

51
53

HUMBERTO RUBIO & CIA
ABOGADOS

Carrera 7 No. 74-64 Of. 700
Teléfonos 313 24 08 - 313 24 10 -
Fax: (571) 313 16 - 47 - (5) Radicación : 00024215 00000001
Email: rubiolaw@uj Fecha (AMD): 2003-06-21 16:16:24
Apartado Aéreo 2 Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REPUESTA
Santafé de Bogotá, D.C. Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Señor
SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO
División de Nuevas Creaciones
E. S. D.

Ref: Expediente No.00 24.215
Patente de Invención: COMPUESTO DE AZOL Y
COMPOSICIONES HERBICIDAS QUE LOS
CONTIENEN.
Solicitada por: **IDEMITSU KOSAN CO., LTD.**
Domiciliada en: Tokio, JAPON

Destino: 08

Humberto RUBIO CAMACHO, mayor de edad, vecino de Santafé de Bogotá, identificado con la cédula de ciudadanía número 17.192.062 de Bogotá, actuando como apoderado del negocio de la referencia, encontrándome dentro del término legal para dar contestación al auto proferido por su Despacho, notificado por Estado de 12 de Mayo del 2000, me permito manifesta y anexar los siguientes documentos:

- I.-- Nuevo título: **COMPUESTO DE AZOL Y COMPOSICIONES HERBICIDAS QUE LOS CONTIENEN.**
- II.-- Se anexa:
- 2.1. Nuevo texto de la patente del capítulo descriptivo y de reivindicaciones con las modificaciones sugeridas.
 - 2.2. Fotocopia autentica del poder otorgado por la sociedad IDEMTSU KOSAN CO., LTD., debidamente legalizado hasta por el Ministerio de Relaciones Exteriores, junto con su traducción oficial correspondiente.
 - 2.3. Copia certificada de la solicitud No.132791/1999 expedida por las autoridades Japonesas con la cual se reivindicó prioridad, junto con su traducción al idioma Ingles y al Castellano, todo de conformidad con el Art.4 del Convenio de Paris y el Concepto 5 de Enero de 1999 de la S.I. C.
 - 2.4. Nuevo extracto para su publicación en la Gaceta de la Propiedad Industrial.
 - 2.5. Nuevas tarjetas temática y de propietarios.

Habiendo dado respuesta a las observaciones del primer examen técnico, respetuosamente solicito me sea reconocida personería, se continúe con el trámite y se ordene la publicación del extracto en la Gaceta de la Propiedad Industrial.

Del Señor Superintendente,


Humberto RUBIO CAMACHO
C.C.17.192.062 de Bogotá
T.P.No.50.007 del Consejo Superior de la
Judicatura
COD.4134

752
GA

DESCRIPCION
COMPUESTOS DE AZOL Y COMPOSICIONES HERBICIDAS QUE LOS
CONTIENEN

Campo Técnico

- 5 La presente invención se refiere a compuestos nuevos de azol y composiciones herbicidas que contienen compuestos de azol como componentes efectivos. Más particularmente, la presente invención se refiere a los compuestos de azol útiles para controlar la maleza indeseada en los cultivos y las malezas en los sembrados de arroz que son perjudiciales para las plantas cultivadas y composiciones herbicidas que contienen los compuestos de
- 10 azol como sus componente efectivos.

Antecedentes del Arte

- Hasta ahora, como los compuestos con estructuras químicas similares a las de los compuestos del azol, los componentes heterocíclicos con una porción de benzoil monocíclico y un N- saturado conteniendo un anillo heterocíclico, tal como un anillo de
- 15 morfolina, un anillo de pirrolidina y un anillo de piperidina se conocían (Aplicación de Patente Japonesa abierta Nos. 62-298563 y 7-196585). Sin embargo, ningún compuesto azol con estructuras de anillos condensado de benzoil se habían conocido hasta la fecha. En los artes previos anteriores, ninguna descripción se puede encontrar sobre compuestos de azol que tengan una porción de benzoil con anillo condensado aún cuando se ha
- 20 enseñado que los compuestos que tengan una porción de benzoil monocíclica son activos herbicidalmente.

Los Herbicidas son químicos importantes para ahorrar el trabajo de controlar las malezas que son perjudiciales para el crecimiento de las plantas cultivadas y para lograr una alta

53 8
45

productividad de los cultivos en la agricultura y la horticultura. En consecuencia, el desarrollo de nuevos herbicidas que sean seguros para los seres humanos y para el ganado, menos perjudiciales para los cultivos debido a su excelente control selectivo de las malezas únicamente y un amplio espectro de control de la maleza hasta ahora siempre se habían deseado.

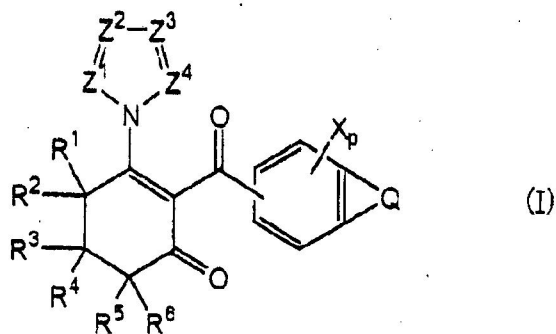
Revelación de la Invención

Un objeto de la presente invención es proveer nuevos compuestos de azol que sean menos lesivos para los cultivos, particularmente los de maíz, trigo y arroz y muestran un alto espectro de control de la maleza aun en aplicaciones de bajo porcentaje. Otro objeto de la presente invención es proveer composiciones herbicidas que contienen compuestos de azol como sus componentes efectivos.

Como resultado de amplios estudios por los presentes inventores para lograr los objetos mencionados se ha encontrado que los compuestos de azol con estructuras específicas son menos perjudiciales para los cultivos de maíz, trigo y de arroz y muy efectivos para controlar varias especies de maleza con porcentajes bajos de aplicación. La presente invención se ha llevado a cabo basándose en este descubrimiento.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención se dirige a:

(1) un compuesto de azol representado por la siguiente fórmula (I):



- en donde, Q es un grupo divalente que tiene 3 a 5 anillo-formador de átomos que forman un anillo condensado de 5 a 7 miembros saturados o no saturados junto con dos anillos de benceno carbono en el cual Q esta enlazado, uno o dos de esos anillos formando átomos siendo átomo o átomos seleccionados del nitrógeno, oxígeno y azufre, dicho anillo
- 5 formador de átomos constituye Q pueden tener uno o más sustitutos seleccionados del grupo consistentes en C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ haloalquilo, C₁-C₆ alkoxi, C₁-C₆ haloalkoxi, hidroxilo, mercapto, oxo, tioxo, hidroximino, C₁-C₆ alkoxiimino, hidrazono, C₁-C₆ monoalquilhidrazono y C₁-C₆ dialquilhidrazono; el átomo que forma anillo que constituye a Q o a un par de átomos que forman anillos adyacente puede ser sustituido por un sustituto
- 10 divalente seleccionado del grupo que consiste en etilenodioxi, etilenoditio, propilenodioxi y propilenoditio, el sustituto divalente siendo opcionalmente sustituido por un halógeno o por C₁-C₆ alquilo; X es halógeno, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ haloalquilo, C₁-C₆ alkoxi, C₁-C₆ haloalkoxi, C₁-C₆ alquiltio, C₁-C₆ alquilsulfinilo, C₁-C₆ alquilsulfonilo, amino, C₁-C₆ monoalquilamino, C₁-C₆ dialquilamino, ciano o nitro; p es 1 o 2 R¹ a R⁶ cada uno
- 15 hidrógeno, halógeno, C₁-C₆ alquilo o C₁-C₆ haloalquilo; y Z¹ a Z⁴ son cada uno nitrógeno o CR⁷ en donde R⁷ es hidrógeno, halógeno, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ haloalquilo, nitro o fenil que pueden ser sustituidos y un par de CR⁷ adyacente, si existiese, pueden juntos formar un anillo de benceno que puede ser sustituido por halógeno C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ haloalquilo o nitro;
- 20 (2) Un compuesto azol descrito en (1), en donde Z¹ de la fórmula (I) es nitrógeno
- (3) Un compuesto de azol descrito en (1), en donde por lo menos uno de los dos átomos que forman un anillo constituyen Q de la fórmula (I) enlazada al anillo de benceno es azufre

ramificados o cíclicos y éstos pueden contener un enlace no saturado. El C₁-C₆ Haloalquilo puede ser haloalquilo obtenido por átomos que reemplazan parcial o totalmente el hidrógeno de los anteriores alquilos con un halógeno tal como cloro, fluoro, bromo y yodo. Ejemplos específicos del haloalquilo incluyen clorometilo, difluorometilo, triclorometilo, 5 trifluorometilo, 2cloroetilo, 2-fluoroetilo, 3-cloropropil y 3-fluoropropil.

El C₁-C₆ Alcolxi puede incluir metoxi, etoxi y diferentes isómeros de propoxi, butoxi, pentiloxi y hexiloxi. Los diferentes isómeros de propiloxi, butiloxi, pentiloxi y hexiloxi incluyen grupos lineales ramificados y cíclicos, y aquellos pueden contener un enlace no saturado. El C₁-C₆ Haloalcolxi puede incluir clorometiloxi, difluorometiloxi, 10 triclorometiloxi, trifluorometiloxi, 2cloroetiloxi, 2-fluoroetiloxi, 3-cloropropiloxi y 3-fluoropropiloxi.

El C₁-C₆ Alcolximino puede incluir metoximino, etoximino y diferentes isómeros de propoximino, butoximino, pentiloximino y hexiloximino. El C₁-C₆ monoalquilhidrazono puede incluir metilohidrazono, etilohidrazono y varios isómeros de propilhidrazono, 15 butilhidrazono; pentilhidrazono y hexilhidrazono. El C₁-C₆ Dialquilhidrazono incluyen dimetilohidrazono, metiloetilohidrazono, dietilohidrazono, di-n-propilhidrazono y di-isopropilhidrazono.

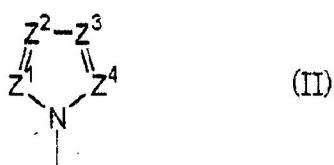
El Halógeno para X en la fórmula (I) puede ser fluoro, cloro, bromo o yodo. Los C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ haloalquilo, C₁-C₆ alcolxi y C₁-C₆ haloalcoxi para X son respectivamente los 20 mismos que aquellos para Q. El C₁-C₆ alquiltio puede incluir alquiltio tal como metiltio, etiltio y diferentes isómeros de propiltio, butiltio, pentiltio y hexiltio. Los diferentes isómeros de propiltio, butiltio, pentiltio y hexiltio pueden ser lineales, ramificados o grupos cíclicos y aquellos pueden contener un enlace no saturado. El C₁-C₆ alquilsulfinilo puede

56 6 58

incluir metilosulfinilo, etilosulfinilo y diferentes isómeros de propilsulfinilo, butilsulfinilo, pentilsulfinilo y hexilsulfinilo. C₁-C₆ alquilosulfonilo puede incluir metilosulfonilo; etilosulfonilo y diferentes isómeros de propilsulfonilo, butilsulfonilo, pentilsulfonilo y hexilosulfonilo. C₁-C₆ monoalquiloamino puede incluir metiloamino, etiloamino y
5 diferentes isómeros de propilamino, butilamino, pentilamino y hexilamino. El C₁-C₆ dialquiloamino puede incluir dimetilamino, metiletilamino, dietilamino, di-n-propilamino y di-isopropilamino.

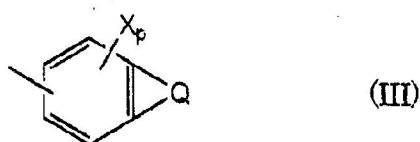
El C₁-C₆ alquilo y C₁-C₆ haloalquilo para R¹ a R⁷ ya para el sustituto en el anillo de benceno que puede ser formado por un par de CR⁷ adyacente son los mismos que aquellos
10 para Q. Fenilo que puede tener un sustituto representado por R⁷ puede incluir fenilo, toliilo, m-clorofenilo, p-metoxifenilo, p-nitrofenilo y pcianofenilo.

En la fórmula (I), la estructura azol representada por la siguiente fórmula (II) :



Es preferiblemente una forma de residuo deriva de pirrol, pirazol, imidazol, triazol, tetrazol, indole, indazol y benzimidazol.

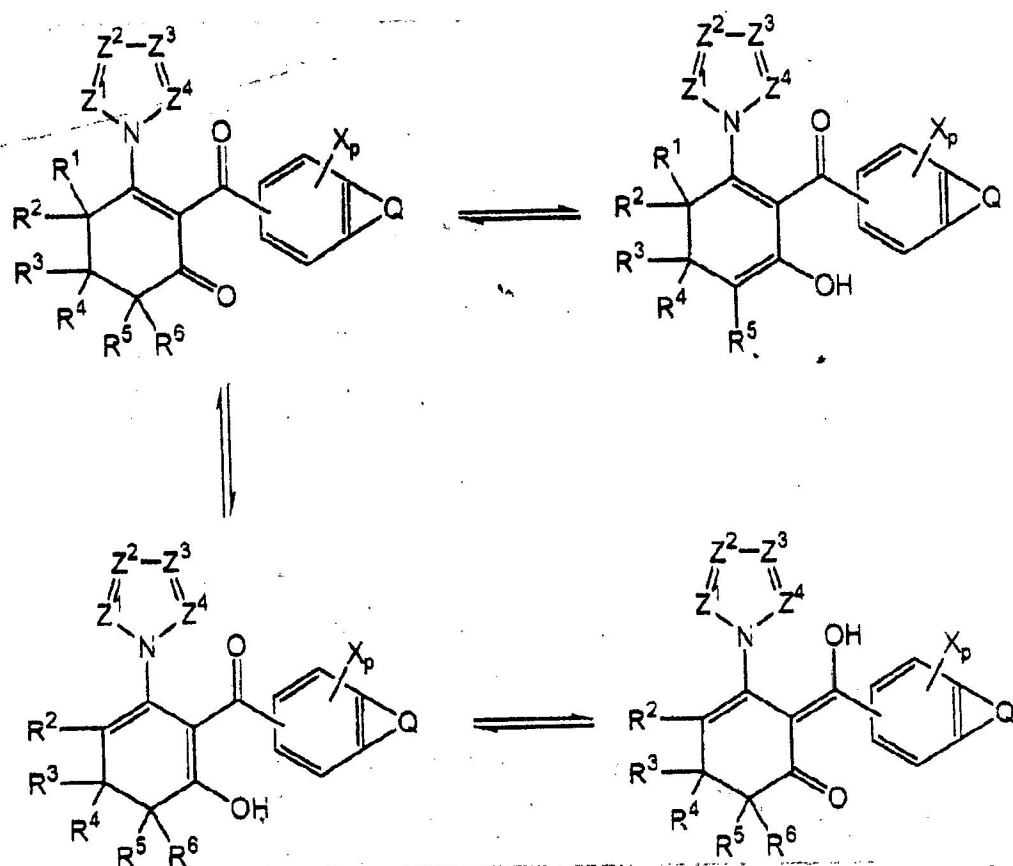
En la fórmula (I), la estructura de anillo condensado representada por la siguiente fórmula
20 (III):



57 A
58

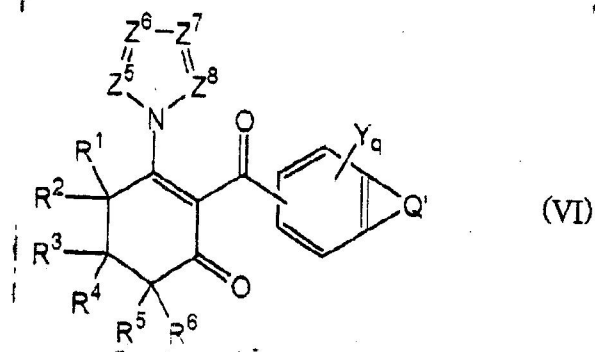
Es preferiblemente una forme de residuo derivada de indeno, benzorurano, benzotiofeno, indole, naftaleno, cromeno, tiocromeno, quinoline, benzotiazol, benzisotiazol, benzoxanol, benzisoxanol, benzimidazol, indazol y componentes saturados de éstos.

Cuando R¹ y/o R⁶ es hidrógeno, los compuestos azol representados por la fórmula (I) puede ser tautomerizados como se muestra a continuación:



En donde R¹ a R⁶, Q, X, Z1 a Z4 y p son los mismos que en la fórmula, (I). Los tautómeros se incluyen en los compuestos de azol de la presente invención.

Los compuestos de azol de la presente invención pueden también representarse por la siguiente formula (VI):



(4) Un compuesto de azol descrito en (1), en donde Z^1 de la fórmula (I) es nitrógeno y por lo menos uno de los dos átomos que forman anillos constituye a Q de la fórmula (I) enlazado al anillo de benceno es azufre, y

(5) Una composición herbicida que contiene una cantidad efectiva de un compuesto azol descrito en cualquiera de las reivindicaciones (1) a (4).

Mejor Manera para llevar a cabo la Invención

Los compuestos de azol de la presente invención tienen las estructuras químicas representadas por la fórmula (I) descrita anteriormente.

En la fórmula (I), Q es un grupo divalente que tiene 3 a 5 anillos formando átomos que forman un anillo condensado de 5 a 7 miembros saturados o no saturados junto con dos anillos de benceno carbono en el cual Q esta enlazado.

Uno o dos de los átomos que forman anillos son átomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre, y el otro de los átomos que forman anillos es carbono. El azufre que forma anillos puede formar SO o $-SO_2-$. Los átomos que forman anillos constituyentes de Q pueden tener uno o más sustitutos seleccionados del grupo que consiste en C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 haloalquilo, C_1-C_6 alcolxi, C_1-C_6 haloalcolxi, hidroxilo, mercapto, oxo, tioxo, hidroximino, C_1-C_6 alcolximino, hidrazono, C_1-C_6 monoalquilhidrazono y C_1-C_6 dialquilhidrazono. El átomo que forma anillo de Q o un par de átomos que forman anillos adyacente puede ser sustituido por un sustituto divalente seleccionado del grupo que consiste en etilenodioxi, etilenoditio, propilenodioxi y propilenoditio. El sustituto divalente puede ser opcionalmente sustituido por halógeno o C_1-C_6 alquilo.

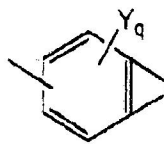
El C_1-C_6 Alquilo puede incluir metilo, etilo y diferentes isómeros de propil, butil, pentil y hexil. Los diferentes isómeros de propil, butil, pentil y hexil incluyen grupos lineales,

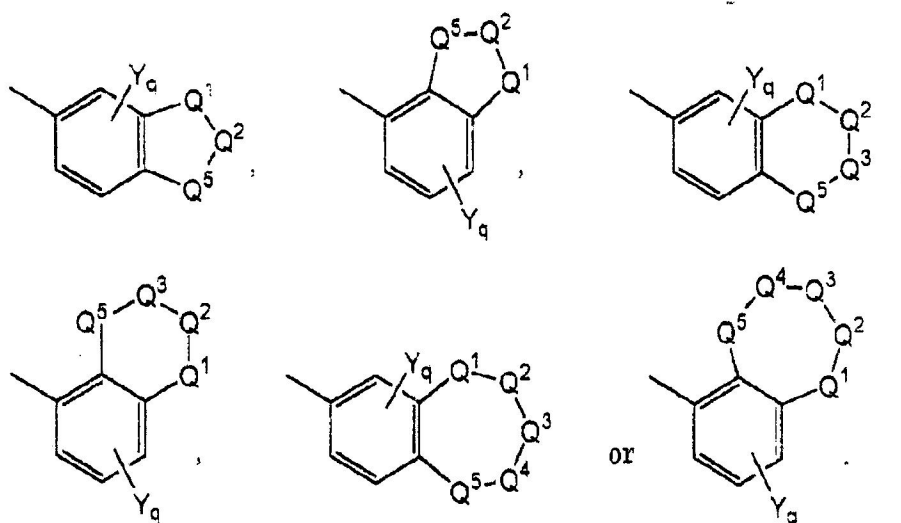
59 ~~9~~
~~10~~

En la fórmula (VI), R^1 a R^6 son como se describe anteriormente cada uno hidrógeno, halógeno, C_1-C_6 alquilo o C_1-C_6 haloalquilo

- 5 Z^5 a Z^8 son cada uno nitrógeno o CR^{11} don de R^{11} es hidrógeno, halógeno, C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 haloalquilo, nitro, ciano o fenilo que puede ser sustituido.

Cuando Z^i y Z^{i+1} adyacentes en donde i es 5, 6 ó 7 son ambos CR^{11} , los ustitutos en los átomos de carbono forman juntos un anillo de benceno que pude ser sustituido por halógeno, C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 haloalquilo o nitro. El C_1-C_6 alquilo y el C_1-C_6 haloalquilo para R^{11} y el sustituto del anillo de benceno y el fenilo por que puede ser sustituido son los mismos que aquellos para Q antes mencionada.

 Q' es un anillo condensado no saturado o un anillo de 5 a 7 miembros saturado representado por la siguiente fórmula:



La fórmulas anteriores hasta dos de los átomos que forman anillos Q^1 a Q^5 son átomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre, con la condición de que Q^1 no es azufre. El azufre que

forma el anillo puede formar -SO- o -SO₂-. Los átomos que forman anillos Q¹ a Q⁵ pueden tener uno o más sustitutos, los cuales son los mismos que aquellos para Q antes mencionado, por ejemplo, sustitutos seleccionados del grupo que consiste de C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ haloalquilo, C₁-C₆ alcolxi, C₁-C₆ haloalcolxi, hidroxilo, mercapto, oxo, tioxo, hidroximino; C₁-C₆ alcolximino, hidrazono, C₁-C₆ monoalquilhidrazono y C₁-C₆ dialquilhidrazono. El átomo que forma un anillo de Q o un par de átomo que forman anillos adyacentes pueden ser sustituidos por un sustituto divalente seleccionado del grupo que consiste en etilenedioxi, etileneditio, propilenedioxi y propileneditio para formar una estructura de anillo que puede ser sustituida por halógeno o por C₁-C₆ alquilo.

10 Y es un halógeno tal como fluoro, cloro, bromo y yodo, nitro, amino, ciano, hidroxilo, mercapto, R⁸, OR⁸, SR⁸, SO₂R⁸, NR⁹R¹⁰ o NHCOR⁸. R⁸ es un alquilo C₁-C₆ lineal, ramificado o cíclico C₁-C₆ que puede contener un enlace no saturado, lineal, un haloalquilo C₁-C₆ cíclico o ramificado, lineal que puede contener un enlace no saturado, un fenilo que puede ser sustituido o un benzil que puede ser sustituido.

15 R⁹ y R¹⁰ son cada uno hidrógeno, un alquilo C₁-C₆ lineal, ramificado o cíclico que puede contener un enlace no saturado, un haloalquilo C₁-C₆, lineal ramificado o cíclico que puede contener un enlace no saturado, un fenilo que puede ser sustituido o un benzilo que puede ser sustituido. R⁹ y R¹⁰ pueden estar enlazados entre sí para formar una estructura de anillo.

20 Específicamente, R⁸ es un metilo, etilo, diferentes isómeros de propilo, butilo, pentilo y hexilo, clorometilo, difluorometilo, triclorometilo, trifluorometilo; 2-cloroetilo, 2-fluoroetilo, 3-cloropropilo, 3-fluorapropil, etc., y and NR⁹R¹⁰ es un metilamino, etilamino, diferentes isómeros de propilamino, butilamino, pentilamio y hexilamino, dimetilamino, metiletilamino, dietilamino, di-n-propilamino, di-i-propilamino, etc.

