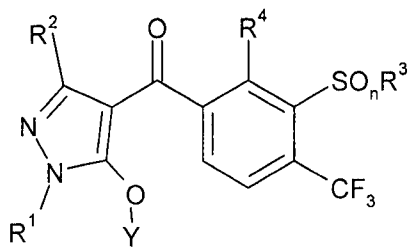
Nº	R ³	R ⁴	n	Datos físicos: ¹ H-RMN: δ [CDCl ₃]
3-1	Me	Me	0	7,69 (d, 1H), 7,29 (d, 1H), 3,62 (s, 3H), 2,60 (s, 3H), 2,29 (s, 3H), 1,62 (s, 3H)
3-2	Et	Me	0	7,72 (d, 1H), 7,30 (d, 1H), 3,66 (s, 3H), 2,78 (q, 2H), 2,59 (s, 3H), 1,66 (s, 3H), 1,26 (t, 3H)
3-3	n-Pr	Me	0	
3-4	i-Pr	Me	0	
3-5	n-Bu	Me	0	
3-6	i-Bu	Me	0	
3-7	s-Bu	Me	0	
3-8	t-Bu	Me	0	
3-9	Me	Me	1	7,72 (d, 1H), 7,42 (d, 1H), 3,66 (s, 3H), 3,01 (s, 3H), 2,82 (s, 3H), 1,69 (s, 3H)
3-10	Et	Me	1	7,72 (d, 1H), 7,42 (d, 1H), 3,65 (s, 3H), 3,44 (dq, 1H), 2,93 (dq, 1H), 2,78 (s, 3H), 1,67 (s, 3H), 1,42 (t, 3H)
3-11	n-Pr	Me	1	
3-12	i-Pr	Me	1	
3-13	n-Bu	Me	1	
3-14	i-Bu	Me	1	
3-15	s-Bu	Me	1	
3-16	t-Bu	Me	1	
3-17	Me	Me	2	7,91 (d, 1H), 7,53 (d, 1H), 3,65 (s, 3H), 3,23 (s, 3H), 2,71 (s, 3H), 1,68 (s, 3H)
3-18	Et	Me	2	
3-19	n-Pr	Me	2	
3-20	i-Pr	Me	2	
3-21	n-Bu	Me	2	
3-22	i-Bu	Me	2	

100

Nº	R ³	R ⁴	n	Datos físicos: ¹ H-RMN: δ [CDCl ₃]
3-23	s-Bu	Me	2	
3-24	t-Bu	Me	2	
3-25	Me	Et	0	7,70 (d, 1H), 7,28 (d, 1H), 3,63 (s, 3H), 3,42 (q, 2H), 2,32 (s, 3H), 1,63 (s, 3H), 1,18 (t, 3H)
3-26	Et	Et	0	
3-27	n-Pr	Et	0	
3-28	i-Pr	Et	0	
3-29	n-Bu	Et	0	
3-30	i-Bu	Et	0	
3-31	s-Bu	Et	0	
3-32	t-Bu	Et	0	
3-33	Me	Et	1	
3-34	Et	Et	1	
3-35	n-Pr	Et	1	
3-36	i-Pr	Et	1	
3-37	n-Bu	Et	1	
3-38	i-Bu	Et	1	
3-39	s-Bu	Et	1	
3-40	t-Bu	Et	1	
3-41	Me	Et	2	
3-42	Et	Et	2	
3-43	n-Pr	Et	2	
3-44	i-Pr	Et	2	
3-45	n-Bu	Et	2	
3-46	i-Bu	Et	2	
3-47	s-Bu	Et	2	
3-48	t-Bu	Et	2	

pl

Tabla D: Compuestos conformes al invento de la fórmula general (I)



Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	Y	Datos físicos: ¹ H-RMN: δ [CDCl ₃]
4-1	Me	H	Me	Me	0	- SO ₂ -n-Pr	
4-2	Me	H	Et	Me	0	- SO ₂ -n-Pr	
4-3	Me	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -n-Pr	
4-4	Me	H	Me	Me	1	- SO ₂ -n-Pr	7,68 (d, 1H), 7,49 (d, 1H), 7,41 (s, 1H), 3,90 (s, 3H), 3,71 (m, 2H), 3,00 (s, 3H), 2,83 (s, 3H), 2,12 (m, 2H), 1,18 (t, 3H)
4-5	Me	H	Et	Me	1	- SO ₂ -n-Pr	
4-6	Me	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -n-Pr	
4-7	Me	H	Me	Me	2	- SO ₂ -n-Pr	7,90 (d, 1H), 7,62 (d, 1H), 7,43 (s, 1H), 3,91 (s, 3H), 3,67 (m, 2H), 3,26 (s, 3H), 2,71 (s, 3H), 2,11 (m, 2H), 1,18 (t, 3H)
4-8	Me	H	Et	Me	2	- SO ₂ -n-Pr	
4-9	Me	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -n-Pr	
4-10	Me	H	Me	Me	0	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-11	Me	H	Et	Me	0	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-12	Me	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-13	Me	H	Me	Me	1	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	7,68 (d, 1H), 7,48 (d, 1H), 7,41 (s, 1H), 4,04 (m, 4H), 3,91 (s, 3H), 3,46 (s, 3H) 3,01 (s, 3H), 2,83 (s, 3H)
4-14	Me	H	Et	Me	1	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-15	Me	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	

102

Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	Y	Datos físicos: ¹ H-RMN: δ [CDCl ₃]
4-16	Me	H	Me	Me	2	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	7,89 (d, 1H), 7,61 (d, 1H), 7,41 (s, 1H), 4,02 (m, 4H), 3,91 (s, 3H), 3,45 (s, 3H) 3,25 (s, 3H), 2,71 (s, 3H)
4-17	Me	H	Et	Me	2	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-18	Me	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-19	Me	H	Me	Me	0	- SO ₂ -Ph	
4-20	Me	H	Et	Me	0	- SO ₂ -Ph	
4-21	Me	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -Ph	
4-22	Me	H	Me	Me	1	- SO ₂ -Ph	7,98 (d, 2H), 7,77 (tt, 1H), 7,62 (m, 3H), 7,52 (s, 1H), 7,37 (d, 1H), 3,78 (s, 3H), 2,98 (s, 3H), 2,77 (s, 3H)
4-23	Me	H	Et	Me	1	- SO ₂ -Ph	
4-24	Me	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -Ph	
4-25	Me	H	Me	Me	2	- SO ₂ -Ph	7,95 (d, 2H), 7,83 – 7,74 (m, 2H), 7,62 (m, 2H), 7,57 (s, 1H), 7,48 (d, 1H), 3,76 (s, 3H), 3,23 (s, 3H), 2,66 (s, 3H)
4-26	Me	H	Et	Me	2	- SO ₂ -Ph	
4-27	Me	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -Ph	
4-28	Me	H	Me	Me	0	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-29	Me	H	Et	Me	0	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-30	Me	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-31	Me	H	Me	Me	1	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	7,83 (d, 2H), 7,61 (d, 1H), 7,54 (s, 1H), 7,42 – 7,36 (m, 3H), 3,74 (s, 3H), 2,98 (s, 3H), 2,78 (s, 3H), 2,47 (s, 3H)
4-32	Me	H	Et	Me	1	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-33	Me	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-34	Me	H	Me	Me	2	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	7,80 (m, 3H), 7,61 (s, 1H), 7,49 (m, 1H), 7,41 (d, 2H), 3,73 (s, 3H), 3,22 (s, 3H), 2,67 (s, 3H), 2,47 (s, 3H)