62 ~~72~~
#A

El sufijo "q" para Y es 0, 1 ó 2.

Los componentes de azol de la presente invención pueden sintetizarse por ejemplo como se muestra a continuación:

En donde un compuesto monoclorado de la fórmula (IV) se reacciona con un azol de la
5 fórmula (V) para obtener.

En este método, el compuesto del azol es preferiblemente hecho en forma de sal por un compuesto de metal alcali tal como el hidruro de sodio antes de la reacción con el compuesto monoclorado. Un solvente inerte tal como el tetrahidrofuran se usa preferiblemente como solvente para la reacción. La temperatura de la reacción puede pasar
10 de la temperatura ambiente al punto de ebullición del solvente y es preferible mezclarlo hasta que se finalice la reacción.

Alternativamente, el compuesto monoclorado anterior y el azol pueden reaccionarse sin usar un solvente o en un solvente tal como el cloruro de metileno, 1,2-dicloroetano y cloroformo a la temperatura ambiente hasta el punto de ebullición del solvente que se
15 ha revuelto. En esta reacción, una base orgánica tal como la trietilamina puede utilizarse como catalizador.

Los compuestos de azol representados por la fórmula (VI) pueden sintetizarse de la misma manera que se mencionó anteriormente.

Las composiciones herbicidas de la presente invención incluyen los compuestos de azol representados por la fórmula (I) o (VI) obtenida de la manera descrita anteriormente como
20 los componentes efectivos. Los compuestos de azol pueden utilizarse como una fórmula con un líquido diluyente tal como un solvente o un sólido diluyente tal como un polvo mineral fino. Las formulaciones útiles incluyen polvos que se pueden humedecer,

concentrados emulsificables, polvos y gránulos. Las fórmulas pueden contener además un surfactante para hacer las composiciones más emulsificables, más fáciles de dispersar y de esparcir.

Los polvos humedecibles preferiblemente comprendidos de 5 a 55% por peso del compuesto de 40 a 93% por peso de un diluyente sólido y 2 a 5% por peso de un surfactante. Los concentrados emulsificables preferiblemente comprenden de 10 a 50% por peso del compuesto de azol, 35 a 85% por peso de un solvente y 5 a 15% por peso de un surfactante. Los polvos preferiblemente comprenden 1 a 15% por peso del compuesto azol, 80 a 97% por peso de un sólido diluyente y 2 a 5% por peso de un surfactante. Los Gránulos pueden prepararse granulando una composición que preferiblemente comprenda de 1 a 15% por peso del compuesto azol, 80 a 97% por peso de un diluyente sólido y 2 a 5% por peso de un surfactante.

El diluyente sólido preferido puede incluir óxido tales como tierra diatomácea y cal muerta, fosfatos tales como apatita, sulfatos tales como sulfato de calcio, y finos polvos minerales tales como talco, pirofilita, arcilla, caolín, bentnita, arcilla ácida, carbón blanco, polvo de cuarzo y polvo de sílica.

Los solventes orgánicos se prefieren para el solvente en los cuales pueden incluir hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, el tolueno y el xileno; hidrocarburos clorinados tales como el o-clorotolueno, el tricloroetano y el tricloroetileno; alcoholes tales como el ciclohexanol, amilalcohol y el etilenglicol, cetonas tales como isoforona, Ciclohexanona y ciclohexenilciclohexano; éteres tales como el butilcelosolve, dietilo éter y metiletilo éter; esterres tales como el acetato isopropil, el benzil acetato y el metiloftalato; amidos tales como el dimetilformamido y mezclas de éstos.

Cualquiera de los surfactantes aniónicos, surfactantes no iónicos, surfactantes catiónicos y surfactantes anfotéricos tales como los aminoácidos y la betaina se pueden usar.

Las composiciones herbicidas de la presente invención pueden además contener si es necesario otros componentes activos herbicidas en combinación con los compuestos azol representados por la fórmula (I) o (VI). Ejemplos de los demás componentes activos herbicidas pueden ser seleccionados adecuadamente de los herbicidas difenilo éter, los herbicidas triacina, herbicidas urea, herbicidas carbamato, herbicidas tiocarbamate, herbicidas ácido anélido, herbicidas pirazol, herbicidas de ácido fosfórico, herbicidas sulfonilurea y herbicidas de oxadiazone. Las composiciones herbicidas de la presente invención pueden además contener insecticidas, antibióticos reguladores del crecimiento de las plantas y fertilizantes, si es necesario.

Las composiciones herbicidas de la presente invención se aplican a las malezas antes y/o después de la germinación de sus ambientes. Los modos de aplicación varían dependiendo el tipo de las plantas cultivadas y de los factores ambientales, por ejemplo, las composiciones herbicidas pueden aplicarse por medio de un rociador, dispersador, regador o irrigándolas.

Un porcentaje de aplicación de los compuestos del azol de la presente invención se determina por un número de factores tales como la selección de la formulación, el modo de aplicación, la cantidad y el tipo de especies de malezas, las condiciones de crecimiento, etc. En general, la tasa de aplicación es de 0.001 a 10 kg/ha, preferiblemente 0.01 a 5 kg/ha. Una persona hábil en el arte puede determinar fácilmente la tasa de aplicación necesaria para el nivel deseado del control de la maleza.

65 75 7A

Los compuestos herbicidas de la presente invención son efectivos para controlar las malezas en plantas útiles cultivadas tales como los cultivos de gramináceas tales como el arroz, el trigo, cebada, maíz, avena y sorgo; cultivos de hojas anchas tales como la soya, el algodón, la remolacha, el girasol y la semilla de colza; árboles frutales, vegetales tales como frutas vegetales, vegetales de raíz y vegetales de hojas; y céspedes.

Los herbicidas de la presente invención son efectivos para controlar las malezas del arroz y las malezas de los cultivos. Las malezas del arroz incluyen las malezas Alismataceas tales como el *Alisma canaliculatum*, *Sagittaria trifolia* y *Sagittaria pygmaea*; malezas Ciperáceas tales como *Cyperus difformis*, *Cyperus serotinus*, *Scirpus juncoides* and *Eleocharis kuroguwai*, malezas escrofulareáceas tales como *Lindernia pyxidaria*; malezas Pontenderáceas tales como *Monochoria vaginalis*; malezas Potamogetonáceas tales como *Potamogeton distinctus*; malezas Litráceas tales como *Rotala indica* y malezas gramíneas tales como *Echinochloa crus-galli*.

Las malezas de los cultivos incluyen malezas de hojas anchas y de hojas estrechas. Las malezas de hoja ancha pueden ser Solanáceas tales como *Solanum nigrum* y *Datura stramonium*; las malezas malváceas tales como *Abutilon theophrasti* y *Sida spinosa*; malezas Convulvuláceas tales como *Ipomoea purpurea*; malezas Amarantáceas tales como *Amaranthus lividus*; malezas Compuestas tales como *Xanthium*, *strumarium*, *Ambrosia artemisifolia*, *Galinsoga ciliata*, *Cirsium arvense*, *Senecio vulgaris* y *Erigeron annuus*; malezas Brasicáceas tales como *Rorippa indica*, *Sinapis arvensis* y malezas Polygonáceas tales como *Polygonum buchmeieri* y *Polygonum convolvulus*; malezas Portulacáceas tales como *Portulaca oleracea*; malezas Quenopodiáceas tales como *Chenopodium album*, *Chenopodium ficiolium* y *Kochia scoparia*; malezas Cariofiláceas tales como *Stellaria*

66 76
68

media; malezas Escrofulariáceas tales como *veronica persica*; malezas Comelináceas tales como *Commelina communis*; malezas Euforbiáceas tales como *Lamium amplexicaule*, *Euphorbia supina* y *Euphorbia maculata*; malezas Rubiáceas tales como *Galium spurium*, *Galium aparine* y *Rubia akane*; malezas Violáceas tales como *Viola arvensis*; y malezas

5 Leguminosas tales como *Sesbania exaltata* y *Cassia obtusifolia*. Las Malezas de hoja estrecha pueden ser malezas gramináceas tales como *Sorghum bicolor*, *Panicum dichotomiflorum*, *Sorghum haepense*, *Echinochloa crus-galli*, *Digitaria adscendens*, *Avena fatua*, *Eleusine indica*, *Sataria virides* y *Alopecurus aequalis*; y malezas ciperáceas tales como *Cyperus rotundus* y *Cyperus esculentus*.

- 10 La presente invención describirá más específicamente con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

(1) Síntesis de 4-cloro-5-oxicarbonilo-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido

(1) Síntesis del etilo 4-carboximetilosulfenilo-2-clorobenzoato

- 15 una mezcla de 10.0 g de etilo 2,4 de clorobenzoato, 9.44 g de carbonato de potasio, 50 ml de dimetiloformamido y 3.8 ml de ácido mercaptoacético y se calentó a 80°C por 4 horas.

Entonces, la mezcla resultante de la reacción se virtió en agua helada y fue extraída con acetato de etilo. El extracto se secó sobre el sulfato de sodio y se filtró. Al concentrar el

20 filtrado, 12.3 g de un producto crudo se obtuvieron.

(2) Síntesis de 4-cloro-5-etoxicarbonilo-3-oxo-2,3 dihidrobenzotiofeno.

67
✓
68

Una mezcla de 12.3 g de etilo 4-carboximetilosulfenilo-2-clorobenzoato se obtuvieron en (1), 36 ml de 1,2-di-cloroetano y 3.9 ml de cloruro de tionilo se calentaron al reflujo por una hora.

La mezcla de la reacción se concentró para obtener cloruro ácido el cual se disolvió en 36 ml de diclorometano. La solución resultante se agregó gota a gota a una solución preparada con anticipación de 14.3 g (107 mmol de cloruro de aluminio en 150 ml de diclorometano durante una hora a una temperatura de congelación y la reacción entonces se continuó a la temperatura ambiente por dos horas. El producto de la reacción resultante se vertió en agua helada y fue extraído con diclorometano. El extracto se secó sobre sulfato de sodio seguido por filtración y concentración para dar 12.3 g de un producto crudo como aceite café oscuro. Después de la purificación del producto crudo por una columna de cromatografía, 5.3 g (rendimiento 46%) del compuesto título se obtuvieron, aceite café.

(3) Síntesis de 4-cloro-5-etoxicarbonil-3-hidroxi-2,3-dihidrobenzotiofeno

Una solución de 5.3 g de 4-cloro-5-etoxicarbonilo-3-oxo-2,3-dihidrobenzotiofeno obtenido (2) en 25 ml de diclorometano y 25 ml de etanol que se enfriaron en baño de hielo. A la solución, 0.26 g de sodio boron hídrido se agregaron y la mezcla resultante se dejó en reposo durante la noche. Entonces la solución de la reacción se vertió en agua helada y fue extraída con diclorometano. El extracto se secó sobre sulfato de sodio, se filtró y se concentró para dar 5.3 g (rendimiento: 98%) del compuesto título.

(4) Síntesis de 4-cloro-5-etoxicarbonilbenzotiofeno 4-Cloro-5-etoxicarbonilo-3-hidroxi-2,3-dihidrobenzotiofeno obtenidos en (3) (5.3 g) que fueron deshidratados azeotropicalmente calentándolos con 50 ml de tolueno y 0.2 g de ácido p-toluenosulfónico por una hora. La solución resultante se diluyó con tolueno se lavó con solución saturada de

63 18 70

hidrógenocarbonato de sodio, se secó sobre sulfato de sodio, se filtró y se concentró para obtener 4.6 g (rendimiento: 95%) del compuesto título como aceite café.

(5) Síntesis de 4-cloro-5-etoxicarbonilobenzotiofeno 1,1-dioxido

una mezcla de 4.6 g de 4-cloro-5-etoxicarbonilobenzotiofeno obtenidos en (4), 30 ml de ácido acético y 5.4 ml de peróxido de hidrógeno acuoso por peso se calentaron a 80°C por dos horas revolviéndolos. Después de enfriarla a la temperatura ambiente, la solución de la reacción se diluyó con agua y se filtró para recoger un producto sólido el cual se secó y se purificó por columna de cromatografía para obtener 3.7 g (Rendimiento: 95%) del compuesto título como cristales sin color.

(6) Síntesis de 4-cloro-5-etoxicarbonilo-2,3-dihidrobzotiofeno 1,1-dióxido 4-Cloro-5-etoxicarbonilobenzotiofeno-1,1-dióxido (3.7 g) obtenidos en (5) se hidrogenaron en 40 ml de tetrahidrofuran en la presencia de 5% de paladio/carbono en atmósfera de gas hidrógeno a la temperatura ambiente y la presión atmosférica por 8 horas. La mezcla de la reacción se filtró y se concentró para obtener 3.44 g (rendimiento: 91%) del compuesto título como un aceite amarillo pálido.

(7) Síntesis de 4-cloro-5-oxicarbonilo-2,3-dihidrobzotiofeno 1,1dióxido

A una solución de 3.44 g de 4-cloro-5-etoxicarbonilo-2,3-dihidrobzotiofeno 1,1-clioxido obtenidos en (6) en 35 ml de etanol, fueron agregados a 5 ml de 20% por peso de hidróxido de sodio solución acuosa y la mezcla resultante se mantuvo en reposo durante la noche.

Después de la concentración, la mezcla se acidificó con ácido hidroclicórico al 5% por peso y los precipitados se recogieron por filtrado y se secaron para obtener 2.6 g (rendimiento: 84%) del compuesto título como cristales sin color.

El espectro $^1\text{H-NMR}$, (acetona- d^6 , TMS) de los cristales sin color mostraron picos de absorción a 3.4-3.8 (m, 4H), 7.85 (1H, d) y 8.06 (1H, d). El espectro infrarrojo mostró picos de absorción a 3080 cm^{-1} , 3010 cm^{-1} , 1690 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} y 1130 cm^{-1} . De estos resultados, los cristales obtenidos se confirmaron como siendo 4-cloro-5-oxicarbonilo-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido fundido de 232 a 233°C.

[2] Síntesis de 4-cloro-5-(1,3-dioxociclohex-2-yl)carbonilo-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido

Una mezcla de 1,0 g de 4-cloro-5-oxicarbonilo-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido se obtuvieron en [1] y 4 ml de suspensión de 0.54 g de cloruro tionilo en 1,2-dicloroetano que se calentaron por una hora a reflujo y de ahí en adelante el solvente se removió por evaporación a una presión reducida para obtener cloruro ácido.

El cloruro ácido y 0.47 g de 1,3-ciclohexanediona se disolvieron en 10 ml de acetonitrilo como el solvente para preparar una solución a la cual una solución de 0.82 g de trietilamina en 5 ml de acetonitrilo was added dropwise.

Entonces, después de revolver a la temperatura ambiente por dos horas la mezcla se trató con 0.01 g de acetona cianohidrina y se revolvieron a la temperatura ambiente por 20 horas. La mezcla de la reacción se diluyó con acetato de etilo y se extrajo con una solución acuosa saturada de carbonato de sodio. La capa acuosa se ajustó a un pH de 1 con ácido hidroclicórico al 10% y se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica combinada se lavó con agua y una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. El solvente se removió de la mezcla de la reacción por evaporación a una presión reducida para obtener 1.24 g (rendimiento = 90%) del producto.

70 71 72

El espectro $^1\text{H-NMR}$ del producto mostró picos de absorción de 1.9-2.3 (m, 2H), 2.3-2.7 (m, 2H), 2.6 a 3.0 (m, 2H), 3.1 a 3.8 (m, 4H), 7.32 (1H, d) y 7.69 (1H, d). el espectro Infrarrojo mostró picos de absorción a 1675 cm^{-1} , 1575 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1295 cm^{-1} y 1125 cm^{-1} . De estos resultados, el producto se confirmó como siendo 4-cloro-5- (1,3-dioxociclohexa-2-yl) carbonilo-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido fundiéndose a $156,0\text{-}159,7^\circ\text{C}$.

(3) Síntesis de 4- cloro - 5-(3 - cloro - 1 - oxo - 2 - ciclohexeno - 2 - yl) carbonilo-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1 dióxido

4-Cloro-5-(1,3-dioxociclohexo-2-yl)carbonil-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido (1.00 g)

obtenidos en [2] se disolvieron en 5 ml de 1,2-dicloroetano como el solvente. La solución se agregó con 0.36 g de cloruro de oxalil y 0.01 g de dimetilformamido a la temperatura ambiente y se calentaron a reflujo por una hora.

El solvente se removió por evaporación a una presión reducida para obtener un producto crudo el cual se purificó entonces por columna cromatográfica para obtener 0.99 g (rendimiento: 94%) del producto.

El espectro $^1\text{H-NMR}$ del producto mostró picos de absorción de 2.0-2.4 (m, 2H), 2.4-2.7 (m, 2H), 2.8-3.0 (m, 2H), 3.3-3.7 (m, 4H), 7.70 (1H, d) y 7.82 (1H, d). El espectro infrarrojo mostró picos de absorción de 1683 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1175 cm^{-1} y 1125 cm^{-1} . De estos resultados, el producto obtenido se confirmó como siendo 4-cloro-5-(3-cloro-1-oxo-2-ciclohexeno-2yl) carbonilo-2,3- dihidrobenzothiofeno 1,1-dióxido fundiéndose $83.8\text{-}85.4^\circ\text{C}$.

[4] Síntesis de 4-cloro-5-[1-oxo-3-(1-pirazolil)-2-ciclohexeno-2-yl]carbonil-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido

en una suspensión de 0.11 g de hidrido de sodio en 3 ml de tetrahidrofuran, se agregaron 0.19 g de pirazol a 0°C y la mezcla resultante se revolvió por 30 minutos.

71 7A
A3

A la solución a 0°C, se agregó una solución de 0.50 g de 4-cloro-5-(3-cloro-1-oxo-2-ciclohexeno-2-yl)carbonilo-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido

Obtenida en [3] en 2 ml de tetrahidrofurano como el solvente de la reacción, y la mezcla resultante fue agitada a temperatura ambiente durante 5 horas.

- 5 Luego de que la reacción fuera completada, se agregó la solución de reacción con 5% en peso de solución acuosa de ácido hidrocórico y extractado con acetato de etilo. Se lavó el extracto con solución acuosa saturada de cloruro de sodio y secada sobre sulfato de sodio anhidroso. El producto crudo obtenido mediante la remoción del solvente por evaporación a presión reducida fue purificado mediante cromatografía de columna para obtener 0.45 g
- 10 (producido: 83%) de producto. [4'] Síntesis de 4-cloro-5-[1-oxo-3-(1-pirazolil)-2-ciclohexeno-2-il]carbonil

2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido

El compuesto del título fue sintetizado por un proceso diferente del proceso de [4].

El 4-Cloro-5-(3-cloro-1-oxo-2-ciclohexeno-2-il)carbonil-2,3

- 15 dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido (0.50 g) obtenido en [3] y 0.19 g de pirazol fueron disueltos en 5 ml de cloruro de metileno como solvente. Se adicionó la solución con trietilamina como catalista a temperatura ambiente y se agitó la mezcla a a temperatura ambiente durante 5 horas para permitir que la reacción procediera. Luego de que la reacción se completó, se removi6 el solvente por evaporación a presión reducida para
- 20 obtener un producto crudo, que luego se purific6 por cromatografía de columna para obtener 0.45 g (producto: 83%) de producto. Los resultados de los análisis ¹H-NMR y IR, la estructura química y el punto de fusión del producto obtenido en [4] y [4'] se muestran en la Tabla 1. A partir de los resultados, se confirmó que el producto obtenido arriba 4-cloro-5[1-

72 74

oxo-3-(1-pirazolil)-2-ciclohexeno-2-il)carbonil-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido
(Compuesto No. 1).

Ejemplo 2

La Síntesis de 4-cloro-5-[1-oxo-3-(3-metil-1-pirazolil)-2-ciclohexeno-2il]carbonil-2,3-
5 dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido (Compuesto No. 2). El compuesto del título fue producido
de la misma manera que en [4] del Ejemplo 1 excepto que se usó 3-metilpirazol en vez de
pirazol.

Los datos ¹H-NMR, los datos IR, la estructura química y el punto de fusión del compuesto
se muestran en la Tabla 1.

10 Ejemplo 3

La síntesis de 4-cloro-5-[1-oxo-3-(4-metil-1-pirazolil)-2-ciclohexeno-2
il]carbonil-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido (Compuesto No. 3)

El compuesto del título fue producido de la misma manera de la misma manera que en [4]
del Ejemplo 1 excepto que se usó 4-metilpirazol en lugar de pirazol.

15 ¹H-NMR, IR, data, IR data, la estructura química y el punto de fusión del compuesto del
título se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

La síntesis de 4-cloro-5-[1-oxo-3-(4-bromo-1-pirazolil)-2-ciclohexeno-2
il]carbonil-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido (Compuesto No. 4)

20 El compuesto del título fue producido de la misma manera que en [4] del Ejemplo 3.
excepto que se usó 4-bromopirazol en lugar de pirazol.

Los datos de ¹H-NMR, los datos IR, la estructura química y el punto de fusión del
compuesto del título se muestran in Tabla 1.

23 2B 75

Ejemplo 5

Síntesis de 4-cloro-5-[1-oxo-3-(3-metil-4-bromo-1-pirazolil)-2-ciclohexeno-2-il]carbonil-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido (Compuesto No. 5)

5 El compuesto del título fue producido de la misma manera as en [4] del Ejemplo 1 excepto que se usó 3-metil-4-bromopirazol en lugar de pirazol.

Los datos $^1\text{H-NMR}$, los datos IR, la estructura química y el punto de fusión del compuesto del título compuesto se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

10 Síntesis de 4-cloro-5-[1-oxo-3-(3-metil-4-fenil-1-pirazolil)-2ciclohexeno-2-il]carbonil-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido (Compuesto No. 6)

El compuesto del título fue producido de la misma manera que en el [4] del Ejemplo 1 excepto que se usó 3-metil-4-fenilpirazol en lugar de pirazol.

Los datos de $^1\text{H-NMR}$, los datos IR, la estructura química y el punto de fusión del compuesto del título se muestran en la Tabla 1.

15 Ejemplo 7

Síntesis de 4-cloro-5-[1-oxo-3-(1,2,5-triazol-1-il)-2-ciclohexeno-2il]

Carbonil-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido (Compuesto No. 7)

El compuesto del título fue producido de la misma manera que en [4] del Ejemplo 1 excepto que se usó 1,2,6-triazol en lugar de pirazol.

20 Los datos $^1\text{H-NMR}$, los datos IR, la estructura química y el punto de fusión del compuesto del título se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 8

Síntesis de 4-cloro-5-[3-(1,2,4-triazol-1-il)-2-ciclohexeno-1-oxo-2-

24 24
26

il]carbonil-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido (Compuesto No. 8)

El compuesto del título fue producido de la misma manera que en [4] del Ejemplo 1 excepto que se usó 1,2,4-triazol en lugar de pirazol.

Los datos ¹H-NMR, los datos IR, la estructura química y el punto de fusión del compuesto
5 del título se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 9

Síntesis de 4-cloro-5-[3-(1-indazolil)-2-ciclohexeno-1-one-2-il]carbonil-
2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido (Compuesto No. 9)

El compuesto del título se produjo de la misma manera que en [4] del Ejemplo 1 excepto
10 que se usó indazol en lugar de la pirazol usada en [4] del Ejemplo 1

Los datos ¹H-NMR, los datos IR, la estructura química y punto de fusión del compuesto del
título se muestran in Tabla 1.