03

Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	Y	Datos físicos: ¹ H-RMN: δ [CDCl ₃]
4-35	Me	H	Et	Me	2	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-36	Me	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-37	Me	H	Me	Me	0	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-38	Me	H	Et	Me	0	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-39	Me	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-40	Me	H	Me	Me	1	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	7,86 (m, 2H), 7,62 (d, 1H), 7,53 (s, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,22 (dd, 1H), 3,79 (s, 3H), 2,98 (s, 3H), 2,78 (s, 3H)
4-41	Me	H	Et	Me	1	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-42	Me	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-43	Me	H	Me	Me	2	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	7,88 (d, 1H), 7,86 – 7,82 (m, 2H), 7,58 (s, 1H), 7,52 (m, 1H), 7,22 (m, 1H), 3,77 (s, 3H), 3,22 (s, 3H), 2,67 (s, 3H)
4-44	Me	H	Et	Me	2	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-45	Me	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-46	Me	H	Me	Me	0	- CO-Ph	
4-47	Me	H	Et	Me	0	- CO-Ph	
4-48	Me	H	n-Pr	Me	0	- CO-Ph	
4-49	Me	H	Me	Me	1	- CO-Ph	7,93 – 7,87 (m, 3H), 7,68 (t, 1H), 7,52 – 7,36 (m, 4H), 3,73 (s, 3H), 2,87 (s, 3H), 2,81 (s, 3H)
4-50	Me	H	Et	Me	1	- CO-Ph	
4-51	Me	H	n-Pr	Me	1	- CO-Ph	
4-52	Me	H	Me	Me	2	- CO-Ph	7,93 (s, 1H), 7,85 (d, 2H), 7,68 (tt, 1H), 7,62 (d, 1H), 7,52 – 7,46 (m, 3H), 3,74 (s, 3H), 3,10 (s, 3H), 2,68 (s, 3H)
4-53	Me	H	Et	Me	2	- CO-Ph	
4-54	Me	H	n-Pr	Me	2	- CO-Ph	
4-55	Me	H	Me	Me	0	- CO-SEt	
4-56	Me	H	Et	Me	0	- CO-SEt	

109

Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	Y	Datos físicos: ¹ H-RMN: δ [CDCl ₃]
4-57	Me	H	n-Pr	Me	0	- CO-SEt	
4-58	Me	H	Me	Me	1	- CO-SEt	7,72 (s, 1H), 7,67 (d, 1H), 7,42 (d, 1H), 3,72 (s, 3H), 2,99 (s, 3H), 2,92 (q, 2H), 2,81 (s, 3H), 1,32 (t, 3H)
4-59	Me	H	Et	Me	1	- CO-SEt	
4-60	Me	H	n-Pr	Me	1	- CO-SEt	
4-61	Me	H	Me	Me	2	- CO-SEt	7,87 (d, 1H), 7,78 (s, 1H), 7,53 (d, 1H), 3,72 (s, 3H), 3,22 (s, 3H), 2,89 (q, 2H), 2,68 (s, 3H), 1,32 (t, 3H)
4-62	Me	H	Et	Me	2	- CO-SEt	
4-63	Me	H	n-Pr	Me	2	- CO-SEt	
4-64	Me	H	Me	Me	0	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-65	Me	H	Et	Me	0	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-66	Me	H	n-Pr	Me	0	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-67	Me	H	Me	Me	1	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	7,82 (d, 2H), 7,62 (d, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,29 (d, 2H), 7,13 (s, 1H), 6,22 (d, 1H), 6,12 (d, 1H), 3,89 (s, 3H), 2,96 (s, 3H), 2,72 (s, 3H), 2,41 (s, 3H)
4-68	Me	H	Et	Me	1	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-69	Me	H	n-Pr	Me	1	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-70	Me	H	Me	Me	2	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	7,82 (m, 3H), 7,52 (d, 1H), 7,30 (d, 2H), 7,12 (s, 1H), 6,16 (s, 2H), 3,90 (s, 3H), 3,21 (s, 3H), 2,58 (s, 3H), 2,42 (s, 3H)
4-71	Me	H	Et	Me	2	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-72	Me	H	n-Pr	Me	2	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-73	Et	H	Me	Me	0	- SO ₂ -n-Pr	
4-74	Et	H	Et	Me	0	- SO ₂ -n-Pr	
4-75	Et	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -n-Pr	
4-76	Et	H	Me	Me	1	- SO ₂ -n-Pr	
4-77	Et	H	Et	Me	1	- SO ₂ -n-Pr	

125

Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	Y	Datos físicos: ¹ H-RMN: δ [CDCl ₃]
4-78	Et	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -n-Pr	
4-79	Et	H	Me	Me	2	- SO ₂ -n-Pr	
4-80	Et	H	Et	Me	2	- SO ₂ -n-Pr	
4-81	Et	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -n-Pr	
4-82	Et	H	Me	Me	0	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-83	Et	H	Et	Me	0	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-84	Et	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-85	Et	H	Me	Me	1	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-86	Et	H	Et	Me	1	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-87	Et	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-88	Et	H	Me	Me	2	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-89	Et	H	Et	Me	2	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-90	Et	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-91	Et	H	Me	Me	0	- SO ₂ -Ph	
4-92	Et	H	Et	Me	0	- SO ₂ -Ph	
4-93	Et	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -Ph	
4-94	Et	H	Me	Me	1	- SO ₂ -Ph	
4-95	Et	H	Et	Me	1	- SO ₂ -Ph	
4-96	Et	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -Ph	
4-97	Et	H	Me	Me	2	- SO ₂ -Ph	
4-98	Et	H	Et	Me	2	- SO ₂ -Ph	
4-99	Et	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -Ph	
4-100	Et	H	Me	Me	0	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-101	Et	H	Et	Me	0	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-102	Et	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-103	Et	H	Me	Me	1	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-104	Et	H	Et	Me	1	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-105	Et	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-106	Et	H	Me	Me	2	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-107	Et	H	Et	Me	2	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-108	Et	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-109	Et	H	Me	Me	0	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-110	Et	H	Et	Me	0	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-111	Et	H	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-112	Et	H	Me	Me	1	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	

106

Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	Y	Datos físicos: ¹ H-RMN: δ [CDCl ₃]
4-113	Et	H	Et	Me	1	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-114	Et	H	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-115	Et	H	Me	Me	2	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-116	Et	H	Et	Me	2	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-117	Et	H	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-118	Et	H	Me	Me	0	- CO-Ph	
4-119	Et	H	Et	Me	0	- CO-Ph	
4-120	Et	H	n-Pr	Me	0	- CO-Ph	
4-121	Et	H	Me	Me	1	- CO-Ph	
4-122	Et	H	Et	Me	1	- CO-Ph	
4-123	Et	H	n-Pr	Me	1	- CO-Ph	
4-124	Et	H	Me	Me	2	- CO-Ph	
4-125	Et	H	Et	Me	2	- CO-Ph	
4-126	Et	H	n-Pr	Me	2	- CO-Ph	
4-127	Et	H	Me	Me	0	- CO-SEt	
4-128	Et	H	Et	Me	0	- CO-SEt	
4-129	Et	H	n-Pr	Me	0	- CO-SEt	
4-130	Et	H	Me	Me	1	- CO-SEt	
4-131	Et	H	Et	Me	1	- CO-SEt	
4-132	Et	H	n-Pr	Me	1	- CO-SEt	
4-133	Et	H	Me	Me	2	- CO-SEt	
4-134	Et	H	Et	Me	2	- CO-SEt	
4-135	Et	H	n-Pr	Me	2	- CO-SEt	
4-136	Et	H	Me	Me	0	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-137	Et	H	Et	Me	0	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-138	Et	H	n-Pr	Me	0	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-139	Et	H	Me	Me	1	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-140	Et	H	Et	Me	1	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-141	Et	H	n-Pr	Me	1	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-142	Et	H	Me	Me	2	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-143	Et	H	Et	Me	2	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-144	Et	H	n-Pr	Me	2	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-145	Me	Me	Me	Me	0	- SO ₂ -n-Pr	
4-146	Me	Me	Et	Me	0	- SO ₂ -n-Pr	
4-147	Me	Me	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -n-Pr	