Ejemplo 10

Síntesis de 4-metil-5-[1-oxo-3-(1-pirazolil)-2-ciclohexeno-2-il]carbonil
15 2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido (Compuesto No. 10)

El compuesto del título fue producido de la misma manera que en [4] del Ejemplo 1
excepto que se usó 4-metil-5-(3-cloro-1-oxo-2-ciclohexeno-2-il)carbonil

2,3-dihidrobenzotiofeno 1-1-dióxido en lugar de 4-cloro-5-(3-
cloro-1-oxo-2-ciclohexeno-2-il)carbonil-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido.

20 Los datos ¹H-NMR, los datos IR, la estructura química y el punto de fusión del compuesto
del título se muestran in Tabla 1.

Ejemplo 11

Síntesis de 5-cloro-6-(1-oxo-3-il-pirazolil)-2-ciclohexeno-2-

25 25 7A

Il)3carboniltiocroman 1,1-dióxido (Compuesto No. 11).

El compuesto del título fue producido de la misma manera que en [4] del Ejemplo 1

excepto que se usó 5-cloro-6-(3-cloro-1-oxo-2-ciclohexeno-2-

il)carboniltiocroman 1,1-dióxido en lugar de 4-cloro-5-(3-cloro-1-

5 oxo-2-ciclohexeno-2-il)carbonil-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido.

Los datos ¹H-NMR, los datos IR, la estructura química y el punto de fusión del compuesto del título se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 12

Síntesis de 4-ciano-5-(1-oxo-3-(1-pirazolil) 2 ciclohexeno-2-il)carbonil

10 2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido (Compuesto No. 12)

El compuesto del título fue producido de la misma manera que en [4] del Ejemplo 1

excepto que se usó 4-ciano-5-(3-cloro-1-oxo-2-ciclohexeno-2-il)carbonil-

2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido en lugar de 4-cloro-5-(3cloro-1-oxo-2-ciclohexeno-2-il)carbonil-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1 -dióxido.

15 Los datos ¹H-NMR, los datos IR, la estructura química y el punto de fusión del compuesto del título se muestran in Tabla 1.

Ejemplo 13

Síntesis de 4-cloro-3-metoxi-5-[1-oxo-3-(1-pirazolil)-2-ciclohexeno-2-

il]carbonil-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido (Compuesto No. 13)

20 El compuesto del título fue producido de la misma manera que en [4] del Ejemplo 1

excepto que se usó 4-cloro-3-metoxi-5-(3-cloro-1-oxo-2-ciclohexeno-2il)carbonil-2,3-

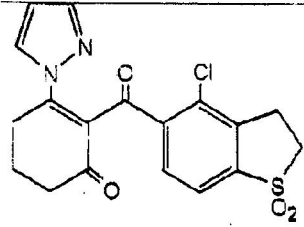
dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido en lugar de 4-cloro-5-(3-cloro-1-oxo-2-ciclohexeno-2-

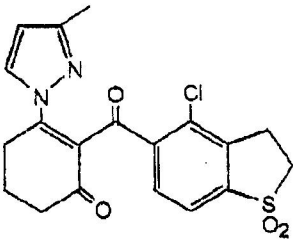
il)carbonil-2,3-dihidrobenzotiofeno 1,1-dióxido.

26 38
76

Los datos ¹H-NMR, los datos IR, la estructura química y el punto de fusión del compuesto del título se muestran in Tabla 1.

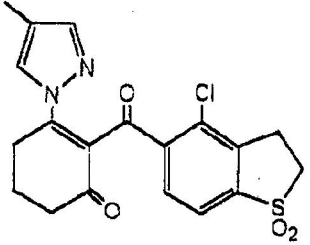
Tabla 1

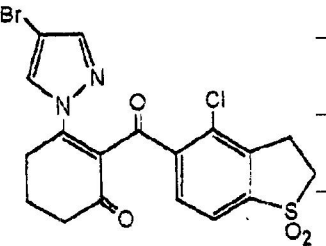
Compuesto No	Estructura química	NMR Ppm (CDCL ₃) TMS	IR cm ⁻¹	Punto de fusión (°C)
1		2.2-2.5(2H,m)	1660	209.1-213.7
		2.5-2.8(2H,m)	1615	
		2.9-3.2(2H,m)	1400	
		3.3-3.6(4H,m)	1380	
		6.44(1H,dd)	1300	
		7.52(1H,d)	1180	
		7.63(1H,d)	1120	
		7.77(1H,d)		
		7.79 (1H,d)		

2		2.06(3H,s)	1690	213.1-213.2
		2.2-2.4(2H,m)	1615	
		2.5-2.7(2H,m)	1545	
		2.9-3.1(2H,m)	1410	
		3.3-3.7(4H,m)	1305	
		6.20(1H,d)	1185	

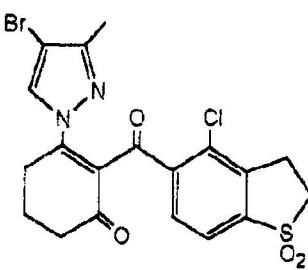
27 28 29

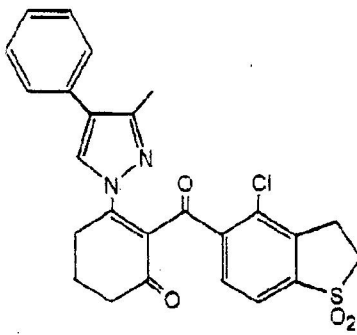
		7.62(1H,d)	1135	
		7.64(1H,d)		
		7.96(1H,d)		

3		2.05(3H,s)	1690	106.2-109.0
		2.2-2.4(2H,m)	1655	
		2.5-2.7(2H,m)	1615	
		2.9-3.1(2H,m)	1415	
		3.3-3.7(4H,m)	1300	
		7.34(1H,s)	1180	
		7.51(1H,s)	1135	
		7.61(1H,d)		
		7.94(1H,d)		

4		2.2-2.5(2H,m)	1695	166.0-167.2
		2.5-2.8(2H,m)	1620	
		2.9-3.1(2H,m)	1410	
		3.2-3.8(4H,m)	1295	
		7.47(1H,s)	1185	
		7.64(1H,d)	1140	
		7.80(1H,s)	1120	
		7.95(1H,s)		

28 80
28

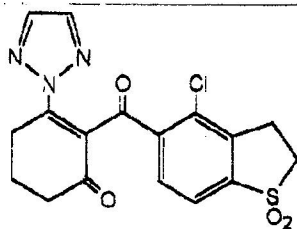
5		2.04(3H,s)	1695	212.7-215.9
		2.2-2.4(2H,m)	1650	
		2.5-2.7(2H,m)	1615	
		2.9-3.1(2H,m)	1410	
		3.3-3.7(4H,m)	1800	
		7.64(1H,d)	1140	
		7.71(1H,s)	1120	
		7.96(1H,d)		

6		2.15(3H,s)	1695	229.8-232.1
		2.2-2.5(2H,m)	1645	
		2.5-2.7(2H,m)	1605	
		2.9-3.2(2H,m)	1410	
		3.3-3.7(4H,m)	1295	
		7.2-7.4(5H,m)	1190	
		7.64(1H,d)	1130	
		7.76(1H,s)		
		8.01(1H,d)		

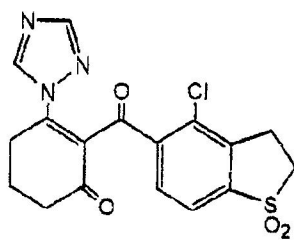
7		2.2-2.5(2H,m)	1695	88.3-92.5
		2.5-2.8(2H,m)	1660	
		3.2-3.3(6H,m)	1625	

29 81
29

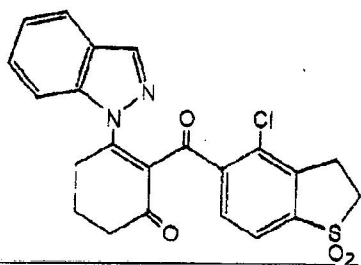
			7.65(1H,d)	1390	
			7.75(2H,s)	1310	
			8.02(1H,d)	1270	
				1135	



8			2.2-2.5(2H,m)	1685	90.6-101.6
			2.5-2.8(2H,m)	1655	
			3.0-3.2(2H,m)	1510	
			3.3-3.7(4H,m)	1410	
			7.67(1H,d)	1305	
			7.89(1H,s)	1185	
			7.99(1H,d)	1135	
			8.50(1H,s)		

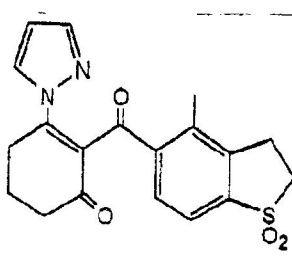


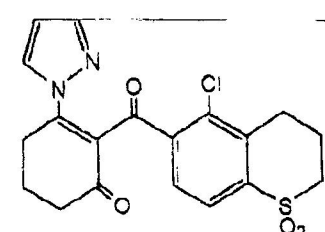
9			2.3-2.5(2H,m)	1690	103.9-109.3
			2.6-2.8(2H,m)	1655	
			3.1-3.7(6H,m)	1615	
			7.59(1H,d)	1300	
			7.97(1H,d)	1185	
			8.23(1H,d)	1135	



10			2.2-2.4(2H,m)	1690	265.6-288.2
----	--	--	---------------	------	-------------

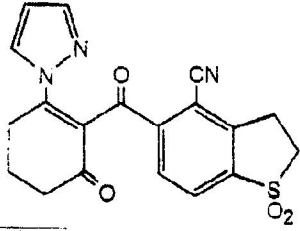
30 82
30

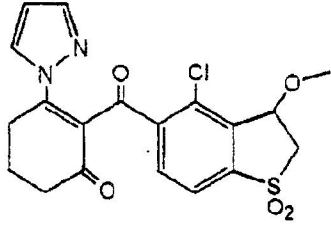
		2.5-2.7(2H,m)	1655	
		2.65(3H,s)	1615	
		3.0-3.2(2H,m)	1375	
		3.3-3.6(4H,m)	1290	
		6.42(1H,dd)	1185	
		7.47(1H,d)	1120	
		7.51(1H,d)	760	
		7.62(1H,d)		
		7.76(1H,d)		

11		2.2- 3.5(12H,m)	1695	Jarabe
		6.42(1H,dd)	1615	
		7.53(1H,d)	1375	
		7.75(1H,d)	1295	
		7.86(2H,s)	1190	
			1125	

12		2.2-2.5(2H,m)	2960	Jarabe
		2.6-2.8(2H,m)	1690	
		3.0-3.2(2H,m)	1615	
		3.60(4H,s)	1375	

3A 83
81

		6.45(1H,dd)	1300	
		7.50(1H,d)	1185	
		7.83(1H,d)	1120	
		7.98(1H,d)		
		8.16(1H,d)		

13		2.2-2.4(2H,m)	1695	Jarabe
		2.5-2.7(2H,m)	1655	
		3.0-3.2(2H,m)	1615	
		3.50(3H,s)	1395	
		3.6-3.7(2H,m)	1375	
		5.24(1H,dd)	1305	
		6.41(1H,dd)	1200	
		7.51(1H,d)	1185	
		7.63(1H,d)	1150	
		7.76(1H,d)		
		8.05(1H,d)		

Ejemplo 14

[1] Preparación de la Composición Herbicida

5 Talco (57 partes en peso), bentonita (40 partes en peso), ambos como portadores, y a alquilbenzenosulfonato de sodio (3 partes en peso) como surfactante se mezclaron uniformemente mediante pulverización para obtener un portador para la formulación de polvo humedecible. Luego, se mezclaron 10 partes en peso del compuesto azol obtenido en

32 84
32

el Ejemplo 1 y 90 partes en peso del transportador obtenido arriba mediante pulverización para una composición herbicida.

[2] prueba Herbicida

(1) tratamiento del suelo de los cultivos

- 5 Se sembraron semillas de seis especies diferentes de maleza y dos especies diferentes de cultivos en tierra en pots individuales Wagner de 1/5000 áreas, y se cubrieron con tierra. Las malezas de los cultivos usadas fueron *Echinochloa crus-galli*, *Setaria viridis*, *Alopecurus myosuroides*, *Abutilon theophrasti*, *Ambrosia artemisiifolia* y *Stellaria media*, y los cultivos utilizados fueron maíz y trigo. Luego, una cantidad de la composición herbicida preparada en [1] se suspendió en agua y la suspensión fue esparcida uniformemente en la superficie de la tierra.

Los pots tratados así fueron colocados en un invernadero para permitir que las semillas crecieran. Se determinó el efecto herbicida y los daños a los cultivos 20 días después del tratamiento con la composición herbicida. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

15 (2) tratamiento al follaje del cultivo

- Se sembraron semillas de seis especies diferentes de maleza de los cultivos y dos especies diferentes de cultivos en tierra de cultivo en pots individuales Wagner de 1/5000 áreas, y se cubrieron con tierra. Las malezas de los cultivos usadas fueron *Echinochloa crus-galli*, *Setaria viridis*, *Alopecurus miosuroides*, *Abutilon theophrasti*, *Ambrosia artemisiifolia* y *stellaria media*, y los cultivos usados fueron maíz y trigo. Los se colocaron entonces en un invernadero para permitir el crecimiento de las semillas.

Cuando las plantas alcanzaron una etapa de tres a cuatro hojas, se roció uniformemente una suspensión de agua que contenía una cantidad de la composición herbicida preparada en [1]

33
33/05

en el follaje a una tasa de 2,000 litros/ha. Las plantas tratadas se mantuvieron luego en un invernadero para su vegetación. Se determinaron el efecto herbicida y el daño a los cultivos 30 días después del tratamiento con la composición herbicida. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

5 (3) tratamiento de irrigación 3 días después del transplante

Se sembraron semillas de *Echinochloa oryzicola* y *Scirpus, juncoides* en la superficie de la tierra de un campo de arroz en un pote Wagner de 1/2000. Luego, se transplantaron las semillas de arroz de en una etapa de 2.5 de hoja en la tierra.

10 Luego de suministrar agua al pote de manera que tuviera una profundidad de agua irrigación de 3 cm, se colocó el pote en un invernadero 20 a 25°C para su vegetación.

Tres días después de este transplante, se agregó una cantidad de la composición herbicida preparada en [1] al agua de irrigación. Se determinaron el efecto herbicida y el daño al cultivo de arroz 30 días después del tratamiento con la composición herbicida. Los resultados se muestran en la Tabla 4. (4) tratamiento de irrigación (tratamiento 10 días

15 después del transplante)

Se sembraron semillas de *Echinochloa oryzicola* y *Scirpus juncoides* en la superficie de la tierra de un cultivo de arroz en un pote Wagner de 1/2000. Luego, se transplantaron las plantas de arroz en una etapa de 2.5 de hoja en la tierra.

20 Se ajustó la profundidad del agua mantenida en el pote a 3 cm y se colocó el pote en un invernadero ajustado a temperaturas de 20 a 25°C. Se permitió que las plantas crecieran en la condición para el crecimiento de plantas.

Tres días después del transplante de las plantas de arroz, se agregó una cantidad de la composición herbicida preparada en [1] al agua de irrigación. Se determinaron el efecto

34
84

herbicida y el daño al cultivo de arroz 30 días después del tratamiento con la composición herbicida. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

El grado de control, el efecto herbicida y el grado del daño a los cultivos en las pruebas herbicidas (1) a (4) se determinaron de la manera siguiente.

5 (a) grado de control

el grado de control (%) se calculó a partir de los pesos de las partes por encima de la tierra de las malezas frescas en el área tratada y el área no tratada usando la ecuación siguiente:

$$\text{Grado de control (\%)} = [1 - (\text{peso de las malezas en el área tratada}) / (\text{peso de las malezas en el área sin tratar})] \times 100$$

10 (b) efecto Herbicida

se determinó el efecto herbicida con base en las evaluaciones siguientes:

[efectos Herbicidas]	[grado de control]
0	Menor que 5% (casi ningún efecto)
1	5% a menor que 20%
2	20% a menor que 40%
3	40% a menor que 70%
4	70% a menor que 90%
5	90% o más (casi control completo)

(c) daño a las cosechas

se evaluó el daño a las cosechas con base en las siguientes evaluaciones:

[daño a las cosechas]	[daño Observado]
0	Ningún daño
1	Casi ningún daño

35
85 82

2	Daños leves
3	Daños significativos
4	Daños marcados
5	Muerte casi completa

Ejemplos 15 a 26

[1] Preparación de composiciones herbicidas

Las composiciones herbicidas se prepararon de la misma manera que en [1] del Ejemplo 14 excepto que la compuesto azol fue reemplazado por los compuestos azol de los

5 Ejemplos 2 a 13.

[2] pruebas Herbicida

Las pruebas herbicidas fueron realizadas de la misma manera que en [2] del Ejemplo 14 excepto que se reemplazó la composición herbicida por las composiciones herbicidas preparadas en [1] arriba.

10 Los resultados de las pruebas herbicidas se muestran en Tablas 2 a 4.

Tabla 2

Ejemplo No	Compuesto No	Tasa de Aplicación (g/ha)	Efecto Herbicida						Daño	
			A*	B*	C*	D*	E*	F*	I*	II*
14	1	3000	5	4	3	5	5	4	0	1
15	2	3000	5	4	3	5	5	3	0	1
16	3	3000	5	5	3	5	4	4	0	1
17	4	3000	5	4	3	5	5	4	0	0
18	5	3000	4	3	3	5	5	3	0	0

36 88
26

19	6	3000	4	3	2	4	4	3	0	0
20	7	3000	5	3	3	5	5	3	0	0
21	8	3000	5	4	3	5	5	4	0	1
22	9	3000	5	3	3	5	5	3	0	0
23	10	3000	5	4	3	5	5	4	0	0
24	11	3000	5	4	3	5	5	4	0	0
25	12	3000	5	4	3	5	4	3	0	0
26	13	3000	5	5	3	5	5	5	0	1

A* es Echinochloa crus-galli, B* es Setaria Viridis, C* es Alopecurus myosuroides, D* es Abutilon Theophrasti, E* es Ambrosia Artemisifolia, F* es Stellaria media, I* es maíz y II* es trigo

Tabla 3

Ejemplo No	Compuesto No	Tasa de Aplicación (g/ha)	Efecto Herbicidas						Daños	
			A*	B*	C*	D*	E*	F*	I*	II*
14	1	3000	5	4	3	5	5	4	0	1
15	2	3000	5	3	4	5	5	5	0	2
16	3	3000	5	4	3	5	5	4	0	2
17	4	3000	5	5	4	5	5	5	0	2
18	5	3000	5	3	3	5	5	4	0	1
19	6	3000	4	2	2	5	4	3	0	0
20	7	3000	5	5	4	5	5	5	0	2

37 82

21	8	3000	5	5	4	5	5	5	0	1
22	9	3000	5	3	3	5	5	4	0	0
23	10	3000	5	5	4	5	5	5	0	1
24	11	3000	5	5	3	5	5	5	0	1
25	12	3000	5	4	3	5	5	4	0	0
26	13	3000	5	5	4	5	5	5	1	2

A* es Echinochloa crus-galli, B* es Setaria Viridis, C* es Alopecurus myosuroides, D* es Abutilon Theophrasti, E* es Ambrosia Artemisifolia, F* es Stellaria media, I* es maíz y II* es trigo.

Tabla 4

			Tratamiento 3 días después del transplante			Tratamiento 10 Días después del transplante	
Ejemplo No	Compuesto No	Tasa de Aplicación (g/ha)	Efecto Herbicida		Daños	Efecto Herbicida	
			G*	H*		G*	H*
14	1	300	5	5	0	5	5
15	2	300	5	5	0	5	4
16	3	300	5	5	0	4	5
17	4	300	5	5	0	5	5
18	5	300	5	5	0	4	5
19	6	300	1	3	0	2	3

38
88 10

20	7	300	5	5	0	2	5
21	8	300	5	5	0	5	5
22	9	300	5	5	0	1	4
23	10	300	5	5	0	4	4
24	11	300	5	5	0	5	5
25	12	300	5	5	0	4	5
26	13	300	5	4	1	5	3

G* es *Echinochloa oryzicola*, H* es *Scirpus juncoides* y III* son los cultivos de arroz .

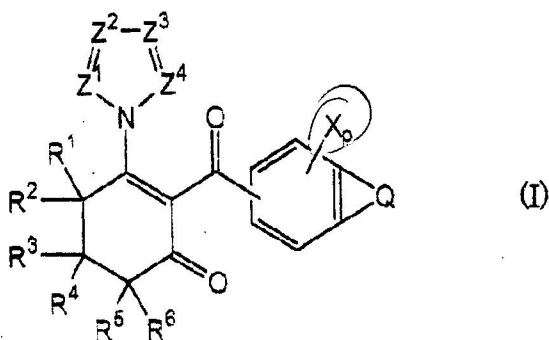
Aplicabilidad industrial

Los compuestos azol de la presente invención son útiles como componentes efectivos de las composiciones herbicidas y menos perjudiciales para cultivos tales como campos cultivados y cultivos de arroz, y tienen un amplio espectro del control de la maleza con una tasa de aplicación baja

REIVINDICACIONES

1 Un compuesto azol representado por la fórmula siguiente (I)

5



en donde :

10 Q es un grupo divalente que tiene 3 a 5 anillo-formador de átomos que forman un anillo condensado de 5 a 7 miembros saturados o no saturados junto con dos anillos de benceno carbono en el cual Q esta enlazado, uno o dos de esos anillos formando átomos siendo átomo o átomos seleccionados del nitrógeno, oxígeno y azufre;

Dicho anillo-formador de átomos constituye Q pueden tener uno o más sustitutos seleccionados del grupo que consiste en C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ haloalquilo, C₁-C₆ alcoxi, C₁-C₆ haloalcoxi, hidroxilo, mercapto, oxo, tioxo, hidroximino, C₁-C₆ alcoxiimino, hidrazono, C₁-C₆ monoalquilhidrazono y C₁-C₆ dialquilhidrazono.

El anillo-formador de átomos que constituye Q o un par de anillos-formador de átomos adyacente pueden ser sustituidos por un sustituto divalente seleccionado entre el grupo consistente en dioxietileno, ditioetileno, dioxipropileno y ditio propileno, dicho sustituto divalente siendo opcionalmente sustituido por halógeno o C₁-C₆ alquilo.

40
90 *AD*

X es halógeno, C₁-C₆, alquilo, C₁-C₆ haloalquilo, C₁-C₆ alcoxi, C₁-C₆ haloalcoxi, C₁ C₆ alquiltio, C₁-C₆ alquilsulfinil, C₁-C₆ alquilsulfonil, amino, C₁-C₆ monoalquilamino, C₁-C₆ dialquilamino, ciano o nitro;

p es 1 o 2;

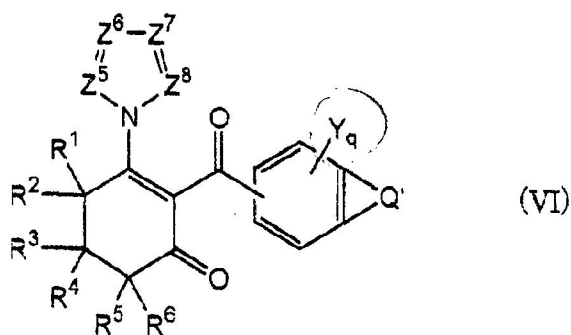
- 5 R¹ a R⁶ son cada uno hidrógeno, halógeno, C¹-C⁶ alquilo o C¹-C⁶ haloalquilo; y
Z¹ a Z⁴ son cada uno nitrógeno o CR⁷ en donde R⁷ es hidrógeno, halógeno, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆, haloalquilo, nitro, fenilo que pueden ser substituidos, y un par de CR⁷ adyacentes, si pueden juntos formar un anillo de benceno que puede ser sustituido por halógeno, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ haloalquilo o nitro.

- 10 2. El compuesto azol de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el Z¹ de la formula (I) es nitrógeno.

3. El compuesto azol de acuerdo con la reivindicación 1, en donde por lo menos uno de dos átomos que forman un anillo enlazados al anillo de benceno es azufre.

4. El compuesto azol de acuerdo con la reivindicación 1, en donde Z¹ es nitrógeno y por lo menos uno de dos átomos que forman un anillo enlazados al anillo de benceno es azufre.

- 15 5. Un compuesto azol representado por la fórmula siguiente (VI):

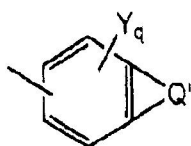


20

En donde :

R^1 a R^6 son cada uno hidrógeno, halógeno, C_1-C_6 alquilo o C_1-C_6 haloalquilo

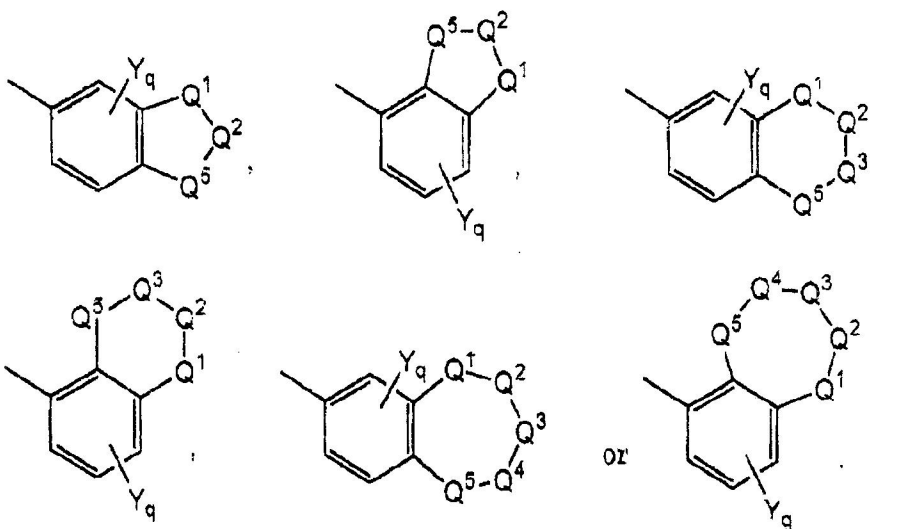
Z^5 a Z^8 son cada uno nitrógeno o CR^{11} en donde R^{11} es hidrógeno, halógeno, C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 haloalquilo, nitro, ciano o fenil que pueden ser sustituidos, y cuando el Z^i y Z^{i-1} adyacente, en donde i es 5, 6 o 7, son ambos CR^{11} , los sustitutos en los átomos de carbono pueden formar en conjunto un anillo de benceno que puede ser sustituido por halógeno, C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 haloalquilo o nitro:



10

es un anillo condensado saturado o no saturado de 5 a 7 miembros representado por la formula siguiente:

15



20

En donde hasta dos átomos que forman un anillo Q^1 a Q^5 son átomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre, con la condición de que Q^1 no es azufre, dichos átomos que

forman un anillo Q^1 a Q^5 tienen opcionalmente uno o más sustitutos seleccionados entre el grupo que consiste en C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 haloalquilo, C_1-C_6 alcoxi, C_1-C_6 haloalcoxi, hidroxilo, mercapto, oxo, tioxo, hidroximino, C_1-C_6 alcoximino, hidrazono, C_1-C_6 monoalquilhidrazono y C_1-C_6 dialquilhidrazono, y dichos átomos que forman un anillo de Q^1 o un par de átomos que forman un anillo adyacente están opcionalmente sustituidos por un sustituto divalente seleccionado entre el grupo que consiste en dioxietileno, ditioetileno, dioxipropileno y ditio propileno para formar una estructura de anillo que puede ser sustituida por halógeno o C_1-C_6 alquilo;

Y es halógeno, nitro, amino, ciano, hidróxido, mercapto, R^8 , OR^8 , SR^8 ,

- 10 SO_2R^8 , NR^9R^{10} o $NHCOR^8$ en donde R^8 es C_1-C_6 alquil lineal, ramificado o cíclico que puede contener un enlace de haloalquilo C_1-C_6 insaturado, lineal, ramificado o cíclico que puede contener un enlace insaturado, fenil que puede ser sustituido o bencil que puede ser sustituido, y R^9 y R^{10} son cada uno C_1-C_6 alquil hidrógeno, lineal, ramificado o cíclico que puede contener un enlace insaturado, C_1-C_6 haloalquil lineal, ramificado o cíclico que
- 15 puede contener un enlace insaturado, fenil que puede ser sustituido o bencil que puede ser sustituido, dicho R^9 a R^{10} estando enlazado opcionalmente entre sí para formar una estructura de anillo y

q es 0, 1 o 2.

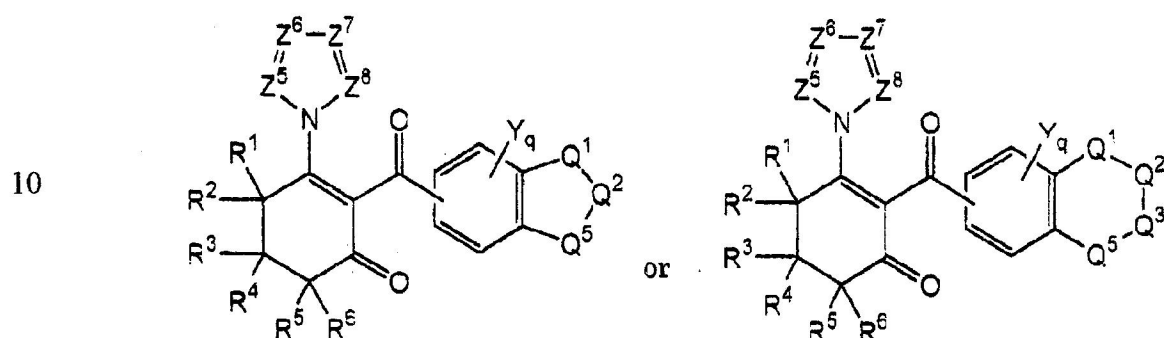
6. El compuesto azol de acuerdo con la Reivindicación 5, en donde dicho anillo-formador de átomo Q^5 es azufre.
- 20

7. El compuesto azol de acuerdo con la Reivindicación 6, en donde dicho anillo-formador de átomo Q^1 es carbono.

8. El compuesto azol de acuerdo con la Reivindicación 6 u 7, en donde dicho anillo-formador de átomo Q^2 a Q^4 son carbonos.

9. El compuesto azol de acuerdo con la Reivindicación 7 o 8, en donde los sustitutos en dichos átomos Q^1 que forman un anillo es hidrógeno, C_1 - C_6 alquil, C_1 - C_6 alcoxi, oxo o C_1 - C_6 alcoxiimino.

10. El compuesto azol de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 9, representado por la fórmula siguiente:



En donde R_1 a R_7 , Z_5 a Z_8 , Q_1 a Q_3 , Q_5 , Y y q son definidas en la reivindicación 5.

11. El compuesto azol de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 10, en donde Y es halogeno, nitro; ciano, R^8 , OR^8 , SR^8 o SO_2R^8 en donde R^8 es como se definió en la Reivindicación 5.

12. El compuesto azol de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 11, en donde R^1 a R^6 son hidrógenos.

13. El compuesto azol de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 12, en donde Q^1 es CH_2 .

14. El compuesto azol de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 12, en donde cada uno entre Q^1 a Q^4 es CH_2 .

15. El compuesto azol de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 14, en donde Z^5 es nitrógeno.
16. Un herbicida que comprende por lo menos un compuesto azol como se describe en la reivindicación 1 a 4 como un componente efectivo.
- 5 17. El herbicida de acuerdo con la reivindicación 16, en una formulación de polvo húmedo que comprende 5 a 55% de peso del compuesto azol, 40 a 93% de peso de diluyente sólido y 2 a 5% de peso de un agente tensoactivo.
18. El herbicida de acuerdo con la reivindicación 16, en una formulación emulsificable concentrada comprendiendo 10 a 50% de peso del compuesto azol, 35 a 85% de peso de un
10 solvente y 5 a 15% de peso de un agente tensoactivo.
19. El herbicida de acuerdo con la reivindicación 16, en formulación en polvo o granulado comprendiendo 1 a 15% de peso del compuesto de azol, 80 a 97% de peso de un diluyente sólido y 2 a 5% de peso de un agente tensoactivo.
20. Una composición herbicida comprendiendo 5 a 55% de peso del compuesto de azol
15 descrito en las reivindicaciones 1 a 4, 40 a 93% de peso de un diluyente sólido y 2 a 5% de peso de un agente tensoactivo.
21. La composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 20, en una formulación de polvo húmedo.
22. Una composición herbicida comprendiendo 10 a 50% por peso del compuesto azole
20 descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, 35 a 85% por peso de solvente y 5 a 15% de peso de un agente tensoactivo.
23. La composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 22, en una formulación de emulsificable concentrado.

45
95

24. Una composición herbicida comprendiendo 1 a 15% de peso del compuesto de azol descrito en alguna de las reivindicaciones 1 a 4, 80 a 97% de peso de diluyente sólido y 2 a 5% de peso del agente tensoactivo.
25. La composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 24, en formulación en polvo o granulada.
26. Un herbicida comprendiendo por lo menos un compuesto azol descrito en una de las reivindicaciones 5 a 15 como un componente efectivo.
27. El herbicida de acuerdo con la reivindicación 26, en formulación de polvo húmedo comprendiendo 5 a 55% de peso del compuesto azol, 40 a 93% de peso de un diluyente sólido y 2 a 5% de peso de agente tensoactivo.
28. El herbicida de acuerdo con la reivindicación 26, en formulación emulsificable concentrada comprendiendo 10 a 50% de peso del compuesto azol, 35 a 85% de peso de un solvente y 5 a 15% de peso del agente tensoactivo.
29. El herbicida de acuerdo con la reivindicación 26, en formulación en polvo o granulado comprendiendo 1 a 15% de peso del compuesto azol, 80 a 97% de peso del diluyente sólido y 2 a 5% de peso del agente tensoactivo.
30. Una composición herbicida comprendiendo 5 a 55% de peso del compuesto azol descrito en cualquiera de las reivindicaciones 5 a 15, 40 a 93% de peso del diluyente sólido y 2 a 5% de peso del agente tensoactivo.
31. La composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 33, en una formulación de polvo húmedo.

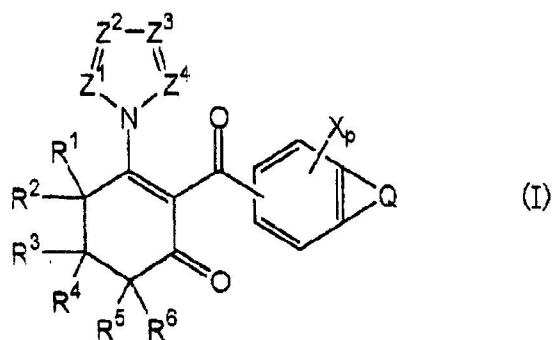
32. Una composición herbicida comprendiendo 10 a 50% por peso del compuesto azol descrito en cualquiera de las reivindicaciones 6 a 15, 35 a 85% por peso del solvente y 5 a 15% del peso del agente tensoactivo.
- 5 33. La composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 32, en una formulación emusificable concentrada.
34. Una composición herbicida comprendiendo 1 a 15% de peso del compuesto azol descrito en cualquier de las reivindicaciones 5 a 15, 80 a 97% de peso de un diluyente sólido y 2 a 5% de peso del agente tensoactivo.
- 10 35. La composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 34, en formulación en polvo o granulada.
36. Un herbicida para ser usado en un campo de arroz, seleccionado del herbicida descrito en cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19 y 26 a 29.
37. Una composición herbicida para ser usada en un campo de arroz, seleccionado de la composición herbicida descrita en cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25 y 30 a 35.

47 92

RESUMEN

Los compuestos Azol se representan mediante la fórmula siguiente (I)

5



- 10 En donde, Q, X, p, R¹ a R⁶ y Z¹ a Z⁴ son como se define en la divulgación, y las composiciones herbicidas contienen los compuestos azol de la fórmula (I) en cantidades herbicidalmente efectivas. Los compuestos de la fórmula (I) son menos dañinos para las cosechas cultivadas y tienen un espectro amplio de control de malezas con menos tasas de aplicación.

**HUMBERTO RUBIO & CIA LTDA.
ABOGADOS**

Propiedad Industrial e Intelectual
BOGOTA - COLOMBIA

PODER

El abajo firmado **Kazuto TOMINAGA**

**Director General de Propiedad Industrial
de IDEMITSU KOSAN CO., LTD.**

domiciliado en **1-1, Marunouchi 3-chome, Chiyo-
da-ku, Tokio, Japon.**

por el presente conferimos poder amplio y suficiente

**HUMBERTO RUBIO & CIA LTDA. y/o
HUMBERTO RUBIO CAMACHO y/o TINEKE
STOL y/o HUMBERTO RUBIO STOL**

para solicitar ante las oficinas y autoridades correspondientes la obtención de registros, renovaciones, traspasos y en general todo lo relacionado con el mantenimiento, obtención y protección de sus marcas de fábrica, denominaciones comerciales, marcas de comercio y patentes, licencias sanitarias a cuyo efecto le faculta para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios en cumplimiento del objeto indicado; elevar solicitudes, descripciones, protestas, declaraciones, apelaciones y reclamos; abonar todos los impuestos y cuotas de cualquier otros pagos determinados por la Ley; recibir todos los documentos presentados, solicitar testimonios, desistir y enmendar solicitudes, cobrar y percibir para oponerse y protestar contra cualquier solicitud, que a juicio del apoderado, pudieran prestarse a confusión o infringir o de cualquier modo perjudicar las marcas, denominaciones o patentes del Mandante. A los mandatarios se les otorga autorización amplia y bastante para contestar todos los reclamos y las demandas presentadas ante autoridades administrativas y judiciales, desistir de proceimientos, transar conflictos, pudiendo así mismo sustituir este Poder en todo o en parte y revocar dichas sustituciones.

Given and signed this

in/en

Signature

**NOTARIZATION AND LEGALIZATION BEFORE
COLOMBIAN CONSULATE IS REQUIRED.**

Como Notario Voluntario (2)
Santafé de Bogotá, He go constar
que esta Fotocopia coincide con
su Original que he tenido a la
vista.
14 JUN. 2000

Para patentes, modelos, dibujos, marcas de fábrica de comercio y nombres comerciales. Licencias y registros sanitarios.
For patents, designs, trademarks, ensigns, commercial names. License health registrations

POWER OF ATTORNEY

The undersigned **Kazuto TOMINAGA**,
General Manager of Intellectual Property
Center of IDEMITSU KOSAN CO., LTD.

from **1-1, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku,
Tokyo, Japan**

hereby grant full and sufficient Power of Attorney to

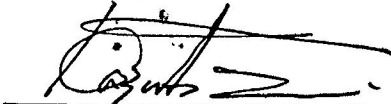
**HUMBERTO RUBIO & CIA LTDA. y/o
HUMBERTO RUBIO CAMACHO y/o TINEKE STOL
y/o HUMBERTO RUBIO STOL.**

to apply before the proper officers and authorities the issue of registrations, renewals, assignments, proofs of renewals and in general all that is related to the maintenance, obtention and protection of its trademarks, tradenames, commercial marks, patents and sanitary licenses; to which end it empowers them to take all steps necessary before said authorities for the object stated; to file petitions, prepare descriptions; make protests, declarations, appeals and objections; pay taxes and other charges required by law; apply for certifications, receive documents and take testimony abandon and amend applications and collect refunds; to oppose, ask for the cancellation of and protest any application or registration which in their judgment could lend to confusion or could be considered an infringement or could in any form prejudice the undersigned's trademarks, tradenames, patents and commercial marks. To the said mandatories sufficient Power is granted hereby to answer in the matter of all claims and demands that maybe presented, before administrative or judicial officers of any class, giving them likewise Power to abandon proceeding, settle conflicts, substitute these present in whole or in part and revoke such substitutions.

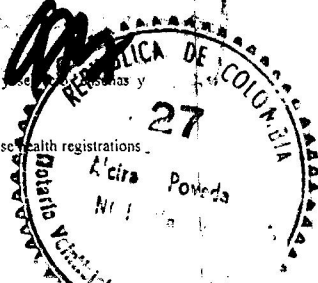
/Dado y firmado hoy

at Tokyo, Japan
on May 24, 2000

Firma **Idemitsu Kosan Co., Ltd.**



**Kazuto Tominaga/General Manager of Intellectual
Property Center**



ABOGADOS

Propiedad Industrial e Intelectual

CERTIFICADO NOTARIAL (Individuo)

A los días del mes de 19 ante mi,
Notario Público de compareció personalmente

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

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy 2 de junio de 1 2.000 ~~xx~~
compareció(eron) personalmente
Kazuto TOMINAGA

a quien(es) conozco como la(s) persona(s) que
firma(n) este documento en representa- ción de la
sociedad/compañía denominada

IDEMITSU KOSAN CO., LTD.

Certifico:

a) Que

IDEMITSU KOSAN CO., LTD.

es una sociedad/compañía legalmente constituida y
existente de acuerdo con las Leyes de
JAPON

b) Que el domicilio de dicha sociedad/compañía es

**1-1, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku,
Tokio, Japon.**

c) Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el
presente poder están comprendidos dentro del objeto
social de la mencionada sociedad/compañía.

d) Que

Kazuto TOMINAGA

está autorizado para otorgar el presente poder. Lo
anterior está probado por medio de los siguientes
documentos, que certifico he visto:

Ciudad **Tokio** hoy 2 de junio
de ~~19~~ 2.000.

Notario Público

NOTARIAL CERTIFICATE (Individual)

On this day of 19 before me, a Notary
Public of personally appeared to
me known, and known to me to be the person(s) who
executed that foregoing document, and who has
(have) legal capacity to execute it.

NOTARIAL CERTIFICATE (Corporation)

On this day of 19
personally appeared

whom I know to be the person(s) who signed this
document as representative(s) of the
corporation/company named

I Certify:

a) That

is a corporation/company legally constituted and in
existence accordance with the law of

b) That the domicile of said corporation/company is

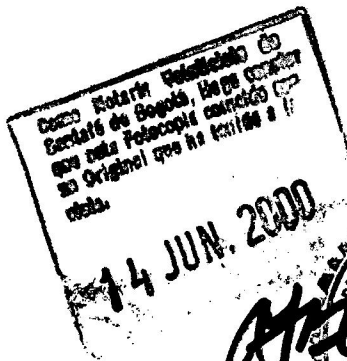
c) That the purpose or purposes for which the present
Power of Attorney is granted are compromised within
the object set forth in the charter of the mentioned
corporation/company.

d) That Mr(s).

is authorized to grant the present Power of Attorney.
The aforementioned was duly proven through the
following documents and I duly verify having seen
them. State

This day of 19

Public Notary



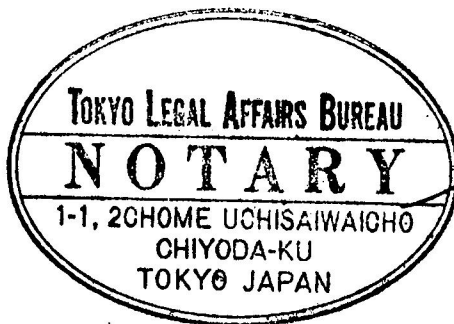
Registration No.

Como Notario Publico de
Ecuador de Bogota, Hago constar
que esta Fotocopia coincide con
su Original que he tenido a la
vista. 14 JUN. 2000

NOTARIAL CERTIFICATE

I, undersigned Notary, do hereby certify that
Eiji YOSHII an agent of Kazuto TOMINAGA, General Manager
of Intellectual Property Center of IDEMITSU KOSAN CO., LTD.
being legally constituted and existing in accordance with
the Laws of Japan and located at 1-1, Marunouchi 3-chome,
Chiyoda-ku, Tokyo, Japan
who has been authorized to sign the attached document,
has stated in my very presence that said Kazuto TOMINAGA
acknowledged himself to have signed the attached document
and that his signature is true and genuine.

Dated: on this 2nd day of June , 2000 , Tokyo



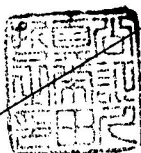
Tetsu Maeda
TETSU MAEDA
NOTARY

NO. 1-1, 2-CHOME UCHISAIWAICHO
CHIYODAKU TOKYO JAPAN

平成 12 年 登簿 第 825 号

認 証

囑託人出光興産株式会社知的財産センター所長富永一途の
代理人吉井栄治は、本公証人に対し、囑託人が別添文書に
署名したことを自認している旨陳述した。



よって、これを認証する。

平成 12 年 6 月 2 日、本公証人役場において

東京都千代田区内幸町 2 丁目 1 番 1 号

霞ヶ関公証役場

東京法務局所属

公証人

真 栄 田 哲

総公証 No 010422 号

証 明

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

平成 12 年 6 月 2 日

東京法務局長

櫻 井

浩



CERTIFICATE

This is to certify that the signature affixed above has been provided
Notary, duly authorized by the Tokyo Legal Affairs Bureau and that
the Official Seal appearing on the same is genuine.

Date

JUN 2 2000

Hiroshi SAKURAI

Director of the Tokyo Legal Affairs Bureau

Official
Ministry of Foreign Affairs
(Consular and Foreign Policy Division)
Tokyo, JUN - 2 2000
for legalization by the foreign consul in Japan,
this is to certify that the Seal affixed hereto
is genuine.
T. Mochizuki



CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA
TOKIO-JAPON

El Suscrito, Encargado de las Funciones Consulares en Tokio, vistos los siguientes documentos:

- 1) Certificado de Registro Mercantil de la Compañía;
- 2) Certificado auténtico sobre autorización para otorgar el poder,

CERTIFICA

Que la compañía **IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.**, está conformada de acuerdo con las leyes del Japón y cumple con su objeto social conforme a las mismas. Que el señor **KAZUTO TOMINAGA** en su carácter de "GENERAL MANAGER OF INTELLECTUAL PROPERTY CENTER" de la citada compañía, está autorizado para conferir el poder adjunto.

Que el señor **TAKESHI MOCHIZUKI**, quien autentica el mencionado documento, es funcionario autorizado de la División Consular del Ministerio de Relaciones Exteriores del Japón, y su firma coincide con la registrada en este Consulado.

El Encargado de las Funciones Consulares no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento adjunto.