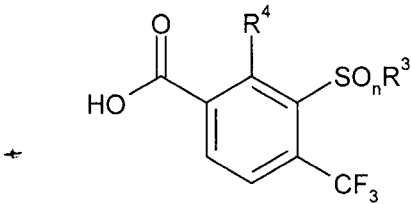
(57)

Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	Y	Datos físicos: ¹ H-RMN: δ [CDCl ₃]
4-148	Me	Me	Me	Me	1	- SO ₂ -n-Pr	
4-149	Me	Me	Et	Me	1	- SO ₂ -n-Pr	
4-150	Me	Me	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -n-Pr	
4-151	Me	Me	Me	Me	2	- SO ₂ -n-Pr	
4-152	Me	Me	Et	Me	2	- SO ₂ -n-Pr	
4-153	Me	Me	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -n-Pr	
4-154	Me	Me	Me	Me	0	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-155	Me	Me	Et	Me	0	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-156	Me	Me	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-157	Me	Me	Me	Me	1	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-158	Me	Me	Et	Me	1	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-159	Me	Me	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-160	Me	Me	Me	Me	2	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-161	Me	Me	Et	Me	2	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-162	Me	Me	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -(CH ₂) ₂ OMe	
4-163	Me	Me	Me	Me	0	- SO ₂ -Ph	
4-164	Me	Me	Et	Me	0	- SO ₂ -Ph	
4-165	Me	Me	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -Ph	
4-166	Me	Me	Me	Me	1	- SO ₂ -Ph	
4-167	Me	Me	Et	Me	1	- SO ₂ -Ph	
4-168	Me	Me	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -Ph	
4-169	Me	Me	Me	Me	2	- SO ₂ -Ph	
4-170	Me	Me	Et	Me	2	- SO ₂ -Ph	
4-171	Me	Me	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -Ph	
4-172	Me	Me	Me	Me	0	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-173	Me	Me	Et	Me	0	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-174	Me	Me	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-175	Me	Me	Me	Me	1	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-176	Me	Me	Et	Me	1	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-177	Me	Me	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-178	Me	Me	Me	Me	2	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-179	Me	Me	Et	Me	2	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-180	Me	Me	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -(4-Me-Ph)	
4-181	Me	Me	Me	Me	0	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-182	Me	Me	Et	Me	0	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	

108

Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	Y	Datos físicos: ¹ H-RMN: δ [CDCl ₃]
4-183	Me	Me	n-Pr	Me	0	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-184	Me	Me	Me	Me	1	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-185	Me	Me	Et	Me	1	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-186	Me	Me	n-Pr	Me	1	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-187	Me	Me	Me	Me	2	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-188	Me	Me	Et	Me	2	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-189	Me	Me	n-Pr	Me	2	- SO ₂ -(tien-2-ilo)	
4-190	Me	Me	Me	Me	0	- CO-Ph	
4-191	Me	Me	Et	Me	0	- CO-Ph	
4-192	Me	Me	n-Pr	Me	0	- CO-Ph	
4-193	Me	Me	Me	Me	1	- CO-Ph	
4-194	Me	Me	Et	Me	1	- CO-Ph	
4-195	Me	Me	n-Pr	Me	1	- CO-Ph	
4-196	Me	Me	Me	Me	2	- CO-Ph	
4-197	Me	Me	Et	Me	2	- CO-Ph	
4-198	Me	Me	n-Pr	Me	2	- CO-Ph	
4-199	Me	Me	Me	Me	0	- CO-SEt	
4-200	Me	Me	Et	Me	0	- CO-SEt	
4-201	Me	Me	n-Pr	Me	0	- CO-SEt	
4-202	Me	Me	Me	Me	1	- CO-SEt	
4-203	Me	Me	Et	Me	1	- CO-SEt	
4-204	Me	Me	n-Pr	Me	1	- CO-SEt	
4-205	Me	Me	Me	Me	2	- CO-SEt	
4-206	Me	Me	Et	Me	2	- CO-SEt	
4-207	Me	Me	n-Pr	Me	2	- CO-SEt	
4-208	Me	Me	Me	Me	0	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-209	Me	Me	Et	Me	0	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-210	Me	Me	n-Pr	Me	0	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-211	Me	Me	Me	Me	1	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-212	Me	Me	Et	Me	1	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-213	Me	Me	n-Pr	Me	1	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-214	Me	Me	Me	Me	2	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-215	Me	Me	Et	Me	2	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	
4-216	Me	Me	n-Pr	Me	2	- CH ₂ -CO-(4-Me-Ph)	

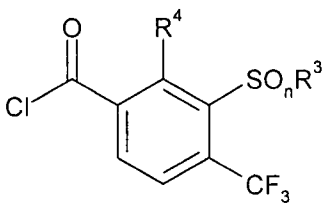
Tabla E: Compuestos conformes al invento de la fórmula general (IIIb)



Nº	R ³	R ⁴	N	Datos físicos: ¹ H-RMN: δ [CDCl ₃]
5-1	Me	Me	0	7,98 (d, 1H), 7,66 (d, 1H), 2,92 (s, 3H), 2,28 (s, 3H)
5-2	Et	Me	0	7,98 (d, 1H), 7,67 (d, 1H), 2,91 (s, 3H), 2,75 (q, 2H), 1,22 (t, 3H)
5-3	n-Pr	Me	0	
5-4	i-Pr	Me	0	
5-5	n-Bu	Me	0	
5-6	i-Bu	Me	0	
5-7	s-Bu	Me	0	
5-8	t-Bu	Me	0	
5-9	Me	Me	1	(DMSO-d ₆): 7,92 (d, 1H), 7,81 (d, 1H), 3,04 (s, 3H), 2,91 (s, 3H)
5-10	Et	Me	1	(DMSO-d ₆): 7,92 (d, 1H), 7,82 (d, 1H), 3,46 (dq, 1H), 3,02 (dq, 1H), 2,88 (s, 3H), 1,27 (t, 3H)
5-11	n-Pr	Me	1	
5-12	i-Pr	Me	1	
5-13	n-Bu	Me	1	
5-14	i-Bu	Me	1	
5-15	s-Bu	Me	1	
5-16	t-Bu	Me	1	
5-17	Me	Me	2	8,11 (d, 1H), 7,87 (d, 1H), 3,30 (s, 3H), 2,96 (s, 3H)
5-18	Et	Me	2	
5-19	n-Pr	Me	2	
5-20	i-Pr	Me	2	
5-21	n-Bu	Me	2	
5-22	i-Bu	Me	2	
5-23	s-Bu	Me	2	
5-24	t-Bu	Me	2	
5-25	Me	Et	0	
5-26	Et	Et	0	