Tokio, 6 de Junio, 2000



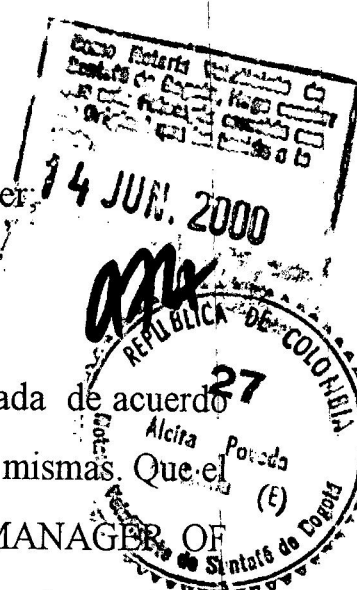
Juan Pablo Turbay
JUAN PABLO TURBAY
Segundo Secretario
Encargado de
las Funciones Consulares

Número: 70

Derechos:US\$107

(Ciento siete dólares)

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2000 JUN 13 A 8:37

JEFE DE RELACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

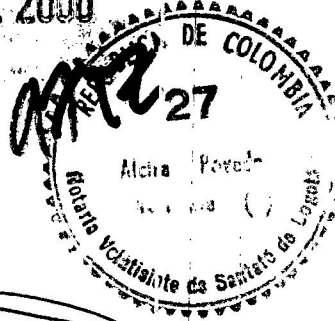
MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

07/02/01

CUYA FIRMA APROBE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

como Notario Voluntario de
Santafé de Bogotá, Hago constar
que esta Fotocopia coincide con
su Original que he firmado e
otorgado.

14 JUN. 2000



52
102 704

Firmado, el 24 de Mayo del 2.000 en Tokio, Japón,

Kazuto Tominaga- Gerente General del Centro de Propiedad Intelectual

Registro No. 825 del 2000

CERTIFICADO NOTARIAL

El suscrito, Notario CERTIFICA que Eiji YOSHII, un Agente de Kazuto TOMINACA, Gerente general del Centro de propiedad intelectual, debidamente constituido y existente de acuerdo con las leyes del Japón, localizado en 1-1 Marunouchi 3-chome, Chiyoda, Tokio, Japón, cuya firma ha sido autorizada para firmar el documento anexo indico que dicho Kazuto TOMINACA aceptó en mi presencia haber firmado el documento anexo y que su firma es verdadera y genuina.

Fecha Junio 2 del 2.000

Firmado, Tetsu maeda Notario

N 1-1, 2-CHOME UCHISAIWACHO* - CHIYODAKU - TOKIO JAPON

CERTIFICADO

El presente para certificar que la firma anterior del notario está debidamente autorizada por la Oficina de Asuntos Legales y que su sello es genuino.

Firmado, el 2 de Junio del 2.000

Hiroshi Sakurai

Director de la Oficina de Asuntos Legales

FIRMA Y SELLO DE LA CANCELLERIA, MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES CERTIFICANDO QUE LA FIRMA ANTERIOR ES VERDADERA.

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES No. 077821 DE JUNIO 13 DEL 2.000

EL JEFE DE LEGALIZACIONES DE SANTA FE DE BOGOTA, D.C.

Clase 1021 - 1022 - 1023 - 1024
TRADUCCION OFICIAL INGLÉS - FRANCÉS - ESPAÑOL
RES. MIN. JUSTICIA 6684 de 1978

0508

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2000 JUN 14 14:11

OFICE DE LEGALIZACION
SANTAFÉ DE BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

Quintero
191425

Perez
Cuya firma aparece en el
documento descrita
las funciones indicadas

Centro Notarial
Calle de Bogotá, 141
Código Postal 110010
Bogotá, D.C.
94 JUN. 2000

REPUBLICA DE COLOMBIA
27
Alcira Poveda
Lectislate de Santafé de Bogotá

57
103 X 65

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 5月13日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第132791号

出 願 人

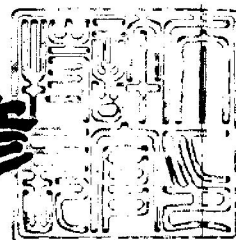
Applicant (s):

出光興産株式会社

2000年 4月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3031772

57
104 106

【書類名】 特許願

【整理番号】 N99-0032

【提出日】 平成11年 5月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07D 413/06
A01N 43/80

【発明の名称】 アゾール系化合物および除草剤

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

 【氏名】 斉藤 雅俊

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

 【氏名】 関口 浩紀

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

 【氏名】 尾川 新一郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000183646

 【氏名又は名称】 出光興産株式会社

 【代表者】 出光 昭

【代理人】

 【識別番号】 100081765

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 032517

 【納付金額】 21,000円

5p
105 X

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9201725

【プルーフの要否】 要

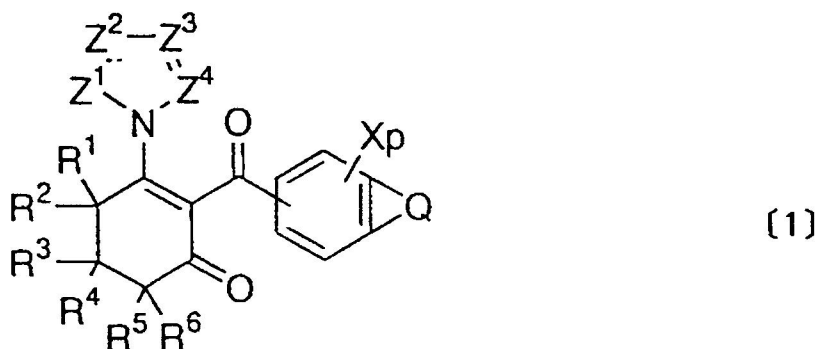
【書類名】 明細書

【発明の名称】 アゾール系化合物および除草剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式〔1〕で表されるアゾール系化合物。

【化 1】



〔式〔1〕中、Qは、5～7員の飽和縮合環または不飽和縮合環を構成する3～5の環原子（この環原子の2個までは窒素、酸素および硫黄から選択される原子である）を含有し、Qを構成する環原子は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のハロアルコキシ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、オキソ基、チオキソ基、ヒドロキシイミノ基、炭素数1～6のアルコキシイミノ基、ヒドラゾノ基、炭素数1～6のモノアルキルヒドラゾノ基、炭素数1～6のジアルキルヒドラゾノ基から選択される1つまたは2つ以上の置換基を有していてもよく、Qを構成する環原子に炭素が含まれる場合には同一炭素または隣接炭素がエチレンジオキシ基、エチレンジチオ基、プロピレンジオキシ基またはプロピレンジチオ基からなる置換基によって置換されていてもよく、さらにこれらの置換基はハロゲン原子または炭素数1～6のアルキル基で置換されていてもよい。また、Xは、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のハロアルコキシ基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素

数 1～6 のアルキルスルフィニル基、炭素数 1～6 のアルキルスルホニル基、アミノ基、炭素数 1～6 のモノアルキルアミノ基、炭素数 1～6 のジアルキルアミノ基、シアノ基またはニトロ基であり、 p は、1 または 2 であり、 $R^1 \sim R^6$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロアルキル基であり、 $Z^1 \sim Z^4$ は、窒素原子または CR^7 (ただし、 R^7 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロアルキル基、ニトロ基または置換基を有していてもよいフェニル基である) であり、隣接する Z がともに CR^7 である場合には、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロアルキル基またはニトロ基で置換されていてもよいベンゼン環を形成していてもよい。]

【請求項 2】 一般式〔1〕における Z^1 が、窒素原子である請求項 1 に記載のアゾール系化合物。

【請求項 3】 一般式〔1〕における Q を構成する環原子のうちのベンゼン環に隣接する 2 つの原子のうちの少なくとも 1 つが、硫黄原子である請求項 1 に記載のアゾール系化合物。

【請求項 4】 一般式〔1〕における Z^1 が窒素原子であり、かつ Q を構成する環原子のうちのベンゼン環に隣接する 2 つの原子の少なくとも 1 つが、硫黄原子である請求項 1 に記載のアゾール系化合物。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載のアゾール系化合物を有効量含有する除草剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なアゾール系化合物と、このアゾール系化合物を有効成分とする除草剤に関する。さらに詳しくは、栽培植物の育成を阻害する畑地雑草や水田雑草に効率的な除草剤として有用性の高いアゾール系化合物とこれを有効成分として含有する除草剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、アゾール化合物に化学構造的に近い化合物として、単環式ベンゾイル構造を持つモルホリン環やピロリジン環、ピラジン環などの飽和かつ窒素原子を含むヘテロ環化合物は知られている（特開昭62-298563号公報、特開平7-196585号公報）が、縮合環式ベンゾイル構造を持つアゾール化合物は知られていない。そして、上記公報においては、単環式ベンゾイル構造を持つ化合物が除草活性を有することは示されているが、縮合環式ベンゾイル構造を持つアゾール化合物に関する記載はない。

【0003】

除草剤は、栽培植物の育成を阻害する雑草の防除作業の省力化と、農園芸作物などの生産性向上にとって重要な薬剤である。そこで、長年にわたって、人畜に対して安全であり、また選択性に優れていて栽培作物に対する薬害が少なく、しかも広範な雑草に対して除草効果の高い除草剤の開発が要望されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、栽培作物として、特にトウモロコシや小麦、水稻に対する薬害が少なく、かつ広範囲な雑草を低薬量で防除することのできる新規な化学構造を有するアゾール系化合物と、これを有効成分として含有する除草剤を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するため、鋭意研究を重ねた結果、特定の化学構造を有するアゾール系化合物が、トウモロコシや小麦、水稻などの栽培作物に対する薬害が少なく、広範囲な種類の雑草を低薬量で防除し得ることを見出し、これら知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】

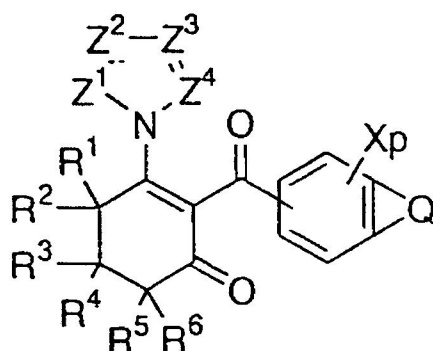
すなわち、本発明の要旨は、下記のとおりである。

(1) 下記一般式〔1〕で表されるアゾール系化合物。

【0007】

5A
109 YAD

【化 2】



(1)

【0008】

〔式〔1〕中、Qは、5～7員の飽和縮合環または不飽和縮合環を構成する3～5の環原子（この環原子の2個までは窒素、酸素および硫黄から選択される原子である）を含有し、Qを構成する環原子は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のハロアルコキシ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、オキソ基、チオキソ基、ヒドロキシイミノ基、炭素数1～6のアルコキシイミノ基、ヒドラゾノ基、炭素数1～6のモノアルキルヒドラゾノ基、炭素数1～6のジアルキルヒドラゾノ基から選択される1つまたは2つ以上の置換基を有していてもよく、Qを構成する環原子に炭素が含まれる場合には同一炭素または隣接炭素がエチレンジオキシ基、エチレンジチオ基、プロピレンジオキシ基またはプロピレンジチオ基からなる置換基によって置換されていてもよく、さらにこれら置換基はハロゲン原子または炭素数1～6のアルキル基で置換されていてもよい。また、Xは、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のハロアルコキシ基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数1～6のアルキルスルフィニル基、炭素数1～6のアルキルスルホニル基、アミノ基、炭素数1～6のモノアルキルアミノ基、炭素数1～6のジアルキルアミノ基、シアノ基またはニトロ基であり、pは、1または2であり、 $R^1 \sim R^6$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロアルキル基であり、 $Z^1 \sim Z^4$ は、窒素原子または CR^7 （ただし、 R^7 は水素原子

、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロアルキル基、ニトロ基または置換基を有していてもよいフェニル基である) であり、隣接する Z がともに CR^7 である場合には、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロアルキル基またはニトロ基で置換されていてもよいベンゼン環を形成していてもよい。]

(2) 一般式〔1〕における Z^1 が、窒素原子である前記 (1) に記載のアゾール系化合物。

(3) 一般式〔1〕における Q を構成する環原子のうちのベンゼン環に隣接する 2 つの原子のうちの少なくとも 1 つが、硫黄原子である前記 (1) に記載のアゾール系化合物。

(4) 一般式〔1〕における Z^1 が窒素原子であり、かつ Q を構成する環原子のうちのベンゼン環に隣接する 2 つの原子の少なくとも 1 つが、硫黄原子である前記 (1) に記載のアゾール系化合物。

(5) 前記 (1) ～ (4) のいずれかに記載のアゾール系化合物を有効量含有する除草剤。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のアゾール系化合物は、前記の一般式〔1〕で表される化学構造を有するアゾール系化合物である。

そして、この一般式〔1〕において、Q は、5～7 員の飽和縮合環または不飽和縮合環を構成する 3～5 の環原子 (この環原子の 2 個までは窒素、酸素および硫黄から選択される原子である) を含有し、また、Q を構成する環原子は炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 1～6 のハロアルコキシ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、オキシ基、チオキシ基、ヒドロキシイミノ基、炭素数 1～6 のアルコキシイミノ基、ヒドラゾノ基、炭素数 1～6 のモノアルキルヒドラゾノ基、炭素数 1～6 のジアルキルヒドラゾノ基から選択される 1 つまたは 2 つ以上の置換基を有していてもよく、さらに、Q を構成する環原子に炭素が含まれる場合には、同一炭素または隣接炭素がエチレンジオキシ基、エチレンジチオ基、プロピレンジオキシ基または

4
111 X3

プロピレンジチオ基からなる置換基によって置換されていてもよく、さらに、これら置換基はハロゲン原子または炭素数 1～6 のアルキル基で置換されていてもよい。

【0010】

ここで、上記炭素数 1～6 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基および各種のプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられる。これらのうち、各種のプロピル基、ブチル基、ペンチル基およびヘキシル基の場合は、直鎖構造、分岐構造または環構造を有するものであってもよい。また、炭素数 1～6 のハロアルキル基の具体例としては、上記アルキル基中の一部または全部の水素原子が塩素原子、フッ素原子、臭素原子または沃素原子などのハロゲン原子により置換されたハロアルキル基、例えば、クロロメチル基、ジフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2-クロロエチル基、2-フルオロエチル基、3-クロロプロピル基、3-フルオロプロピル基などが挙げられる。

【0011】

さらに、炭素数 1～6 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基および各種のプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基またはヘキシルオキシ基などが挙げられる。これらの中でも、各種のプロポキシ基やブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基の場合には、直鎖構造、分岐構造もしくは環構造の形態を有するものであってもよい。また、炭素数 1～6 のハロアルコキシ基としては、例えば、クロロメチルオキシ基、ジフルオロメチルオキシ基、トリクロロメチルオキシ基、トリフルオロメチルオキシ基、2-クロロエチルオキシ基、2-フルオロエチルオキシ基、3-クロロプロピルオキシ基、3-フルオロプロピルオキシ基などが挙げられる。また、炭素数 1～6 のアルコキシイミノ基としては、メトキシイミノ基、エトキシイミノ基および各種のプロポキシイミノ基、ブトキシイミノ基、ペンチルオキシイミノ基、ヘキシルオキシイミノ基などが挙げられる。さらに、炭素数 1～6 のモノアルキルヒドラゾノ基としては、メチルヒドラゾノ基、エチルヒドラゾノ基、および各種のプロピルヒドラゾノ基、ブチルヒドラゾノ基、ペンチルヒドラゾノ基、ヘキシルヒドラゾノ基などが

挙げられ、炭素数 1～6 のジアルキルヒドラゾノ基としては、ジメチルヒドラゾノ基、メチルエチルヒドラゾノ基、ジエチルヒドラゾノ基、ジ-*n*-プロピルヒドラゾノ基、ジ-*i*-プロピルヒドラゾノ基などが挙げられる。

【0012】

また、前記一般式〔1〕における X が表わすハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨ素原子のいずれでもよく、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 1～6 のハロアルコキシ基としては、上記 Q における置換基におけるそれぞれの具体例と同様の基が挙げられる。そして、炭素数 1～6 のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基および各種のプロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基またはヘキシルチオ基などのアルキルチオ基が挙げられる。これらのうち、各種のプロピルチオ基やブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基の場合には、直鎖構造、分岐構造もしくは環構造の形態を有する基であってもよい。また、炭素数 1～6 のアルキルスルフィニル基としては、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基および各種のプロピルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、ペンチルスルフィニル基、ヘキシルスルフィニル基を挙げることができる。また、炭素数 1～6 のアルキルスルホニル基としては、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基および各種のプロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ペンチルスルホニル基またはヘキシルスルホニル基を挙げることができる。さらに、炭素数 1～6 のモノアルキルアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基および各種のプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基などが挙げられ、炭素数 1～6 のジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、シエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジ-*i*-プロピルアミノ基などが挙げられる。

【0013】

さらに、前記一般式〔1〕における $R^1 \sim R^7$ あるいは、隣接する Z がともに CR^7 である場合に形成されてもよいベンゼン環の置換基が表わす炭素数 1～6 のアルキル基および炭素数 1～6 のハロアルキル基は、上記 Q における置換基に

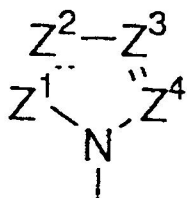
おけるそれぞれの具体例と同様の基が挙げられる。そして、 R^7 が表わす置換基を有していてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、*m*-クロロフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-ニトロフェニル基、*p*-シアノフェニル基などが挙げられる。

【0014】

つぎに、前記一般式〔1〕で示されるアゾール系化合物において、下記一般式〔2〕、

【0015】

【化3】



〔2〕

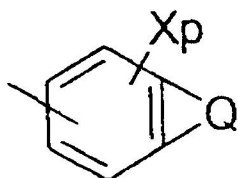
【0016】

で表されるアゾール構造としては、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、インドール、インダゾール、ベンゾイミダゾールなどの構造を有しているものが好適な化合物である。

また、前記一般式〔1〕で示されるアゾール系化合物において、下記一般式〔3〕、

【0017】

【化4】



〔3〕

【0018】

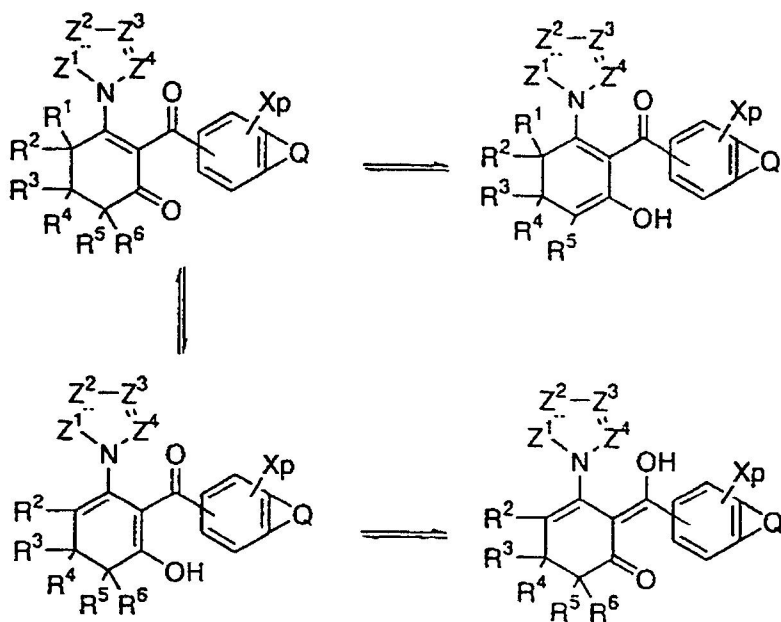
で表される縮合環構造としては、インデン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、ナフタレン、クロメン、チオクロメン、キノリン、ベンゾチアゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソキサゾール、ベンゾイミダゾール、インダゾールおよびこれらが水素化された形態であるものを有するものが好適な化合物である。

【0019】

また、前記一般式〔1〕で示されるアゾール系化合物は、この式中の R^1 または R^2 が水素原子である場合には、下記、

【0020】

【化5】



【0021】

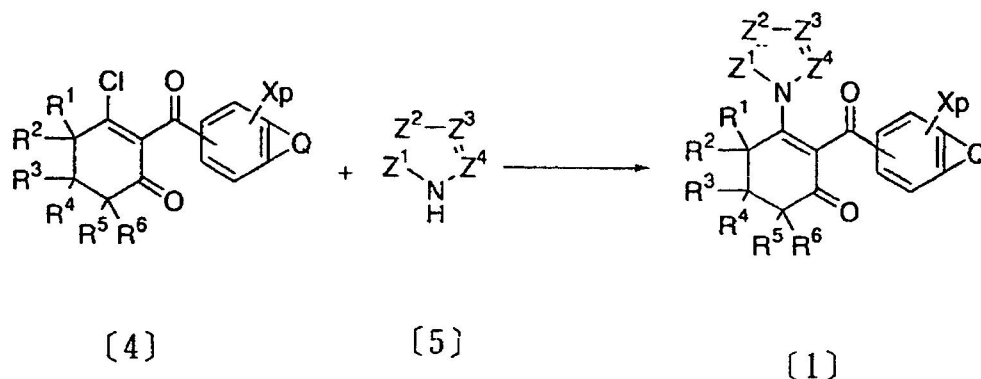
〔上記式中、 $R^1 \sim R^6$, Q , X , $Z^1 \sim Z^4$, p は、前記一般式〔1〕における $R^1 \sim R^6$, Q , X , $Z^1 \sim Z^4$, p と同一の意味を有する〕に示すと通りの互変異性体の構造を取り得る。これら互変異性体は、いずれの形態においても同等の性質を有し、本発明のアゾール系化合物に含まれるものである。

つぎに、本発明のアゾール系化合物を製造するには、例えば、下記

65
115

【0022】

【化6】



【0023】

に示すとおり、式〔4〕で表される化合物のモノクロル化体に、式〔5〕で表されるアゾールを反応させることにより、目的化合物を得ることができる。

この反応においては、アゾールは、予め水素化ナトリウムなどのアルカリ金属化合物により塩の形態としてから、上記モノクロル化体と反応させる方法を採用するとよい。そして、この場合の反応溶媒は、例えば、テトラヒドロフランのような不活性溶媒が好適に用いられる。また、反応温度は、室温ないし反応溶媒の沸点の間の温度でよく、反応が完結するまで攪拌すればよい。

【0024】

また、別の製造方法として、上記モノクロル化体とアゾールを、無溶媒または塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルムなどの溶媒を用い、室温ないし反応溶媒の沸点の間の温度で攪拌下に反応させてもよい。この場合、触媒として、トリエチルアミンなどの有機塩基を使用してもよい。

つぎに、本発明の除草剤は、上記のようにして得られた前記一般式〔I〕で表されるアゾール化合物を有効成分として含むものであり、このアゾール化合物を溶媒などの液状担体または鉱物質微粉などの固体担体と混合し、水和剤、乳剤、粉剤または粒剤等の形態に製剤化して使用することができる。さらに、この除草

剤の製剤化に際して、除草剤に乳化性、分散性および展着性を付与するため、界面活性剤を添加するとよい。

【0025】

本発明の除草剤を水和剤の形態で使用する場合は、通常、このアゾール化合物を5～55重量%、固体担体を40～93重量%および界面活性剤を2～5重量%の割合で配合した組成物を調整し、これを除草に使用すればよい。

また、本発明の除草剤を乳剤の形態で使用する場合には、通常、このアゾール化合物を10～50重量%、溶剤35～85重量%および界面活性剤を5～15重量%の割合で配合した組成物を調整し、これを除草に使用すればよい。そして、本発明の除草剤を粉剤の形態で使用する場合には、通常、このアゾール化合物を1～15重量%、固体担体を80～97重量%および界面活性剤を2～5重量%の割合で配合した組成物を調整して使用すればよい。さらに、本発明の除草剤を粒剤の形態で使用する場合には、通常、このアゾール化合物を1～15重量%、固体担体を80～97重量%および界面活性剤を2～5重量%の割合で配合した組成物を粒状に成形したものを、除草に使用すればよい。