Nº	R ³	R ⁴	N	Datos físicos: ¹ H-RMN: δ [CDCl ₃]
5-27	n-Pr	Et	0	
5-28	i-Pr	Et	0	
5-29	n-Bu	Et	0	
5-30	i-Bu	Et	0	
5-31	s-Bu	Et	0	
5-32	t-Bu	Et	0	
5-33	Me	Et	1	
5-34	Et	Et	1	
5-35	n-Pr	Et	1	
5-36	i-Pr	Et	1	
5-37	n-Bu	Et	1	
5-38	i-Bu	Et	1	
5-39	s-Bu	Et	1	
5-40	t-Bu	Et	1	
5-41	Me	Et	2	8,07 (d, 1H), 7,87 (d, 1H), 3,50 (q, 2H), 3,29 (s, 3H), 1,36 (t, 3H)
5-42	Et	Et	2	
5-43	n-Pr	Et	2	
5-44	i-Pr	Et	2	
5-45	n-Bu	Et	2	
5-46	i-Bu	Et	2	
5-47	s-Bu	Et	2	
5-48	t-Bu	Et	2	

Tabla F: Compuestos conformes al invento de la fórmula general (III)



Nº	R ³	R ⁴	N	Datos físicos: ¹ H-RMN: δ [CDCl ₃]
6-1	Me	Me	0	
6-2	Et	Me	0	

(11)

Nº	R ³	R ⁴	N	Datos físicos: ¹ H-RMN: δ [CDCl ₃]
6-3	n-Pr	Me	0	
6-4	i-Pr	Me	0	
6-5	n-Bu	Me	0	
6-6	i-Bu	Me	0	
6-7	s-Bu	Me	0	
6-8	t-Bu	Me	0	
6-9	Me	Me	1	
6-10	Et	Me	1	
6-11	n-Pr	Me	1	
6-12	i-Pr	Me	1	
6-13	n-Bu	Me	1	
6-14	i-Bu	Me	1	
6-15	s-Bu	Me	1	
6-16	t-Bu	Me	1	
6-17	Me	Me	2	
6-18	Et	Me	2	
6-19	n-Pr	Me	2	
6-20	i-Pr	Me	2	
6-21	n-Bu	Me	2	
6-22	i-Bu	Me	2	
6-23	s-Bu	Me	2	
6-24	t-Bu	Me	2	
6-25	Me	Et	0	
6-26	Et	Et	0	
6-27	n-Pr	Et	0	
6-28	i-Pr	Et	0	
6-29	n-Bu	Et	0	
6-30	i-Bu	Et	0	
6-31	s-Bu	Et	0	
6-32	t-Bu	Et	0	
6-33	Me	Et	1	
6-34	Et	Et	1	
6-35	n-Pr	Et	1	
6-36	i-Pr	Et	1	
6-37	n-Bu	Et	1	

Nº	R ³	R ⁴	N	Datos físicos: ¹ H-RMN: δ [CDCl ₃]
6-38	i-Bu	Et	1	
6-39	s-Bu	Et	1	
6-40	t-Bu	Et	1	
6-41	Me	Et	2	
6-42	Et	Et	2	
6-43	n-Pr	Et	2	
6-44	i-Pr	Et	2	
6-45	n-Bu	Et	2	
6-46	i-Bu	Et	2	
6-47	s-Bu	Et	2	
6-48	t-Bu	Et	2	

B. Ejemplos de formulación

1. Agente para espolvorear

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

2. Polvo dispersable*

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

3. Concentrado para dispersión

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

4. Concentrado emulsionable

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

5. Granulado dispersable en agua

Se obtiene un granulado dispersable en agua, mezclando

75 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I),

10 " " " de una sal de calcio de ácido lignina-sulfónico,

5 " " " de lauril-sulfato de sodio,

3 " " " de un poli(alcohol vinílico) y

7 " " " de caolín,

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

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

25 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I),

5 " " " de una sal de sodio de ácido 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfónico,

2 " " " de una sal de sodio de ácido oleoil-metil-táurico,

1 " " " de un poli-(alcohol vinílico),

17 " " " de carbonato de calcio, y

50 " " " de agua,

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

C. Ejemplos biológicos

1. Efecto herbicida contra plantas dañinas antes del brote

Semillas o respectivamente trozos de rizomas de plantas dañinas mono- y dicotiledóneas se extienden en macetas con un diámetro de 9 a 13 cm en tierra legamosa arenosa y se cubren con tierra. Los herbicidas, formulados como

concentrados emulsionables o agentes para espolvorear, se aplican en forma de dispersiones o suspensiones o respectivamente emulsiones acuosas con una cantidad consumida de agua que, convertida por cálculo, es de 300 a 800 l/ha, en diferentes dosificaciones sobre la superficie de la tierra cubriente. A continuación las macetas se mantienen en condiciones óptimas para la cultivación ulterior de las plantas en el invernadero. La valoración óptica de los daños para las plantas dañinas se efectúa a las 3-4 semanas después del tratamiento. Como lo muestran los resultados de estas tablas comparativas, los compuestos conformes al invento seleccionados presentan en este caso una actividad herbicida contra un amplio espectro de plantas dañinas mono- y dicotiledóneas económicamente importantes, que es mejor que la divulgada en el estado de la técnica.

2. Efecto herbicida contra plantas dañinas después del brote

Semillas de plantas dañinas mono- y dicotiledóneas se extienden en macetas de cartón en tierra legamosa arenosa, se cubren con tierra, y se cultivan en el invernadero en buenas condiciones de crecimiento. A las dos a tres semanas después de la siembra, las plantas sometidas a ensayo se tratan en el estadio de tres hojas. Los compuestos conformes al invento, formulados como polvos para proyectar o respectivamente como concentrados para emulsiones, se atomizan con una cantidad consumida de agua que, convertida por cálculo, es de 600 a 800 l/ha en una dosificación indicada en las Tablas 1 a 5, sobre la superficie de las partes verdes de las plantas. Después de un período de tiempo de permanencia de 3 a 4 semanas de las plantas sometidas a ensayo en el invernadero en condiciones óptimas de crecimiento, se valora el efecto de los compuestos conformes al invento en comparación con el de compuestos, que se divulgan en el estado de la técnica. Como lo muestran los resultados de estas tablas comparativas, los compuestos conformes al invento seleccionados presentan una actividad herbicida contra un amplio espectro de plantas dañinas mono- y dicotiledóneas económicamente importantes, que es mejor que la divulgada en el estado de la técnica.