【0026】

ここで用いる固体担体としては、例えばケイソウ土や消石灰などの酸化物、リン灰石などのリン酸塩、セッコウなどの硫酸塩、タルク、パイロフェライト、クレー、カオリン、ベントナイト、酸性白土、ホワイトカーボン、石英粉末、ケイ石粉などの鉱物質の微粉などが好適なものとして挙げられる。

また、前記溶剤としては、例えばベンゼン、トルエンもしくはキシレン等の芳香族炭化水素、o-クロロトルエン、トリクロロエタンもしくはトリクロロエチレンなどの塩素化炭化水素、シクロキサノール、アミルアルコール、エチレングリコールなどのアルコール、イソホロン、シクロヘキサノン、シクロヘキセニル-シクロヘキサノンなどのケトン、ブチルセロソルブ、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテルなどのエーテル、酢酸イソプロピル、酢酸ベンジル、フタル酸メチルなどのエステル、ジメチルホルムアミドなどのアミド、これらの混合物などの有機溶媒が好適なものとして挙げられる。

【0027】

さらに、前記界面活性剤としては、アニオン型、ノニオン型、カチオン型またはアミノ酸またはベタインなどの両性イオン型の界面活性剤のいずれも使用することができる。

本発明の除草剤には、有効成分として、前記一般式〔1〕で表されるアゾール化合物と共に、必要に応じて、他の除草活性を有する成分を含有させることができる。このような他の除草活性成分としては、例えばジフェニルエーテル系、トリアジン系、尿素系、カーバメイト系、チオカーバメイト系、酸アニリド系、ピラゾール系、リン酸系、スルホニルウレア系、オキサジアゾン系などが挙げられ、これら除草活性成分を適宜選択して併用することができる。さらに、本発明の除草剤に、必要に応じて、殺虫剤、殺菌剤、植物生長調節剤、肥料などを含有させることもできる。

【0028】

つぎに、本発明の除草剤を施用するに際しては、雑草の発芽前または発芽後に、雑草またはその生育地に施用する。この場合の施用手段としては、栽培植物の種類や使用環境によって異なるが、たとえば噴霧、散布、散水、注水などの形態を採用することができる。

そして、前記栽培植物としては、たとえばイネ、コムギ、オオムギ、トウモロコシ、エンバク、ソルガムなどのイネ科植物や、ダイズ、ワタ、ビート、ヒマワリ、ナタネなどの広葉作物のほか、果樹、果菜類や根菜類、葉菜類などの野菜、芝生などが挙げられる。

【0029】

本発明の除草剤により防除の対象とする雑草としては、水田雑草 (Paddy weeds) のヘラオモダカ (*Alisma canaliculatum*)、オモダカ (*Sagittaria trifolia*)、ウリカワ (*Sagittaria pygmaea*) などのオモダカ科 (*Alismataceae*) 雑草、タマガヤツリ (*Cyperus difformis*)、ミズカヤツリ (*Cyperus serotinus*)、ホタルイ (*Scirpus juncoides*)、クログワイ (*Eleocharis kuroguwai*) などのカヤツリグサ科 (*Cyperaceae*) 雑草、アゼナ (*Linderni*

a pyxidaria) などのゴマノハグサ科 (Scrothulariaceae) 雑草、コナギ (Monochoria vaginalis) などのミズアオイ科 (Pontenderiaceae) 雑草、ヒルムシロ (Potamogeton distinctus) などのミソハギ科 (Potamogetonaceae) 雑草、キカシグサ (Rotala indica) 等のミソハギ科 (Lythraceae) 雑草、タイヌビエ (Echinochloa crus-galli) などのイネ科 (Gramineae) 雑草などがある。

【0030】

また、畑雑草としては、イヌホウズキ (Solanum nigrum)、チヨウセンアサガオ (Datura stramonium) などのナス科 (Solanaceae) 雑草、イチビ (Abutilon theophrasti)、アメリカキンゴジカ (sida spinosa) などのアオイ科 (Malvaceae) 雑草、マルバアサガオ (Ipomoea purpurea) などのヒルガオ科 (Convolvulaceae) 雑草、イヌビユ (Amaranthus lividus) などのヒユ科 (Amaranthaceae) 雑草、オナモミ (Xanthium strumarium)、ブタクサ (Ambrosia artemisifolia)、ハキダメギク (Galinsoga ciliata)、セイヨウトゲアザミ (Cirsium arvense)、ノボロギク (Senecio Vulgaris)、ヒメジヨン (Erigeron annuus) などのキク科 (Compositae) 雑草、イヌガラシ (Rorippa indica)、ノハラガラシ (Sinapis arvensis)、ナズナ (Capsella bursa-pastoris) などのアブラナ科 (Brassicaceae) 雑草、イヌタデ (Polygonum bulbumei)、ソバカズラ (Polygonum convolvulus) などのタデ科 (polygonaceae) 雑草、スベリヒユ (Portulaca oleracea) などのスベリヒユ科 (Portulacaceae) 雑草、シロザ (Chenopodium alubum)、コアカザ (Chenopodium ficiolium)、ホウキザ (Kochia scoparia) などのアカザ科 (Chenopodiaceae) 雑草、ハコ

69
119 XA

ベ (*Stellaria media*) 等のナデシコ科 (*Caryophyllaceae*) 雑草、オオイヌノフグリ (*Veronica persica*) などのゴマノハグサ科 (*Scrophulariaceae*) 雑草、ツユクサ (*Commelina communis*) などのツユクサ科 (*Commelinaceae*) 雑草、ホトケノザ (*Lamium amplexicaule*)、ヒメオドリコソウ (*Euphorbia supina*)、オオニシキソウ (*Euphorbia maculata*) などのトウダイグサ科 (*Euphorbiaceae*) 雑草、トゲナシヤエムグラ (*Galium spurium*)、ヤエムグラ (*Galium aparine*)、アカネ (*Rubia akane*) などのアカネ科 (*Rubiaceae*) 雑草、スミレ (*Viola arvensis*) などのスミレ科 (*Vilaceae*) 雑草、アメリカツノクサネム (*Sesbania exaltata*)、エビスグサ (*Cassia obtusifolia*) などのマメ科 (*Leguminosae*) 雑草などの広葉雑草 (*Broad-leaved weeds*)、野性ソルガム (*Sorghum bicolor*)、オオクサキビ (*Panicum dichotomiflorum*)、ジョンソングラス (*Sorghum haepense*)、イヌビエ (*Echinochloa crus-galli*)、メヒシバ (*Digitaria adscendes*)、カラスムギ (*Avena fatua*)、オヒシバ (*Eleusine indica*)、エノコログサ (*Setaria viridis*) もしくはスズメノテッポウ (*Alopecurus aequalis*) などのイネ科雑草 (*Graminaceous weeds*)、ハマスゲ (*Cyperus rotundus*, *Cyperus esculentus*) などのカヤツリグサ科雑草 (*Cyperaceous weeds*) などがある。

【0031】

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに具体的に説明する。

【実施例1】

〔1〕 4-クロロ-5-オキシカルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン

70
120 X 2

ー 1, 1-ジオキシドの合成

(1) 4-カルボキシメチルスルフェニル-2-クロロ安息香酸エチルエステルの合成

2, 4-ジクロロ安息香酸エチルエステル 10.0 g と、炭酸カリウム 9.44 g、ジメチルホルムアミド 50 ミリリットルおよびメルカプト酢酸 3.8 ミリリットルを、80℃において4時間加熱して反応させた。

ついで、得られた反応混合物を氷水に注ぎ込み、酢酸エチルにより抽出した後、硫酸ナトリウムで乾燥した。さらに、濾別した後に濃縮して、粗反応生成物 12.3 g を得た。

【0032】

(2) 4-クロロ-5-エトキシカルボニル-3-オキソ-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェンの合成

上記(1)で得られた4-カルボキシメチルスルフェニル-2-クロロ安息香酸エチルエステル 12.3 g と、1, 2-ジクロロエタン 36 ミリリットルおよび塩化チオニル 3.9 ミリリットルを、1時間にわたり、加熱還流した。

【0033】

ここで得られた反応混合物を濃縮して得られた酸塩化物を、ジクロロメタン 36 ミリリットルに溶解した。そして、この溶液を、先に調製しておいた塩化アルミニウム 14.3 g (107 ミリモル) とジクロロメタン 150 ミリリットルの溶液に、氷温で1時間かけて滴下し、さらに室温で2時間反応した。

得られた反応混合物を氷水に注ぎ込み、ジクロロメタンにより抽出した後、硫酸ナトリウムで乾燥した。ついで、濾別した後に濃縮して、粗反応生成物の茶褐色オイル 12.3 g を得た。さらに、この粗反応生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製することによって、目的物の茶色オイル 5.3 g (収率 23%) を得た。

【0034】

(3) 4-クロロ-5-エトキシカルボニル-3-ヒドロキシ-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェンの合成

上記(2)で得られた4-クロロ-5-エトキシカルボニル-3-オキソ-2

、3-ジヒドロベンゾチオフェン 5.3 g と、ジクロロメタン 25 ミリリットル、およびエタノール 25 ミリリットルの溶液を、氷浴で冷却し、これに水素化ホウ素ナトリウム 0.26 g を加え、一晩放置した。

ついで、得られた反応溶液を氷水に注ぎ込み、ジクロロメタンにより抽出した後、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾別することにより、目的物 5.3 g (収率 98%) を得た。

【0035】

(4) 4-クロロ-5-エトキシカルボニルベンゾチオフェンの合成

上記(3)で得られた4-クロロ-5-エトキシカルボニル-3-ヒドロキシ-2,3-ジヒドロベンゾチオフェン 5.3 g と、トルエン 50 ミリリットルおよびp-トルエンスルホン酸 0.2 g を、1時間にわたり共沸脱水した。

得られた反応溶液をトルエンで希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾別した後、濃縮して目的物の茶色オイル 4.6 g (収率 95%) を得た。

【0036】

(5) 4-クロロ-5-エトキシカルボニルベンゾチオフェン-1,1-ジオキシドの合成

上記(4)で得られた4-クロロ-5-エトキシカルボニルベンゾチオフェン 4.6 g と、酢酸 30 ミリリットルおよび30重量%濃度の過酸化水素水 5.4 ミリリットル、80℃において、2時間攪拌下に反応させた。

ついで、反応生成物を室温まで冷却し、反応溶液を水で希釈した後、生成した固体を濾別した。得られた固体を乾燥後、カラムクロマトグラフィーで精製し、目的物の無色結晶 3.7 g (収率 95%) を得た。

【0037】

(6) 4-クロロ-5-エトキシカルボニル-2,3-ジヒドロベンゾチオフェン-1,1-ジオキシドの合成

上記(5)で得られた4-クロロ-5-エトキシカルボニルベンゾチオフェン-1,1-ジオキシド 3.7 g と、テトラヒドロフラン 40 ミリリットルおよび5%パラジウム/カーボンを、水素ガス雰囲気下、常圧常温において、8時間反

72
122

応させた。

ついで、得られた反応混合物を濾別して濃縮することにより、目的物の淡黄色オイル 3.44 g (収率 91%) を得た。

【0038】

(7) 4-クロロ-5-オキシカルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン-1, 1-ジオキシドの合成

上記(6)で得られた4-クロロ-5-エトキシカルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン-1, 1-ジオキシド 3.44 g をエタノール 35 ミリリットルに溶解した溶液に、20 重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液 5 ミリリットルを加えて、一晩放置した。

ついで、この反応混合物を濃縮し、5 重量%濃度の塩酸水溶液を加えて酸性化し、生成した沈殿を濾別した後、乾燥して目的物の無色結晶 2.6 g (収率 84%) を得た。

【0039】

ここで得られた無色結晶については、 $^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d^6 ; TMS 標準) による分析から、3.4~3.8 (m, 4H)、7.85 (1H, d)、8.06 (1H, d) に吸収が観測された。また、赤外線スペクトル分析においては、 3080 cm^{-1} , 3010 cm^{-1} , 1690 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} に吸収ピークが観測された。これら結果より、得られた結晶は、4-クロロ-5-オキシカルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン-1, 1-ジオキシドであることを確認した。また、この化合物の融点は、232~233℃であった。

【0040】

[2] 4-クロロ-5-(1, 3-ジオキソシクロヘキサ-2-イル)カルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン-1, 1-ジオキシドの合成

原料として、上記[1]で得られた4-クロロ-5-オキシカルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン-1, 1-ジオキシド 1.0 g と、塩化チオニル 0.54 g の1, 2-ジクロロエタン懸濁液 4 ミリリットルを、1 時間にわたり

、加熱還流下に反応させた。

得られた反応生成物より減圧下に溶媒を留去し、得られた酸塩化物と、1, 3-シクロヘキサジオン 0.47 g を用い、これらを溶媒のアセトニトリル 10 ミリリットルに溶解させた溶液に、室温において、トリエチルアミン 0.82 g をアセトニトリル 5 ミリリットルに溶解させた溶液を滴下した。

ついで、この混合液を室温で 2 時間攪拌した後、これに、アセトンシアンヒドリン 0.01 g を加え、室温において 20 時間攪拌した。

【0041】

つぎに、この反応混合物に、酢酸エチルを加え、飽和炭酸ナトリウムで抽出した。水層には、10%濃度の塩酸を加えて pH 値を 1 とし、酢酸エチルにより抽出した。得られた有機層は、水および飽和食塩水により洗浄し、さらに無水硫酸ナトリウムにより乾燥した。このようにして得られた生成物より、減圧下に溶媒を留去して、生成物 1.24 g (収率 90%) を得た。

ここで得られた化合物については、 $^1\text{H-NMR}$ による分析から、1.9~2.3 (m, 2H)、2.3~2.7 (m, 2H)、2.6~3.0 (m, 2H)、3.1~3.8 (m, 4H)、7.32 (1H, d)、7.69 (1H, d) に吸収が観測された。また、赤外線スペクトル分析においては、 1675 cm^{-1} , 1575 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1295 cm^{-1} , 1125 cm^{-1} に吸収ピークが観測された。これら結果より、得られた結晶は、4-クロロ-5-(1, 3-ジオキソシクロヘキサ-2-イル)カルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン-1, 1-ジオキシドであることが確認された。また、この化合物の融点は、 $156.0\sim 159.7^\circ\text{C}$ であった。

【0042】

〔3〕4-クロロ-5-(3-クロロ-2-シクロヘキセン-1-オン-2-イル)カルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン 1, 1-ジオキシドの合成

原料として、上記〔2〕で得られた4-クロロ-5-(1, 3-ジオキソシクロヘキサ-2-イル)カルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン-1, 1-ジオキシドを1.00 g 用い、これを溶媒の1, 2-ジクロロエタン 5 ミリリ

74 124 X26

ットルに溶解させた。ついで、この溶液に、室温においてオキサリルクロリド 0.36 g およびジメチルホルムアミド 0.01 g を加え、1 時間にわたり加熱還流下に反応させた。

ついで、この反応混合物より、減圧下に溶媒を留去して得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製することにより、目的化合物 0.99 g (収率 94%) を得た。

【0043】

ここで得られた化合物については、 $^1\text{H-NMR}$ による分析から、2.0~2.4 (m, 2H)、2.4~2.7 (m, 2H)、2.8~3.0 (m, 2H)、3.3~3.7 (m, 4H)、7.70 (1H, d)、7.82 (1H, d) に吸収が観測された。また、赤外線スペクトル分析においては、 1683 cm^{-1} 、 1605 cm^{-1} 、 1390 cm^{-1} 、 1300 cm^{-1} 、 1175 cm^{-1} 、 1125 cm^{-1} に吸収ピークが観測された。これら結果より、得られた結晶は、4-クロロ-5-(3-クロロ-2-シクロヘキセン-1-オン-2-イル)カルボニル-2,3-ジヒドロベンゾチオフェン 1,1-ジオキシドであることが確認された。また、この化合物の融点は、 $83.8\sim 85.4^\circ\text{C}$ であった。

【0044】

〔4〕 4-クロロ-5-[3-(1-ピラゾリル)-2-シクロヘキセン-1-オン-2-イル]カルボニル-2,3-ジヒドロベンゾチオフェン 1,1-ジオキシドの合成

水素化ナトリウム 0.11 g を、反応溶媒のテトラヒドロフラン 3 ミリリットルに懸濁させ、この懸濁液に、 0°C において、ピラゾール 0.19 g を加えて、30 分間攪拌した。

この溶液に、上記〔3〕で得られた 4-クロロ-5-(3-クロロ-2-シクロヘキセン-1-オン-2-イル)カルボニル-2,3-ジヒドロベンゾチオフェン 1,1-ジオキシド 0.50 g を、反応溶媒のテトラヒドロフラン 2 ミリリットルに溶解させた溶液を 0°C において加え、ついで、室温で 5 時間攪拌下に反応させた。

【0045】

反応終了後、この反応液に、5重量%濃度の塩酸水溶液を加え、酢酸エチルにより生成物を抽出し、さらに飽和食塩水により洗浄した後、無水硫酸ナトリウムにより乾燥した。ついで、減圧下に、溶媒を留去して得られた粗生成物を、カラムクロマトグラフィーにより精製した。この結果、目的物 0.45 g (収率 83%) が得られた。

【0046】

〔4'〕 4-クロロ-5-〔3-(1-ピラゾリル)-2-シクロヘキセン-1-オン-2-イル〕カルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン 1, 1-ジオキシドの合成

上記〔4〕における合成法と別の方法により、該化合物を合成した。

原料として、上記〔3〕で得られた 4-クロロ-5-(3-クロロ-2-シクロヘキセン-1-オン-2-イル)カルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン 1, 1-ジオキシド 0.50 g と、ピラゾール 0.19 g を、溶媒の塩化メチレン 5 ミリリットルに溶解した。

つぎに、上記溶液に、室温において触媒のトリエチルアミンを加え、室温で 5 時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液より減圧下に溶媒を留去して、粗生成物を得た。さらに、この粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製して、目的化合物 0.45 g (収率 83%) を得た。

上記〔4〕, 〔4'〕において得られた目的化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ および赤外線スペクトル分析を行った測定結果および化学構造式ならびに融点の測定結果を第 1 表 (第 1 表中、化合物番号 1 で示す) に示す。これら測定結果より、ここで得られた目的化合物は、4-クロロ-5-〔3-(1-ピラゾリル)-2-シクロヘキセン-1-オン-2-イル〕カルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン 1, 1-ジオキシドであると認められた。

【0047】

〔実施例 2〕

〔1〕 4-クロロ-5-〔3-(3-メチル-1-ピラゾリル)-2-シクロヘキセン-1-オン-2-イル〕カルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン 1, 1-ジオキシド (第 1 表中の化合物番号 2) の合成

7/6 126 128

実施例 1 の〔4〕で用いたピラゾールに代えて、3-メチルピラゾールを用いた他は、実施例 1 の〔4〕と同様にして、目的化合物を得た。

ここで得られた目的化合物についての $^1\text{H-NMR}$ および赤外線スペクトル分析の測定結果、化学構造式および融点の測定結果を第 1 表に示す。

【0048】

〔実施例 3〕

〔1〕 4-クロロ-5-〔3-(4-メチル-1-ピラゾリル)-2-シクロヘキセン-1-オン-2-イル)カルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン 1, 1-ジオキシド (第 1 表中の化合物番号 3) の合成

実施例 1 の〔4〕で用いたピラゾールに代えて、4-メチルピラゾールを用いた他は、実施例 1 の〔4〕と同様にして、目的化合物を得た。

ここで得られた目的化合物についての $^1\text{H-NMR}$ および赤外線スペクトル分析の測定結果、化学構造式および融点の測定結果を第 1 表に示す。

【0049】

〔実施例 4〕

〔1〕 4-クロロ-5-〔3-(4-ブromo-1-ピラゾリル)-2-シクロヘキセン-1-オン-2-イル)カルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン 1, 1-ジオキシド (第 1 表中の化合物番号 4) の合成

実施例 1 の〔4〕で用いたピラゾールに代えて、4-ブromoピラゾールを用いた他は、実施例 1 の〔4〕と同様にして、目的化合物を得た。

ここで得られた目的化合物についての $^1\text{H-NMR}$ および赤外線スペクトル分析の測定結果、化学構造式および融点の測定結果を第 1 表に示す。

【0050】

〔実施例 5〕

〔1〕 4-クロロ-5-〔3-(3-メチル-4-ブromo-1-ピラゾリル)-2-シクロヘキセン-1-オン-2-イル)カルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン 1, 1-ジオキシド (第 1 表中の化合物番号 5) の合成

実施例 1 の〔4〕で用いたピラゾールに代えて、3-メチル-4-ブromoピラゾールを用いた他は、実施例 1 の〔4〕と同様にして、目的化合物を得た。

77
127 29

ここで得られた目的化合物についての $^1\text{H-NMR}$ および赤外線スペクトル分析の測定結果、化学構造式および融点の測定結果を第 1 表に示す。

【0051】

〔実施例 6〕

〔1〕 4-クロロ-5-〔3-(3-メチル-4-フェニル-1-ピラゾリル)-2-シクロヘキセン-1-オン-2-イル)カルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン 1, 1-ジオキシド (第 1 表中の化合物番号 5) の合成

実施例 1 の〔4〕で用いたピラゾールに代えて、3-メチル-4-フェニルピラゾールを用いた他は、実施例 1 の〔4〕と同様にして、目的化合物を得た。

ここで得られた目的化合物についての $^1\text{H-NMR}$ および赤外線スペクトル分析の測定結果、化学構造式および融点の測定結果を第 1 表に示す。

【0052】

〔実施例 7〕

〔1〕 4-クロロ-5-〔3-(1, 2, 5-トリアゾリル-1-ピラゾリル)-2-シクロヘキセン-1-オン-2-イル)カルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン 1, 1-ジオキシド (第 1 表中の化合物番号 5) の合成

実施例 1 の〔4〕で用いたピラゾールに代えて、1, 2, 5-トリアゾールを用いた他は、実施例 1 の〔4〕と同様にして、目的化合物を得た。

ここで得られた目的化合物についての $^1\text{H-NMR}$ および赤外線スペクトル分析の測定結果、化学構造式および融点の測定結果を第 1 表に示す。

【0053】

〔実施例 8〕

〔1〕 4-クロロ-5-〔3-(1, 2, 4-トリアゾリル-1-ピラゾリル)-2-シクロヘキセン-1-オン-2-イル)カルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン 1, 1-ジオキシド (第 1 表中の化合物番号 5) の合成

実施例 1 の〔4〕で用いたピラゾールに代えて、1, 2, 4-トリアゾールを用いた他は、実施例 1 の〔4〕と同様にして、目的化合物を得た。

【0054】

ここで得られた目的化合物についての $^1\text{H-NMR}$ および赤外線スペクトル分

78
128 120

析の測定結果、化学構造式および融点の測定結果を第1表に示す。

【0055】

〔実施例9〕

〔1〕 4-クロロ-5-〔3-(1-インダゾリル)-2-シクロヘキセン-1-オン-2-イル〕カルボニル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン 1, 1-ジオキシド (第1表中の化合物番号5) の合成