Las abreviaturas utilizadas en las siguientes tablas comparativas, significan:

ABUTH	Abutilon theophrasti	AMARE	Amaranthus retroflexus
AVEFA	Avena fatua	DIGSA	Digitaria sanguinalis

115

ECHCG	Echinochloa crus galli	GALAP	Galium aparine
LOLMU	Lolium multiflorum	MATIN	Matricaria inodora
POLCO	Polygonum convolvulus	SETVI	Setaria viridis
STEME	Stellaria media	VERPE	Veronica persica
VIOTR	Viola tricolor*	XANST	Xanthium strumarium
StdT	Estado de la técnica		

Tabla comparativa 1: Antes del brote

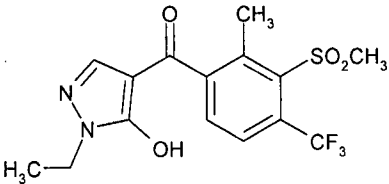
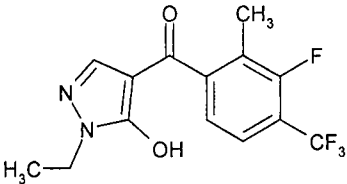
Compuesto N°	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto contra plantas dañinas		
		ECHCG	LOLMU	ABUTH
 Compuesto conforme al invento	80	100%	70%	100%
 Compuesto conocido del estado de la técnica	80	30%	0%	0%

Tabla comparativa 2: Antes del brote

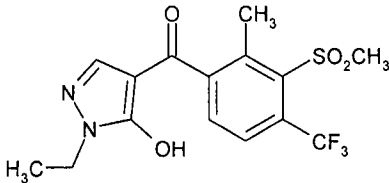
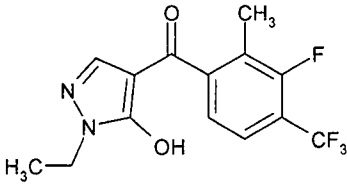
Compuesto N°	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto contra plantas dañinas		
		AMARE	STEME	VERPE
 Compuesto conforme al invento	80	90%	90%	90%
 Compuesto conocido del estado de la técnica	80	0%	40%	0%

Tabla comparativa 3: Después del brote

117

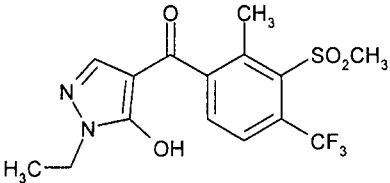
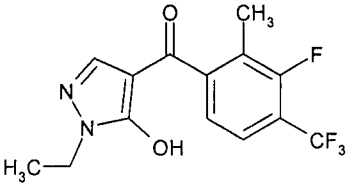
Compuesto N°	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto contra plantas dañinas		
		ECHCG	LOLMU	SETVI
 Compuesto conforme al invento	80	90%	60%	100%
 Compuesto conocido del estado de la técnica	80	0%	0%	0%

Tabla comparativa 4: Después del brote

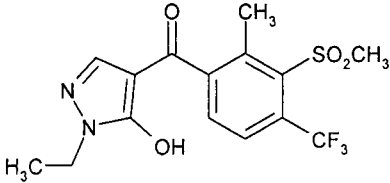
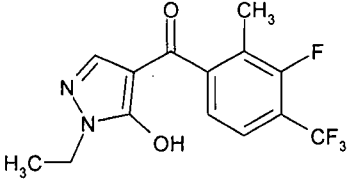
Compuesto N°	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto contra plantas dañinas		
		ABUTH	AMARE	MATIN
 Compuesto conforme al invento	80	90%	100%	90%
 Compuesto conocido del estado de la técnica	80	80%	0%	0%

Tabla comparativa 5: Después del brote

Compuesto N°	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto contra plantas dañinas			
		POLCO	STEME	VERPE	VIOTR
<chem>CC1=CN(C(=O)c2cc(C)c(S(=O)(=O)C)c(C(F)(F)F)c2)c(O)N1</chem> Compuesto conforme al invento	80	100%	90%	90%	80%
<chem>CC1=CN(C(=O)c2cc(C)c(F)c(C(F)(F)F)c2)c(O)N1</chem> Compuesto conocido del estado de la técnica	80	60%	0%	0%	0%

Tabla comparativa 6: Antes del brote

Compuesto N°	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto contra plantas dañinas			
		AVESA	LOLMU	SETVI	AMARE
<chem>CC1=CN(C(=O)c2cc(C)c(S(=O)(=O)C)c(C(F)(F)F)c2)c(O)N1</chem> Compuesto conforme al invento	320	90%	90%	100%	100%
<chem>CC1=CN(C(=O)c2cc(C)c(Cl)c(C(F)(F)F)c2)c(O)N1</chem> Compuesto conocido del estado de la técnica	320	20%	20%	20%	50%

Tabla comparativa 7: Después del brote

Compuesto N°	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto contra plantas dañinas			
		AVESA	ECHCG	LOLMU	SETVI
<chem>Cc1cc(C(F)(F)F)c(S(=O)(=O)C)c(C(=O)c2c(O)c(CN(C)C)cn2)c1</chem> Compuesto conforme al invento	80	70%	90%	80%	90%
<chem>Cc1cc(C(F)(F)F)c(Cl)c(C(=O)c2c(O)c(CN(C)C)cn2)c1</chem> Compuesto conocido del estado de la técnica	320	20%	0%	20%	30%

Tabla comparativa 8: Antes del brote

Compuesto N°	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto contra plantas dañinas		
		LOLMU	GALAP	POLCO
<chem>CCN1C=C(C(=O)c2cc(C(F)(F)F)c(S(=O)(=O)C)c2)c(O)N1</chem> Compuesto conforme al invento	80	70%	80%	50%
<chem>CCN1C=C(C(=O)c2cc(S(=O)(=O)C)c(S(=O)(=O)C)c2)c(O)N1</chem> Compuesto conocido del estado de la técnica	80	0%	60%	30%

Tabla comparativa 9: Antes del brote

Compuesto N°	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto contra plantas dañinas
--------------	--------------------------------	-------------------------------

		VERPE	VIOTR	XANST
<chem>CCn1c(O)c(C(=O)c2cc(C)c(S(=O)(=O)C)c(C(F)(F)F)c2)c1</chem> Compuesto conforme al invento	80	90%	90%	100%
<chem>CCn1c(O)c(C(=O)c2cc(C)c(S(=O)(=O)C)c(S(=O)(=O)C)c2)c1</chem> Compuesto conocido del estado de la técnica	80	80%	20%	40%

Tabla comparativa 10: Después del brote

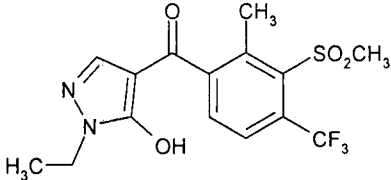
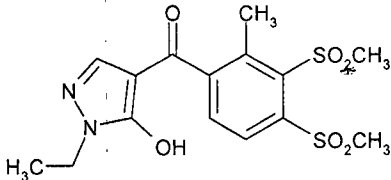
	Compuesto N°	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto contra plantas dañinas			
			DIGSA	ECHCG	LOLMU	SETVI
 Compuesto conforme al invento	80	100%	90%	60%	100%	
 Compuesto conocido del estado de la técnica	80	80%	80%	20%	80%	

Tabla comparativa 11: Después del brote

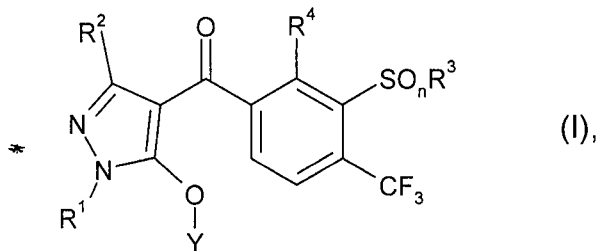
	Compuesto N°	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto contra plantas dañinas			
			MATIN	VERPE	VIOTR	XANST

721

<chem>CCN1C=C(C(=O)c2cc(C)c(S(=O)(=O)C)c(C(F)(F)F)c2)C(O)N1</chem> Compuesto conforme al invento	80	90%	90%	80%	100%
<chem>CCN1C=C(C(=O)c2cc(C)c(S(=O)(=O)C)c(S(=O)(=O)C)c2)C(O)N1</chem> Compuesto conocido del estado de la técnica	80	40%	80%	50%	70%

Reivindicaciones de patente:

1. 4-(4-Trifluorometil-3-tiobenzóil)pirazoles de la fórmula (I) o sus sales



en que

R¹ significa alquilo (C₁-C₄),

R² significa hidrógeno o alquilo (C₁-C₄)

R³ significa alquilo (C₁-C₄)

R⁴ significa alquilo (C₁-C₄)

Y significa hidrógeno, alquil (C₁-C₆)-sulfonilo, alcoxi (C₁-C₄)-alquil (C₁-C₆)-sulfonilo, o fenilsulfonilo, tiofenil-2-sulfonilo, benzoílo, benzoíl-alquilo (C₁-C₆) o bencilo sustituido en cada caso con m radicales iguales o diferentes tomados del conjunto que se compone de halógeno, alquilo (C₁-C₄) y alcoxi (C₁-C₄),

m significa 0, 1, 2 o 3,

n significa 0, 1 o 2.

2. 4-(4-Trifluorometil-3-tiobenzóil)pirazoles de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en que

R¹ significa metilo o etilo,

R² significa hidrógeno*, metilo o etilo,

123

R³ significa metilo o etilo,

R⁴ significa metilo o etilo,

Y significa hidrógeno, alquil (C₁-C₃)-sulfonilo, alcoxi (C₁-C₂)-alquil (C₁-C₄)-sulfonilo, o fenilsulfonilo, tiofenil-2-sulfonilo, benzoílo, benzoíl-alquilo (C₁-C₆) o bencilo sustituido en cada caso con m grupos metilo,

m significa 0 o 1,

n significa 0, 1 o 2.

3. 4-(4-Trifluorometil-3-tiobenzoíl)pirazoles de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en que

R¹ significa metilo o etilo,

R² significa hidrógeno, metilo o etilo,

R³ significa metilo o etilo,

R⁴ significa metilo o etilo,

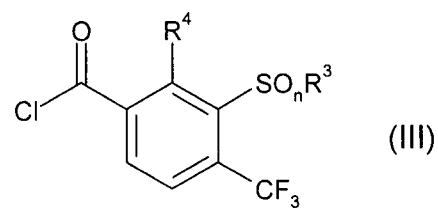
Y significa hidrógeno,

n significa 0, 1 o 2.

4. Agentes herbicidas, caracterizados por un contenido eficaz como herbicida de por lo menos un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Agentes herbicidas de acuerdo con la reivindicación 4 en mezcla con agentes coadyuvantes de formulación.

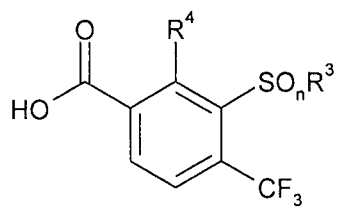
6. Procedimiento para la represión de plantas indeseadas, caracterizado porque una cantidad eficaz de por lo menos un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 o de un agente herbicida de acuerdo con la reivindicación 4 o 5 se aplica sobre las plantas o sobre el sitio con crecimiento indeseado de plantas.
7. Utilización de compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 o de agentes herbicidas de acuerdo con la reivindicación 4 o 5 para la represión de plantas indeseadas.
8. Utilización de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada porque los compuestos de la fórmula (I) se emplean para la represión de plantas indeseadas en cultivos de plantas útiles.
9. Utilización de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizada porque las plantas útiles son plantas útiles transgénicas.
10. Compuestos de la fórmula (III)



en que R^3 , R^4 y n son como se han definido en una de las reivindicaciones 1 a 3.

125

11. Compuestos de la fórmula (IIIb)

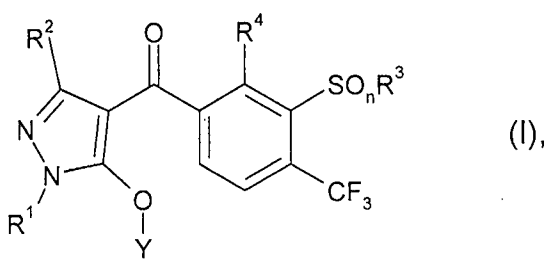


en que R³, R⁴ y n son como se han definido en una de las reivindicaciones 1 a 3.

Resumen:

4-(4-Trifluorometil-3-tiobenzoi)pirazoles y su utilización como herbicidas

Se describen 4-(4-trifluorometil-3-tiobenzoi)pirazoles de la fórmula general (I) y su utilización como herbicidas.



En esta fórmula (I) R¹, R², R³ y R⁴ representan radicales tales como hidrógeno y radicales orgánicos tales como alquilo. Y significa hidrógeno o un grupo protector tal como tosilo.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/002568

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

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 203 428 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]) 3 December 1986 (1986-12-03) Formel I; Tabelle 2, Verbindungen 379-412 page 6, lines 20-25	1-11
A	US 4 261 729 A (KONOTSUNE TAKUO ET AL) 14 April 1981 (1981-04-14) Formel I; Verbindung 7 column 6, lines 13-20	1-11
A	WO 2005/097754 A (BAYER CROPSOURCE GMBH [DE]; SCHMITT MONIKA [DE]; VAN ALMSICK ANDREAS) 20 October 2005 (2005-10-20) Verbindung 28	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 Juli 2008

Date of mailing of the international search report

17/07/2008

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

Rudolf, Manfred

128

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/002568

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0203428	A	03-12-1986	AU 5735886 A	13-11-1986
			CA 1283116 C	16-04-1991
			US 4744815 A	17-05-1988
US 4261729	A	14-04-1981	AU 7934175 A	23-09-1976
			CA 1077944 A1	20-05-1980
			DE 2513750 A1	09-10-1975
			ES 436124 A1	16-04-1977
			ES 453375 A1	16-11-1977
			ES 453376 A1	01-06-1979
			FR 2274219 A1	09-01-1976
			GB 1463473 A	02-02-1977
			IT 1041369 B	10-01-1980
			JP 1001829 C	19-06-1980
			JP 50126830 A	06-10-1975
			JP 54036648 B	10-11-1979
			MY 22480 A	31-12-1980
			PH 13031 A	15-11-1979
			US 4414392 A	08-11-1983
			US 4301293 A	17-11-1981
			US 4508910 A	02-04-1985
			US 4063925 A	20-12-1977
			US 4687858 A	18-08-1987
WO 2005097754	A	20-10-2005	AR 048461 A1	26-04-2006
			AU 2005231913 A1	20-10-2005
			BR PI0509116 A	28-08-2007
			CA 2561953 A1	20-10-2005
			CN 1938277 A	28-03-2007
			DE 102004016496 A1	20-10-2005
			EP 1735283 A1	27-12-2006
			JP 2007531719 T	08-11-2007
			KR 20060133047 A	22-12-2006
			US 2005221988 A1	06-10-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/002568