実施例1の〔4〕で用いたピラゾールに代えて、インダゾールを用いた他は、実施例1の〔4〕と同様にして、目的化合物を得た。

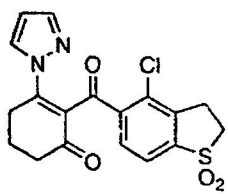
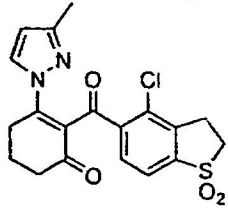
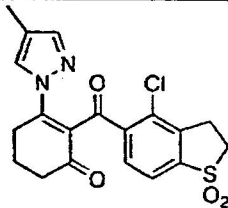
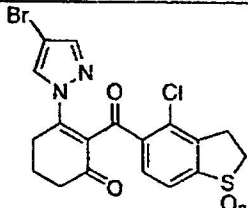
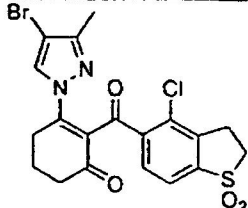
ここで得られた目的化合物についての $^1\text{H-NMR}$ および赤外線スペクトル分析の測定結果、化学構造式および融点の測定結果を第1表に示す。

【0056】

77
129 X31

【表 1】

第1表 (1)

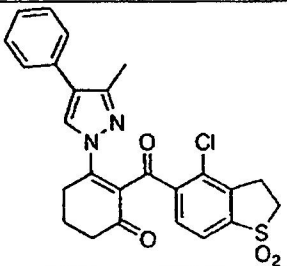
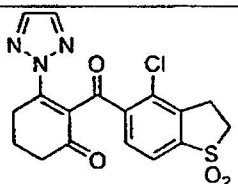
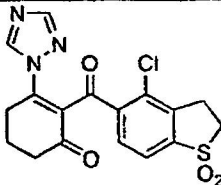
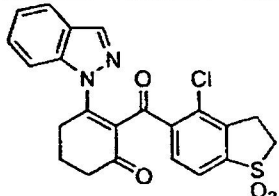
化合物 No.	構造式	NMR ppm(CDCl ₃ , TMS 標準)	I R cm ⁻¹	性状 (mp:℃)
1		2.2-2.5(2H,m) 2.5-2.8(2H,m) 2.9-3.2(2H,m) 3.3-3.6(4H,m) 6.44(1H,dd) 7.52(1H,d) 7.63(1H,d) 7.77(1H,d) 7.97(1H,d)	1660 1615 1400 1380 1300 1180 1120	117.3- 113.5
2		2.06(3H,s) 2.2-2.4(2H,m) 2.5-2.7(2H,m) 2.9-3.1(2H,m) 3.3-3.7(4H,m) 6.20(1H,d) 7.62(1H,d) 7.64(1H,d) 7.96(1H,d)	1690 1615 1545 1410 1305 1185 1135	213.1- 213.2
3		2.05(3H,s) 2.2-2.4(2H,m) 2.5-2.7(2H,m) 2.9-3.1(2H,m) 3.3-3.7(4H,m) 7.34(1H,s) 7.51(1H,s) 7.61(1H,d) 7.94(1H,d)	1690 1655 1615 1415 1300 1180 1135	106.2- 109.0
4		2.2-2.5(2H,m) 2.5-2.8(2H,m) 2.9-3.1(2H,m) 3.2-3.8(4H,m) 7.47(1H,s) 7.64(1H,d) 7.80(1H,s) 7.95(1H,s)	1695 1620 1410 1295 1185 1140 1120	166.0- 167.2
5		2.04(3H,s) 2.2-2.4(2H,m) 2.5-2.7(2H,m) 2.9-3.1(2H,m) 3.3-3.7(4H,m) 7.64(1H,d) 7.71(1H,s) 7.96(1H,d)	1695 1650 1615 1410 1300 1140 1120	212.7- 215.9

【0057】

80
130 132

【表 2】

第1表 (2)

6		2.15(3H,s) 2.2-2.5(2H,m) 2.5-2.7(2H,m) 2.9-3.2(2H,m) 3.3-3.7(4H,m) 7.2-7.4(5H,m) 7.64(1H,d) 7.76(1H,s) 8.01(1H,d)	1695 1645 1605 1410 1295 1190 1130	229.8- 232.1
7		2.2-2.5(2H,m) 2.5-2.8(2H,m) 3.2-3.3(6H,m) 7.65(1H,d) 7.75(2H,s) 8.02(1H,d)	1695 1660 1625 1390 1310 1270 1135	88.3- 92.5
8		2.2-2.5(2H,m) 2.5-2.8(2H,m) 3.0-3.2(2H,m) 3.3-3.7(4H,m) 7.67(1H,d) 7.89(1H,s) 7.99(1H,d) 8.50(1H,s)	1685 1655 1510 1410 1305 1185 1135	90.6- 101.6
9		2.3-2.5(2H,m) 2.6-2.8(2H,m) 3.1-3.7(6H,m) 6.9-7.6(4H,m) 7.59(1H,d) 7.97(1H,d) 8.23(1H,d)	1690 1655 1615 1395 1300 1185 1135	103.9- 109.3

【0058】

〔実施例 10〕

〔1〕 除草剤の調製

担体としてタルク 57 重量部およびベントナイト 40 重量部を用い、界面活性剤としてアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3 重量部を用い、これらを均一に粉砕混合して、水和剤用の担体を得た。

ついで、この水和剤用担体 90 重量部に、実施例 1 で得られたアゾール化合物 10 重量部を加えて、均一に粉砕混合することにより、除草剤を得た。

87
131 23

【0059】

〔2〕除草剤の生物試験

（1）生物試験－1（畑地土壌処理試験）

畑地土壌を充填した1/5000アールのワグネルポットに、イヌビエ、エノコログサ、ノスズメノテッポウ、イチビ、ブタクサおよびハコベの畑地雑草種子および栽培作物としてトウモロコシとコムギの種子を播種し、覆土後、上記〔1〕で調製した除草剤の所定量を水に懸濁して、土壌表面に均一に散布した。

その後、このポットを温室内に載置して、播種した植物を育成し、除草剤による処理後20日目に、除草効果および栽培作物への葉害を観察した。これら結果を第2表に示す。

【0060】

（2）生物試験－2（畑地茎葉処理試験）

畑地土壌を充填した1/5000アールのワグネルポットに、イヌビエ、エノコログサ、ノスズメノテッポウ、イチビ、ブタクサおよびハコベの畑地雑草種子および栽培作物としてトウモロコシとコムギの種子を播種し、覆土後、温室内に載置して、播種した植物を育成した。

【0061】

つぎに、これら植物の3～4葉期に、上記〔1〕で調製した除草剤を所定量水に懸濁し、これを2000リットル/ヘクタール相当の液量で、これら植物の茎葉部に均一にスプレー散布した。その後、これら植物を温室内で育成し、除草剤による処理後30日目に、除草効果および栽培作物への葉害を観察した。これら結果を第3表に示す。

【0062】

（3）生物試験－3（湛水試験/移植3日後処理試験）

1/2000アールのワグナルポットに、水田土壌を充填してその表層に、タイヌビエおよびイヌホタルイの種子を播種し、さらに、この土壌に2.5葉期の稲苗を移植した。

つぎに、このポット内の湛水深さを3cmとして、ポットを20～25℃に温度調節されている温室内に入れ、植物の生育条件下にこれらを育成した。

132 8/24

そして、稲苗の移植後3日目に、上記〔1〕で調製した除草剤を所定量加えて処理をした。この薬剤処理をした後30日目に、除草効果および水稻への薬害を観察した。結果を第4表に示す。

【0063】

(4) 生物試験-4 (湛水試験/移植10日後処理試験)

1/2000アールのワグネルポットに、水田土壌を充填してその表層に、タイヌビエおよびイヌホタルイの種子を播種し、さらに、この土壌に2.5葉期の稲苗を移植した。

【0064】

つぎに、このポット内の湛水深さを3cmとして、ポットを20~25℃に温度調節されている温室内に入れ、植物の生育条件下にこれらを育成した。

そして、稲苗の移植後10日目に、上記〔1〕で調製した除草剤を所定量加えて処理をした。この薬剤処理をした後30日目に、除草効果および水稻への薬害を観察した。結果を第4表に示す。

【0065】

上記生物試験-1~4における殺草率、除草効果、薬害については、下記の基準にしたがって求めた。

(a) 殺草率

薬剤処理区の地上部生草重量と、無処理区の地上部生草重量を測定し、殺草率(%) = $[1 - (\text{薬剤処理区の地上部生草重量}) / (\text{無処理区の地上部生草重量})] \times 100$ の式によって、殺草率(%)を算出した。

【0066】

(b) 除草効果

下記の判定基準にしたがって、除草効果を求めた。

〔除草効果の程度〕	〔除草効果 (殺草率) 〕
0	5%未満 (ほとんど効果なし)
1	5%以上~20%未満
2	20%以上~40%未満
3	40%以上~70%未満

- | | |
|---|-----------------|
| 4 | 70%以上～90%未満 |
| 5 | 90%以上（ほとんど完全枯死） |

（c）薬害

下記の判定基準にしたがって、薬害を求めた。

【0067】

〔薬害の程度〕	〔薬害〕
0	薬害は認められず
1	薬害はほとんど認められず
2	薬害が若干認められる
3	薬害が認められる
4	薬害が顕著に認められる
5	ほとんど完全枯死

【0068】

〔実施例 11～18〕

〔1〕除草剤の調製

実施例 5 の〔1〕において用いたアゾール系化合物に代えて、実施例 2～9 で得られた各アゾール系化合物を用いた他は、実施例 5 の〔1〕と同様にして、除草剤の調製をした。

〔2〕除草剤の生物試験

実施例 5 の〔1〕において調製した除草剤に代えて、上記〔1〕で調製した各除草剤を用いた他は、実施例 5 の〔2〕と同様にして、除草剤の生物試験を行った。

これら生物試験の結果を第 2 表～第 4 表に示す。

【0069】

8/134 134 136

【表 3】

第2表

実施例	化合物 No	薬量 (g/ha)	除草効果						薬害	
			イヌビ エ	エノコ ログサ	ノスズメノ テッポウ	イチビ	ブタク サ	ハコベ	トウモ ロコシ	コムギ
10	1	3000	5	4	3	5	5	4	0	1
11	2	3000	5	4	3	5	5	3	0	1
12	3	3000	5	5	3	5	4	4	0	1
13	4	3000	5	4	3	5	5	4	0	0
14	5	3000	4	3	3	5	5	3	0	0
15	6	3000	4	3	2	4	4	3	0	0
16	7	3000	5	3	3	5	5	3	0	0
17	8	3000	5	4	3	5	5	4	0	1
18	9	3000	5	3	3	5	5	3	0	0

【0 0 7 0】

05
135 13A

【表 4】

第3表

実施例	化合物 No	薬量 (g/ha)	除草効果						薬害	
			イヌビ エ	エノコ ログサ	ノスズメノ テッポウ	イチビ	ブタク サ	ハコベ	トウモ ロコシ	コムギ
10	1	3000	5	4	3	5	5	4	0	1
11	2	3000	5	3	4	5	5	5	0	2
12	3	3000	5	4	3	5	5	4	0	2
13	4	3000	5	5	4	5	5	5	0	2
14	5	3000	5	3	3	5	5	4	0	1
15	6	3000	4	2	2	5	4	3	0	0
16	7	3000	5	5	4	5	5	5	0	2
17	8	3000	5	5	4	5	5	5	0	1
18	9	3000	5	3	3	5	5	4	0	0

【0 0 7 1】

136 8/28

【表 5】

第4表

実施例	化合物 No	薬量 (g/ha)	移植3日後処理			移植10日後処理	
			除草効果		薬害	除草効果	
			タイヌビエ	イヌホタルイ	移植水稻	タイヌビエ	イヌホタルイ
10	1	300	5	5	0	5	5
11	2	300	5	5	0	5	4
12	3	300	5	5	0	4	5
13	4	300	5	5	0	5	5
14	5	300	5	5	0	4	5
15	6	300	1	3	0	2	3
16	7	300	5	5	0	2	5
17	8	300	5	5	0	5	5
18	9	300	5	5	0	1	4

【0072】

【発明の効果】

本発明のアゾール系化合物は、除草剤の有効成分として使用すると、畑作物や
水稻などの栽培作物に対する薬害が少なく、かつ広範囲な雑草を低薬量で防除す
ることができるという優れた効果が得られる。

87
137
20

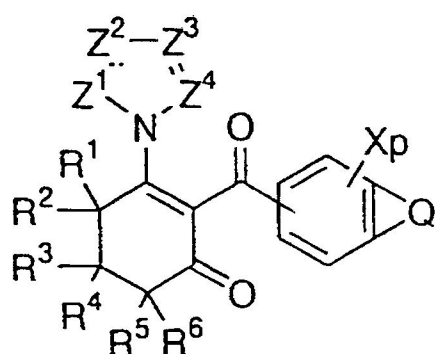
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 栽培作物に対する薬害が少なく、かつ広範囲な雑草を低薬量で防除することのできる除草剤を提供する。

【解決手段】 下記の一般式〔1〕、

【化1】



〔1〕

〔式中、Qは窒素、酸素または硫黄原子を含む5～7員の縮合環であり、Xはハロゲン、アルキル基などであり、pは1または2、R¹～R⁶は水素、ハロゲンまたはアルキル基などであり、Z¹～Z⁴は窒素原子または水素原子あるいはアルキル基の結合した炭素原子である〕で表されるアゾール系化合物、および該アゾール系化合物を有効量含有する除草剤。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183646]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
氏 名 出光興産株式会社

SA
139 XA1

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this office.

Date of Application: May 13, 1999

Application Number: Patent Application No. Hei 11-132791

Applicant: Idemitsu Kosan Co., Ltd.

April 28, 2000

Commissioner,
Patent Office

Takahiko Kondo

Certification Number 2000-3031772

Japanese Patent Application No. 11-132791

90
140
7A2

Document Application for Patent
Ref. No. N99-0032
Filing Date May 13, 1999
To: Commissioner of the Patent Office
IPC C07D 413/06
A01N 43/80
Title of the Invention Azole Compounds and Herbicides
Number of Claims 5

Inventor

Address 1280, Kamiizumi, Sodegaura-shi, Chiba-ken
Name Masatoshi Saitou

Inventor

Address 1280, Kamiizumi, Sodegaura-shi, Chiba-ken
Name Hiroki Sekiguchi

Inventor

Address 1280, Kamiizumi, Sodegaura-shi, Chiba-ken
Name Shin-ichiro Ogawa

Applicant

Registration No. 000183646
Name Idemitsu Kosan Co., Ltd.
Representative Akira Idemitsu

Agent

Registration No. 100081765
Patent Attorney
Name Masamichi Tohei

Application Fee

Account No. 032517
Amount 21000

Attached Papers

Specification one copy
Abstract one copy

General Power of
Attorney No.

9201725

Proof required

941/53

[Name of Document]

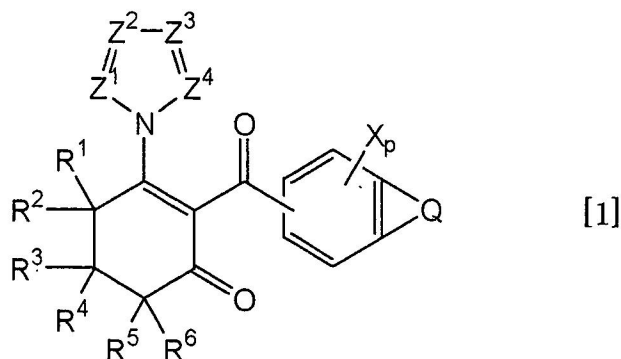
Specification

[Title of the Invention]

Azole Compounds and Herbicides

5 [Claims]

1. An azole compound represented by the following formula [1]:



wherein, Q comprises 3 to 5 ring atoms which constitute a five- to seven-membered saturated or unsaturated condensed ring (two or less of the ring

10 atoms being atoms selected from nitrogen, oxygen and sulfur); the ring atoms constituting Q may have one or more substituents selected from the group

consisting of C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ haloalkyl, C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₆ haloalkoxy, hydroxyl, mercapto, oxo, thioxo, hydroxyimino, C₁-C₆ alkoxyimino, hydrazono, C₁-C₆ monoalkylhydrazono and C₁-C₆ dialkylhydrazono; when carbon atoms

15 are comprised in the ring atoms constituting Q, a substituent selected from the group consisting of ethylenedioxy, ethylenedithio, propylenedioxy and propylenedithio may be bonded to the same carbon atom or adjacent carbon

atoms, the substituent being optionally substituted by halogen or C₁-C₆ alkyl; X represents halogen, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ haloalkyl, C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₆

haloalkoxy, C₁-C₆ alkylthio, C₁-C₆ alkylsulfinyl, C₁-C₆ alkylsulfonyl, amino,

20 C₁-C₆ monoalkylamino, C₁-C₆ dialkylamino, cyano or nitro; p represents 1 or 2;

R¹ to R⁶ represent hydrogen, halogen, C₁-C₆ alkyl or C₁-C₆ haloalkyl; Z¹ to Z⁴

represent nitrogen or CR⁷ (R⁷ representing hydrogen, halogen, C₁-C₆ alkyl,

C₁-C₆ haloalkyl, nitro or phenyl which may have a substituent); and when

25 adjacent two Z both represent CR⁷, two CR⁷ may form a benzene ring which

may be substituted by halogen, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ haloalkyl or nitro.

2. The azole compound according to Claim 1, wherein Z¹ of the formula [1] is nitrogen.

3. The azole compound according to Claim 1, wherein at least one of two ring atoms constituting Q of the formula [1] and adjacent to the benzene ring is sulfur.

4. The azole compound according to Claim 1, wherein Z¹ of the formula [1] represents nitrogen and at least one of two ring atoms constituting Q of the formula [1] and adjacent to the benzene ring is sulfur.

5. A herbicidal composition comprising an effective amount of an azole compound described in any of Claims 1 to 4.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field]

The present invention relates to novel azole compounds and herbicidal compositions containing azole compounds as the effective components. More particularly, the present invention relates to azole compounds useful for controlling undesired cropland weeds and paddy weeds which are detrimental to cultivated plants, and herbicidal compositions containing the azole compounds as the effective components.

[0002]

[Prior Arts]

Heretofore, as compounds having chemical structures similar to those of azole compounds, monocyclic benzoyl derivatives having a saturated N-containing heterocyclic ring such as morpholine ring, the pyrrolidine ring and the pyrazine ring have been known (Japanese Patent Application Laid-Open Nos. 62-298563 and 7-196585). However, no azole compounds having condensed ring benzoyl structures have heretofore been known. In the above prior arts, no descriptions can be found about azole compounds having condensed ring benzoyl structures although it is taught that compounds having

93
1431

monocyclic benzoyl structures are herbicidally active.

[0003]

Herbicides are chemicals important for saving the work of controlling weeds which are detrimental to growth of cultivated plants, and for achieving high productivity of agricultural and horticultural crops. Therefore, development of new herbicides which are safe for human being and livestock, less injurious to cultivated crops due to their excellent selective control of only weeds and of broad spectrum of weed control have long been desired.

[0004]

10 [Problems to be Solved by the Invention]

An object of the present invention is to provide novel azole compounds which is less injurious to cultivated crops, particularly to corn, wheat and paddy rice and shows broad spectrum of weed control even in small application amounts. Another object of the present invention is to provide herbicidal compositions containing the azole compounds as the effective components.

[0005]

[Means for Solving the Problems]

As the result of extensive studies by the present inventors to achieve the above objects, it has been found that azole compounds having specific structures are less injurious to cultivated crops such as corn, wheat and paddy rice and control growth of a great variety of weeds with small application amounts. The present invention has been completed based on this finding.

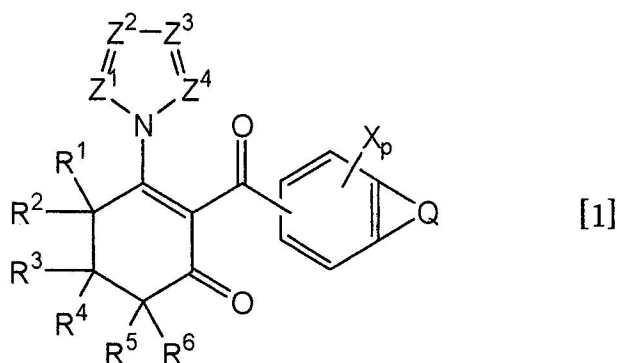
[0006]

Accordingly, the present invention is directed to:

25 [0007]

(1) An azole compound represented by the following formula [1]:

24
144 X 46



[0008]

wherein, Q comprises 3 to 5 ring atoms which constitute a five- to seven-membered saturated or unsaturated condensed ring (two or less of the ring

- 5 atoms being atoms selected from nitrogen, oxygen and sulfur); the ring atoms constituting Q may have one or more substituents selected from the group consisting of C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ haloalkyl, C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₆ haloalkoxy, hydroxyl, mercapto, oxo, thioxo, hydroxyimino, C₁-C₆ alkoxyimino, hydrazono, C₁-C₆ monoalkylhydrazono and C₁-C₆ dialkylhydrazono; when carbon atoms
- 10 are comprised in the ring atoms constituting Q, a substituent selected from the group consisting of ethylenedioxy, ethylenedithio, propylenedioxy and propylenedithio may be bonded to the same carbon atom or adjacent carbon atoms, the substituent being optionally substituted by halogen or C₁-C₆ alkyl;
- X represents halogen, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ haloalkyl, C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₆ haloalkoxy, C₁-C₆ alkylthio, C₁-C₆ alkylsulfinyl, C₁-C₆ alkylsulfonyl, amino,
- 15 C₁-C₆ monoalkylamino, C₁-C₆ dialkylamino, cyano or nitro; p represents 1 or 2; R¹ to R⁶ represent hydrogen, halogen, C₁-C₆ alkyl or C₁-C₆ haloalkyl; Z¹ to Z⁴ represent nitrogen or CR⁷ (R⁷ representing hydrogen, halogen, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ haloalkyl, nitro or phenyl which may have a substituent); and when
- 20 adjacent two Z both represent CR⁷, two CR⁷ may form a benzene ring which may be substituted by halogen, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ haloalkyl or nitro;

(2) An azole compound described in (1), wherein Z¹ of the formula [1] is nitrogen;

- (3) An azole compound described in (1), wherein at least one of two ring
- 25 atoms constituting Q of the formula [1] and adjacent to the benzene ring is

95
145 ~~147~~

sulfur;

(4) An azole compound described in (1), wherein Z^1 of the formula [1] represents nitrogen and at least one of two ring atoms constituting Q of the formula [1] and adjacent to the benzene ring is sulfur; and

- 5 (5) A herbicidal composition containing an effective amount of an azole compound described in any of (1) to (4).

[0009]

[Description of the Preferred Embodiments]

The azole compounds of the present invention have the chemical
10 structure represented by formula [1] described above.

In the formula [1], Q comprises 3 to 5 ring atoms which constitute a five-
to seven-membered saturated or unsaturated condensed ring (two or less of the
ring atoms being atoms selected from nitrogen, oxygen and sulfur); the ring
atoms constituting Q may have one or more substituents selected from the
15 group consisting of C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 haloalkyl, C_1 - C_6 alkoxy, C_1 - C_6
haloalkoxy, hydroxyl, mercapto, oxo, thioxo, hydroxyimino, C_1 - C_6 alkoxyimino,
hydrazono, C_1 - C_6 monoalkylhydrazono and C_1 - C_6 dialkylhydrazono; and when
carbon atoms are comprised in the ring atoms constituting Q, a substituent
selected from the group consisting of ethylenedioxy, ethylenedithio,
20 propylenedioxy and propylenedithio may be bonded to the same carbon atom or
adjacent carbon atoms, the substituent being optionally substituted by halogen
or C_1 - C_6 alkyl.