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07D231/20 A01N43/56

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07D

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

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 203 428 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]) 3. Dezember 1986 (1986-12-03) Formel I; Tabelle 2, Verbindungen 379-412 Seite 6, Zeilen 20-25 -----	1-11
A	US 4 261 729 A (KONOTSUNE TAKUO ET AL) 14. April 1981 (1981-04-14) Formel I; Verbindung 7 Spalte 6, Zeilen 13-20 -----	1-11
A	WO 2005/097754 A (BAYER CROPSOURCE GMBH [DE]; SCHMITT MONIKA [DE]; VAN ALMSICK ANDREAS) 20. Oktober 2005 (2005-10-20) Verbindung 28 -----	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

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

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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 2008

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/07/2008

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rudolf, Manfred

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/002568

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0203428	A	03-12-1986	AU 5735886 A 13-11-1986
			CA 1283116 C 16-04-1991
			US 4744815 A 17-05-1988
US 4261729	A	14-04-1981	AU 7934175 A 23-09-1976
			CA 1077944 A1 20-05-1980
			DE 2513750 A1 09-10-1975
			ES 436124 A1 16-04-1977
			ES 453375 A1 16-11-1977
			ES 453376 A1 01-06-1979
			FR 2274219 A1 09-01-1976
			GB 1463473 A 02-02-1977
			IT 1041369 B 10-01-1980
			JP 1001829 C 19-06-1980
			JP 50126830 A 06-10-1975
			JP 54036648 B 10-11-1979
			MY 22480 A 31-12-1980
			PH 13031 A 15-11-1979
			US 4414392 A 08-11-1983
			US 4301293 A 17-11-1981
			US 4508910 A 02-04-1985
			US 4063925 A 20-12-1977
			US 4687858 A 18-08-1987
WO 2005097754	A	20-10-2005	AR 048461 A1 26-04-2006
			AU 2005231913 A1 20-10-2005
			BR PI0509116 A 28-08-2007
			CA 2561953 A1 20-10-2005
			CN 1938277 A 28-03-2007
			DE 102004016496 A1 20-10-2005
			EP 1735283 A1 27-12-2006
			JP 2007531719 T 08-11-2007
			KR 20060133047 A 22-12-2006
			US 2005221988 A1 06-10-2005

131

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

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

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts BCS 07-1013	WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/PEA/416	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2008/002568	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 01.04.2008	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 12.04.2007
Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC INV. C07D231/20		
Anmelder BAYER CROPSCIENCE AG et al		
1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird. 2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt <u>4</u> Blätter einschließlich dieses Deckblatts. 3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen a. ☐ (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt Blätter; dabei handelt es sich um ☐ Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften). ☐ Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht. b. ☐ (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enhalten, nur in elektronischer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).		
4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten: ☒ Feld Nr. I Grundlage des Berichts ☐ Feld Nr. II Priorität ☐ Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit ☐ Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung ☒ Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung ☐ Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen ☐ Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung ☐ Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung		
Datum der Einreichung des Antrags 2009-01-10		Datum der Fertigstellung dieses Berichts 02.03.2009
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 23999 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 23999 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Rudolf, Manfred Tel. +49 89 23999-0	

102

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/002568

Feld Nr. I Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bescheid auf

- ☒ der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde.
- ☐ einer Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
- ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 a) und 23.1 b))
 - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4 a))
 - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 a) und/oder 55.3 a))

2. Hinsichtlich der **Bestandteile*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf *(Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt)*:

Beschreibung, Seiten

1-50

in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-11

in der ursprünglich eingereichten Fassung

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

3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung: Seite
- ☐ Ansprüche: Nr.
- ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
- ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
- ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigelegten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).

- ☐ Beschreibung: Seite
- ☐ Ansprüche: Nr.
- ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
- ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
- ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

5. ☐ Dieser Bescheid wurde erstellt unter Berücksichtigung der **Berichtigung eines offensichtlichen Fehlers**, die nach Regel 91 von dieser Behörde genehmigt wurde bzw. dieser Behörde mitgeteilt wurde (Regel 70.2 e)).

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/002568

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

1. Feststellung

Neuheit (N)

Ja: Ansprüche 1-11

Nein: Ansprüche

Erfinderische Tätigkeit (IS)

Ja: Ansprüche 1-11

Nein: Ansprüche

Gewerbliche Anwendbarkeit (IA)

Ja: Ansprüche: 1-11

Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

734

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

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/002568

Zu Punkt V.

1. Gegenstand der Erfindung sind verbesserte Herbizide auf Triazolbasis. Die Dokumente EP-203428, US 4,261,729 und WO2005/097754 stellen relevanten Stand der Technik dar.

Verbindungen mit dem speziellen Substitutionsmuster am Phenylring wie gegenwärtig beansprucht werden im Stand der Technik nicht genannt. Die Anmelderin zeigt im Vergleichsversuch, dass die erfindungsgemässen Verbindungen deutlich bessere herbizide Eigenschaften aufweisen als strukturell naheliegende Verbindungen. Dies ist aus dem Stand der Technik nicht ableitbar, die Auswahl der beanspruchten Verbindungen kann daher als erfinderisch angesehen werden.

Die beanspruchten Zwischenprodukte (Ansprüche 10 und 11) weisen das besondere erfindungsgemässe Substitutionsmuster auf und sind im Stand der Technik weder vorbeschrieben noch nahegelegt.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2008/002568

From the INTERNATIONAL BUREAU

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

To:

BAYER CROPSCIENCE AG
Patent- und Lizenzabteilung
Industriepark Höchst
Gebäude K607
65926 Frankfurt a.M.
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 01 September 2009 (01.09.2009)	
Applicant's or agent's file reference BCS 07-1013	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2008/002568	International filing date (day/month/year) 01 April 2008 (01.04.2008)

1. The following indications appeared on record concerning:		
☒ the applicant	☒ the inventor	☐ the agent
☐ the common representative		
Name and Address ROSINGER, Christopher Am Hochfeld 33 65719 Hofheim Germany	State of Nationality GB	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
☐ the person	☒ the name	☐ the address
☐ the nationality		
☐ the residence		
Name and Address ROSINGER, Christopher, Hugh Am Hochfeld 33 65719 Hofheim Germany	State of Nationality GB	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to:		
☒ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority	
☐ the International Searching Authority	☒ the designated Offices concerned	
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☐ the elected Offices concerned	
	☐ other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Fourné-Godbersen Margret e-mail pt06.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 06
---	--

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2008/002568

From the INTERNATIONAL BUREAU

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

To:

BAYER CROPSCIENCE AG
Patent- und Lizenzabteilung
Industriepark Höchst
Gebäude K607
65926 Frankfurt a.M.
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year)

01 September 2009 (01.09.2009)

Applicant's or agent's file reference

BCS 07-1013

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/EP2008/002568

International filing date (day/month/year)

01 April 2008 (01.04.2008)

1. The following indications appeared on record concerning:

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

Name and Address

VAN ALMISCK, Andreas
Am Breul 4b
61184 Karben
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

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

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

Name and Address

VAN ALMSICK, Andreas
Am Breul 4b
61184 Karben
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

☐ Notifications by e-mail authorized

3. Further observations, if necessary:

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

- ☒
- the receiving Office
-
- ☐
- the International Searching Authority
-
- ☐
- the Authority(ies) specified for supplementary search

- ☐
- the International Preliminary Examining Authority
-
- ☒
- the designated Offices concerned
-
- ☐
- the elected Offices concerned
-
- ☐
- other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Fourné-Godbersen Margret

e-mail pt06.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 06

Facsimile No. +41 22 338 89 70

From the INTERNATIONAL BUREAU

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

To:

BAYER CROPSCIENCE AG
Patent- und Lizenzabteilung
Industriepark Höchst
Gebäude K607
65926 Frankfurt a.M.
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year)

01 September 2009 (01.09.2009)

Applicant's or agent's file reference

BCS 07-1013

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/EP2008/002568

International filing date (day/month/year)

01 April 2008 (01.04.2008)

1. The following indications appeared on record concerning:

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

Name and Address

HILLS, Martin
Am Itzelgrund 5b
65510 Idstein
Germany

State of Nationality

GB

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

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

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

Name and Address

HILLS, Martin, Jeffrey
Am Itzelgrund 5b
65510 Idstein
Germany

State of Nationality

GB

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

☐ Notifications by e-mail authorized

3. Further observations, if necessary:

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

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

Authorized officer

Fourné-Godbersen Margret

e-mail pt06.pct@wipo.int

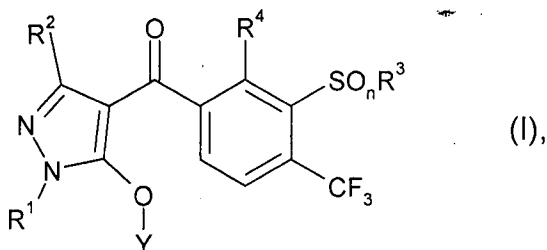
Telephone No. +41 22 338 74 06

Facsimile No. +41 22 338 89 70

(21) N° de solicitud:	(51) Int Cl: C07D 231/020
22) Fecha de solicitud:	(71) Solicitante(s) BAYER CROPSCIENCE AG
(30) Prioridad (31) Prioridad (32) Fecha (33) País 07007493.5 12/04/2007 EP	(72) Inventor(es) HARTMUT AHRENS Y OTROS
	(74) Apoderado: LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 12/11/2009	(87) Publicación internacional
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 01/04/2008 No. de solicitud PCT/EP2008/002568	Fecha: 23/10/2008 N° publicación: WO 2008/125214 A1
(54) Titulo: 4-(4-TRIFLUOROMETIL-3-TIOBENZOÍL)PIRAZOLES Y SU UTILIZACIÓN COMO HERBICIDAS	

Reivindicación(es):

1. 4-(4-Trifluorometil-3-tiobenzoi)pirazoles de la fórmula (I) o sus sales



en que

- R¹ significa alquilo (C₁-C₄),
R² significa hidrógeno o alquilo (C₁-C₄)
R³ significa alquilo (C₁-C₄)
R⁴ significa alquilo (C₁-C₄)

Y significa hidrógeno, alquil (C₁-C₆)-sulfonilo, alcoxi (C₁-C₄)-alquil (C₁-C₆)-sulfonilo, o fenilsulfonilo, tiofenil-2-sulfonilo, benzoilo, benzoil-alquilo (C₁-C₆) o bencilo sustituido en cada caso con m radicales iguales o diferentes tomados del conjunto que se compone de halógeno, alquilo (C₁-C₄) y alcoxi (C₁-C₄),

m significa 0, 1, 2 o 3,

n significa 0, 1 o 2.

2. 4-(4-Trifluorometil-3-tiobenzoi)pirazoles de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en que

- R¹ significa metilo o etilo,
R² significa hidrógeno, metilo o etilo,
R³ significa metilo o etilo,
R⁴ significa metilo o etilo,

Y significa hidrógeno, alquil (C₁-C₃)-sulfonilo, alcoxi (C₁-C₂)-alquil (C₁-C₄)-sulfonilo, o fenilsulfonilo, tiofenil-2-sulfonilo, benzoilo, benzoil-alquilo (C₁-C₆) o bencilo sustituido en cada caso con m grupos metilo,

m significa 0 o 1,

n significa 0, 1 o 2.

3. 4-(4-Trifluorometil-3-tiobenzoi)pirazoles de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en que

R¹ significa metilo o etilo,

R² significa hidrógeno, metilo o etilo,

R³ significa metilo o etilo,

R⁴ significa metilo o etilo,

Y significa hidrógeno,

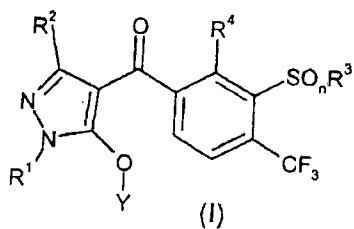
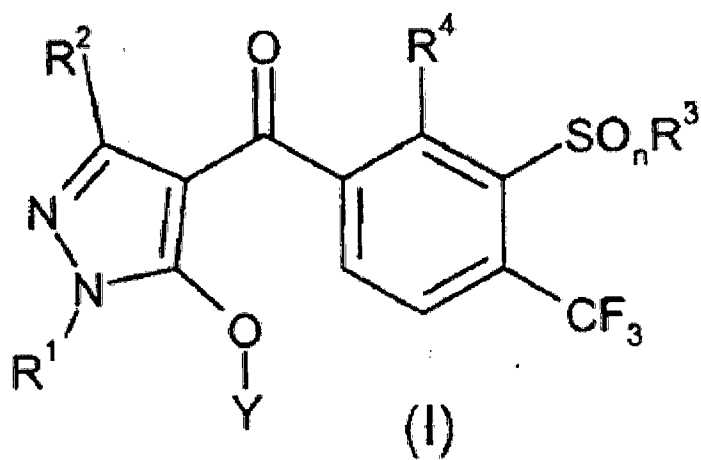
n significa 0, 1 o 2.

4. Agentes herbicidas, caracterizados por un contenido eficaz como herbicida de por lo menos un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Agentes herbicidas de acuerdo con la reivindicación 4 en mezcla con agentes coadyuvantes de formulación.

6. Procedimiento para la represión de plantas indeseadas, caracterizado porque una cantidad eficaz de por lo menos un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 o de un agente herbicida de acuerdo con la reivindicación 4 o 5 se aplica sobre las plantas o sobre el sitio con crecimiento indeseado de plantas.

7. Utilización de compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 o de agentes herbicidas de acuerdo con la reivindicación 4 o 5 para la represión de plantas indeseadas.



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 70,569
FECHA : SEPTIEMBRE 21 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-111713-00000-0000

Fecha: 2009-10-08 15:44:29 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve. 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 140

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGD	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	17854550	21/09/2009	45,108,000.00

***** CONCEPTO *****

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

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE: 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

0020: 13549 - 0A1 - 145-7



No. 09-111713-00000-0000

Fecha: 2009-10-08 15:44:29 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTE I/II Eve: 379 FASENACIONAL II
Act. 411 PRESENTACION Folios: 140

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION

[]

MODELO DE UTILIDAD

[]

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

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL

[]

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

COMPLETA []

INCOMPLETA []

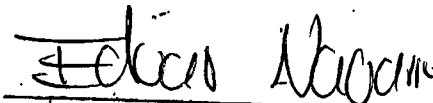
ESQUEMA DE TRAZADO

[]

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

COMPLETA []

INCOMPLETA []


Firma Responsable

Fecha 08-09-09

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



2020

Bogotá D.C.,

Doctor(a)
SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA
Apoderado(a) y/o Representante de
BAYER CROPS SCIENCE AG

REFERENCIA	Radicación No.	9 111713
	Solicitud internacional	PCT/EP2008/002568
	Fecha inicio fase nacional	12/11/2009
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio No.	11230
	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,

11.0 SET. 2010

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

jfernand