[0010]

C_1 - C_6 Alkyl may include methyl, ethyl, propyl groups, butyl groups,
25 pentyl groups and hexyl groups. Propyl, butyl, pentyl and hexyl groups may
be linear, branched or cyclic. C_1 - C_6 Haloalkyl may be haloalkyl obtained by
partially or fully replacing hydrogen atoms of the above alkyls with halogen
such as chlorine, fluorine, bromine and iodine. Specific examples of the
haloalkyl include chloromethyl, difluoromethyl, trichloromethyl,
30 trifluoromethyl, 2-chloroethyl, 2-fluoroethyl, 3-chloropropyl and 3-fluoropropyl.

96
146 148

[0011]

C_1-C_6 Alkoxy may include methoxy, ethoxy, propoxy groups, butoxy groups, pentyloxy groups and hexyloxy groups. Propyloxy, butyloxy, pentyloxy and hexyloxy groups may be linear, branched or cyclic. C_1-C_6

- 5 Haloalkoxy may include chloromethyloxy, difluoromethyloxy, trichloromethyloxy, trifluoromethyloxy, 2-chloroethyloxy, 2-fluoroethyloxy, 3-chloropropyloxy and 3-fluoropropyloxy. C_1-C_6 Alkoxyimino may include methoxyimino, ethoxyimino and propoxyimino, butoxyimino, pentyloxyimino and hexyloxyimino. Propoxy, butoxy, pentyloxy and hexyloxy of the
- 10 alkoxyimino may be linear, branched or cyclic. C_1-C_6 Monoalkylhydrazono may include methylhydrazono, ethylhydrazono, propylhydrazono, butylhydrazono, pentyldiazono and hexylhydrazono. Propyl, butyl, pentyl and hexyl may be linear, branched or cyclic. C_1-C_6 Dialkylhydrazono include dimethylhydrazono, methylethylhydrazono, diethylhydrazono, di-n-
- 15 propylhydrazono and di-i-propylhydrazono.

[0012]

Halogen for X in the formula [1] may be fluorine, chlorine, bromine or iodine. C_1-C_6 alkyl, C_1-C_6 haloalkyl, C_1-C_6 alkoxy and C_1-C_6 haloalkoxy for X are respectively the same as those for Q. C_1-C_6 Alkylthio may include

- 20 alkylthio such as methylthio, ethylthio, propylthio, butylthio, pentylthio and hexylthio. Propylthio, butylthio, pentylthio and hexylthio may be linear, branched or cyclic. C_1-C_6 alkylsulfinyl may include methylsulfinyl, ethylsulfinyl, propylsulfinyl, butylsulfinyl, pentylsulfinyl and hexylsulfinyl. Propylsulfinyl, butylsulfinyl, pentylsulfinyl and hexylsulfinyl may be linear,
- 25 branched or cyclic. C_1-C_6 alkylsulfonyl may include methylsulfonyl, ethylsulfonyl and linear, branched and cyclic propylsulfonyl, butylsulfonyl, pentylsulfonyl and hexylsulfonyl. C_1-C_6 monoalkylamino may include methylamino, ethylamino and linear, branched and cyclic propylamino, butylamino, pentylamino and hexylamino. C_1-C_6 dialkylamino may include
- 30 dimethylamino, methylethylamino, diethylamino, di-n-propylamino and di-i-

97
147 X49

propylamino.

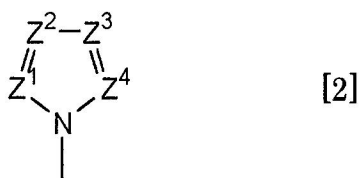
[0013]

C_1-C_6 alkyl and C_1-C_6 haloalkyl for R^1 to R^7 and for the substituent on the benzene ring which may be formed when the adjacent two Z both represent CR^7 , are the same as those for Q. Phenyl group which may be substituted for R^7 may include phenyl, tolyl, m-chlorophenyl, p-methoxyphenyl, p-nitrophenyl and p-cyanophenyl.

[0014]

The azole residue represented by the following formula [2]:

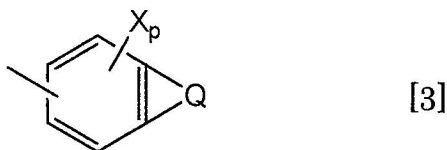
10 [0015]



[0016]

is preferably a residue derived from pyrrole, pyrazole, imidazole, triazole, tetrazole, indole, indazole and benzimidazole.

15 The condensed ring structure represented by the following formula [3]:
[0017]



[0018]

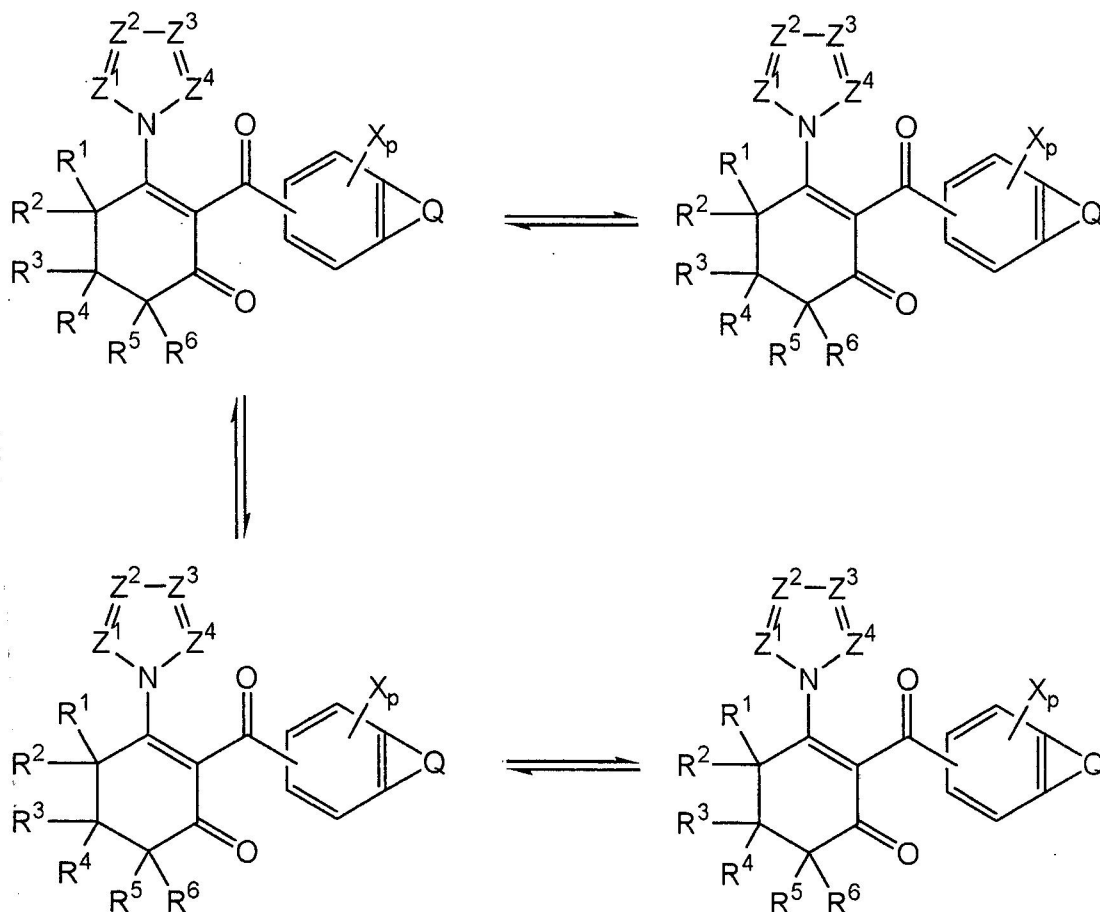
is preferably a residue derived from indene, benzofuran, benzothiophene, indole, naphthalene, chromene, thiochromene, quinoline, benzothiazole, benzisothiazole, benzoxazole, benzisoxazole, benzimidazole, indazole and hydrogenated compounds thereof.

[0019]

When R^1 or R^2 is hydrogen, the azole compounds represented by the formula [1] may be tautomerized as shown below:

[0020]

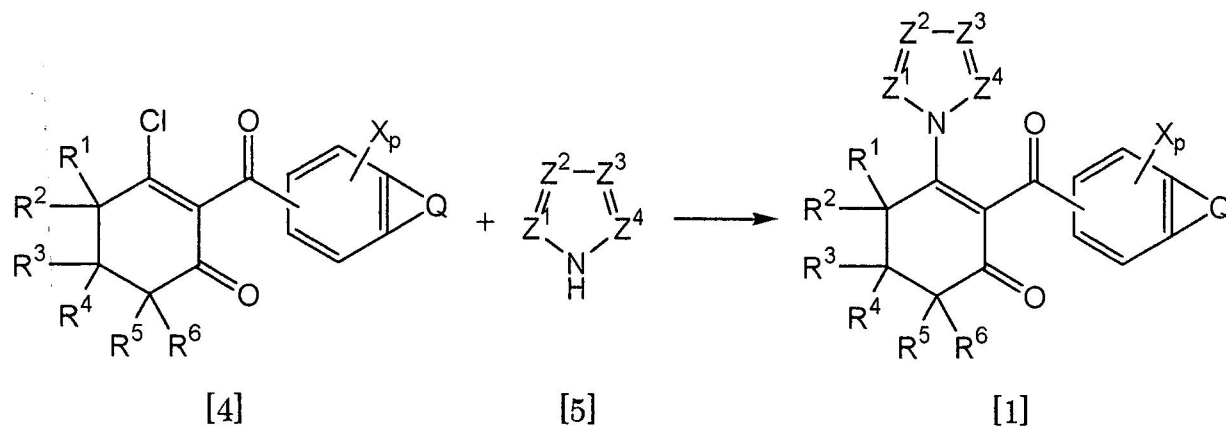
98
148 Y5



wherein R^1 to R^6 , Q , X , Z^1 to Z_4 and p are the same as in the formula [1]. The tautomers are equivalent as the herbicides and any of them are included in the azole compounds of the present invention.

5 The azole compounds of the present invention may be synthesized, for example, as shown below:

[0022]



[0023]

10 wherein a monochlorinated compound of the formula [4] is reacted with an

149 99 75

azole of the formula [5] to obtain the object compound.

In this reaction, the azole compound is preferably made into salt form by an alkali metal compound such as sodium hydride prior to the reaction with the monochlorinated compound. An inert solvent such as tetrahydrofuran is preferably used as the solvent for the reaction. The reaction temperature may be from the room temperature to the boiling point of the solvent, and stirring is continued until the reaction is completed.

[0024]

Alternatively, the above monochlorinated compound and an azole may be reacted without solvent or in a solvent such as methylene chloride, 1,2-dichloroethane and chloroform at a temperature from room temperature to the boiling point of the solvent under stirring. In this case, an organic base such as triethylamine may be used as the catalyst.

The herbicidal compositions of the present invention include the azole compounds represented by the formula [1] obtained as described above as the effective components. The azole compounds may be used as a formulation with a liquid diluent such as a solvent or a solid diluent such as fine mineral powder. Useful formulations include wettable powders, emulsifiable concentrates, dusts and granules. The formulations may further contain a surfactant to make more emulsifiable, dispersible and spreadable.

[0025]

Wettable powders preferably comprise 5 to 55% by weight of the azole compound, 40 to 93% by weight of a solid diluent and 2 to 5% by weight of a surfactant. Emulsifiable concentrates preferably comprise 10 to 50% by weight of the azole compound, 35 to 85% by weight of a solvent and 5 to 15% by weight of a surfactant. Dusts preferably comprise 1 to 15% by weight of the azole compound, 80 to 97% by weight of a solid diluent and 2 to 5% by weight of a surfactant. Granules may be prepared by granulating a composition preferably comprising 1 to 15% by weight of the azole compound, 80 to 97% by weight of a solid diluent and 2 to 5% by weight of a surfactant.

190
150 X 50

[0026]

Preferred solid diluent may include oxides such as diatomaceous earth and slaked lime, phosphates such as apatite, sulfates such as gypsum and fine mineral powders such as talc, pyrophyllite, clay, kaolin, bentonite, acid clay,
5 white carbon, quartz powder and silica powder.

Organic solvents are preferred for the solvent, and which may include aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene and xylene; chlorinated hydrocarbons such as o-chlorotoluene, trichloroethane and trichloroethylene; alcohols such as cyclohexanol, amyl alcohol and ethylene glycol; ketones such
10 as isophorone, cyclohexanone and cyclohexenylcyclohexane; ethers such as butylcellosolve, diethyl ether and methyl ethyl ether; esters such as isopropyl acetate, benzyl acetate and methyl phthalate; amides such as dimethylformamide; and mixtures thereof.

[0027]

15 Any of anionic surfactants, nonionic surfactants, cationic surfactants and amphoteric surfactants such as amino acids and betaine can be used.

The herbicidal compositions of the present invention may further contain, if necessary, other herbicidally active components in combination with theazole compounds represented by the formula [1]. Examples of the other
20 herbicidally active components may be suitably selected from diphenyl ether herbicides, triazine herbicides, urea herbicides, carbamate herbicides, thiocarbamate herbicides, acid anilide herbicides, pyrazole herbicides, phosphoric acid herbicides, sulfonylurea herbicides and oxadiazone herbicides. The herbicidal compositions of the present invention may further contain
25 insecticides, antibiotics, plant-growth regulators and fertilizers, if necessary.

[0028]

The herbicidal compositions of the present invention are applied to weeds before and/or after germination or their environments. The application modes vary depending on the type of the cultivated plants and the
30 environmental factors. For example, the herbicidal compositions may be

101
151 152

applied by spraying, scattering, sprinkling or pouring.

The herbicidal compounds of the present invention are effective for controlling weeds in useful cultivated plants such as Gramineous crops such as rice, wheat, barley, corn, oat and sorghum; broad-leaved crops such as soy bean,
5 cotton, beet, sunflower and rapeseed; fruit trees; vegetables such as fruit vegetables, root vegetables and leaf vegetables; and turf.

[0029]

The herbicides of the present invention are effective for controlling paddy weeds and cropland weeds. Paddy weeds include Alismataceous weeds
10 such as *Alisma canaliculatum*, *Sagittaria trifolia* and *Sagittaria pygmaea*; Cyperaceous weeds such as *Cyperus difformis*, *Cyperus serotinus*, *Scirpus juncoides* and *Eleocharis kuroguwai*; Scrophulariaceous weeds such as *Lindernia pyxidaria*; Pontenderiaceous weeds such as *Monochoria vaginalis*; Potamogetonaceous weeds such as *Potamogeton distinctus*; Lythraceous weeds
15 such as *Rotala indica*; and Gramineous weeds such as *Echinochloa crus-galli*.

[0030]

Cropland weeds include broad-leaved weeds and narrow-leaved weeds. Broad-leaved weeds may be Solanaceous weeds such as *Solanum nigrum* and *Datura stramonium*; Malvaceous weeds such as *Abutilon theophrasti* and *Sida*
20 *spinosa*; Convolvulaceous weeds such as *Ipomoea purpurea*; Amaranthaceous weeds such as *Amaranthus lividus*; Composite weeds such as *Xanthium strumarium*, *Ambrosia artemisifolia*, *Galinsoga ciliata*, *Cirsium arvense*, *Senecio vulgaris* and *Erigeron annuus*; Brassicaceous weeds such as *Rorippa indica*, *Sinapis arvensis* and *Capsella bursa-pastoris*; Polygonaceous weeds
25 such as *Polygonum bulumei* and *Polygonum convolvulus*; Portulacaceous weeds such as *Portulaca oleracea*; Chenopodiaceous weeds such as *Chenopodium alubum*, *Chenopodium ficiolium* and *Kochia scoparia*; Caryophyllaceous weeds such as *Stellaria media*; Scrophulariaceous weeds such as *Veronica persica*; Commelinaceous weeds such as *Commelina communis*; Euphorbiaceous weeds
30 such as *Lamium amplexicaule*, *Euphorbia supina* and *Euphorbia maculata*;

192
152

Rubiaceous weeds such as *Galium spurium*, *Galium aparine* and *Rubia akane*; Violaceous weeds such as *Viola arvensis*; and Leguminous weeds such as *Sesbania exaltata* and *Cassia obtusifolia*. Narrow-leaved weeds may be Gramineaceous weeds such as *Sorghum bicolor*, *Panicum dichotomiflorum*,
5 *Sorghum haepense*, *Echinochloa crus-galli*, *Digitaria adscendens*, *Avena fatua*, *Eleusine indica*, *Setaria viridis* and *Alopecurus aequalis*; and Cyperaceous weeds such as *Cyperus rotundus* and *Cyperus esculentus*.

[0031]

[Examples]

10 The present invention will be described more specifically with reference to the following examples.

[Example 1]

[1] Synthesis of 4-chloro-5-oxycarbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide

(1) Synthesis of ethyl 4-carboxymethylsufenyl-2-chlorobenzoate

15 A mixture of 10.0 g of ethyl 2,4-dichlorobenzoate, 9.44 g of potassium carbonate, 50 ml of dimethylformamide and 3.8 ml of mercaptoacetic acid was heated at 80°C for 4 hours.

Then, the resultant reaction mixture was poured into ice water and extracted with ethyl acetate. The extract was dried over sodium sulfate and
20 filtrated. By concentrating the filtrate, 12.3 g of a crude product were obtained.

[0032]

(2) Synthesis of 4-chloro-5-ethoxycarbonyl-3-oxo-2,3-dihydrobenzothiophene

25 A mixture of 12.3 g of ethyl 4-carboxymethylsufenyl-2-chlorobenzoate obtained in (1), 36 ml of 1,2-dichloroethane and 3.9 ml of thionyl chloride was heated at reflux for 1 hour.

[0033]

The reaction mixture was concentrated to obtain acid chloride which was
30 then dissolved in 36 ml of dichloromethane. The solution was added dropwise

193
153 ✓

to a solution prepared in advance from 14.3 g (107 mmol) of aluminum chloride and 150 ml of dichloromethane over 1 hour at freezing temperature, and the reaction was further continued at room temperature for 2 hours.

The resultant reaction product was poured into ice water and extracted with dichloromethane. The extract was dried over sodium sulfate, followed by filtration and concentration to give 12.3 g of crude product as dark brown oil. After purification of the crude product by column chromatography, 5.3 g (yield: 23%) of the title compound were obtained as brown oil.

[0034]

10 (3) Synthesis of 4-chloro-5-ethoxycarbonyl-3-hydroxy-2,3-dihydrobenzothiophene

A solution of 5.3 g of 4-chloro-5-ethoxycarbonyl-3-oxo-2,3-dihydrobenzothiophene obtained in (2), 25 ml of dichloromethane and 25 ml of ethanol was cooled in ice bath. To the solution, 0.26 g of sodium boron hydride was added and the resultant mixture was kept standing overnight.

Then, the obtained reaction solution was poured into ice water and extracted with dichloromethane. The extract was dried over sodium sulfate and filtrated to give 5.3 g (yield: 98%) of the title compound.

[0035]

20 (4) Synthesis of 4-chloro-5-ethoxycarbonylbenzothiophene

4-Chloro-5-ethoxycarbonyl-3-hydroxy-2,3-dihydrobenzothiophene obtained in (3) (5.3 g) was azeotropically dehydrated by heating with 50 ml of toluene and 0.2 g of p-toluenesulfonic acid for 1 hour.

The resultant solution was diluted with toluene, washed with a saturated solution of sodium hydrogencarbonate, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated to obtain 4.6 g (yield: 95%) of the title compound as brown oil.

[0036]

30 (5) Synthesis of 4-chloro-5-ethoxycarbonylbenzothiophene-1,1-dioxide

A mixture of 4.6 g of 4-chloro-5-ethoxycarbonylbenzothiophene obtained

154 194 156

in (4), 30 ml of acetic acid and 5.4 ml of 30% by weight aqueous solution of hydrogen peroxide was heated at 80°C for 2 hours under stirring.

After cooling to room temperature, the reaction solution was diluted with water and filtrated to collect solid product, which was dried and purified by column chromatography to obtain 3.7 g (yield: 95%) of the title compound as colorless crystals.

[0037]

(6) Synthesis of 4-chloro-5-ethoxycarbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide

4-Chloro-5-ethoxycarbonylbenzothiophene-1,1-dioxide (3.7 g) obtained in (5) was hydrogenated in 40 ml of tetrahydrofuran in the presence of 5% palladium/carbon in hydrogen gas atmosphere at room temperature and atmospheric pressure for 8 hours.

The reaction mixture was filtered and concentrated to obtain 3.44 g (yield: 91%) of the title compound as pale yellow oil.

[0038]

(7) Synthesis of 4-chloro-5-oxycarbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide

To a solution of 3.44 g of 4-chloro-5-ethoxycarbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide obtained in (6) in 35 ml of ethanol, were added 5 ml of 20% by weight aqueous solution of sodium hydroxide and the resultant mixture was kept standing overnight.

After concentrating, the mixture was made acidic with 5% by weight hydrochloric acid, and the precipitates were separated and dried to obtain 2.6 g (yield: 84%) of the title compound as colorless crystals.

[0039]

¹H-NMR spectrum (acetone-d₆, TMS) of the colorless crystals showed absorption peaks at 3.4-3.8 (m, 4H), 7.85 (1H, d) and 8.06 (1H, d). The infrared spectrum showed absorption peaks at 3080 cm⁻¹, 3010 cm⁻¹, 1690 cm⁻¹, 1410 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹, 1310 cm⁻¹, 1290 cm⁻¹, 1250 cm⁻¹, 1190 cm⁻¹ and 1130

155 195
A

cm⁻¹. From these results, the obtained crystals were confirmed to be 4-chloro-5-oxycarbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide melting at 232 to 233°C.
[0040]

[2] Synthesis of 4-chloro-5-(1,3-dioxocyclohex-2-yl)carbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide

A mixture of 1.0 g of 4-chloro-5-oxycarbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide obtained in [1] and 4 ml suspension of 0.54 g of thionyl chloride in 1,2-dichloroethane was heated for 1 hour at reflux.

The solvent was removed by evaporation at reduced pressure. The obtained acid chloride and 0.47 g of 1,3-cyclohexanedione were dissolved into 10 ml of acetonitrile as the solvent to prepare a solution, to which a solution of 0.82 g of triethylamine in 5 ml of acetonitrile was added dropwise.

Then, after stirred at room temperature for 2 hours, the mixture was added with 0.01 g of acetone cyanohydrin and stirred at room temperature for 20 hours.

[0041]

The reaction mixture was added with ethyl acetate and extracted with a saturated aqueous solution of sodium carbonate. The aqueous layer was adjusted to pH 1 with 10% hydrochloric acid and extracted with ethyl acetate. The combined organic layer was washed with water and a saturated aqueous solution of sodium chloride and dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was removed by evaporation at reduced pressure to obtain 1.24 g (yield: 90%) of product.

¹H-NMR spectrum of the product showed absorption peaks at 1.9-2.3 (m, 2H), 2.3-2.7 (m, 2H), 2.6 to 3.0 (m, 2H), 3.1 to 3.8 (m, 4H), 7.32 (1H, d) and 7.69 (1H, d). Infrared spectrum showed absorption peaks at 1675 cm⁻¹, 1575 cm⁻¹, 1550 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹, 1295 cm⁻¹ and 1125 cm⁻¹. From these results, the product was confirmed to be 4-chloro-5-(1,3-dioxocyclohexa-2-yl)carbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide melting at 156.0-159.7°C.

[0042]

156 476 178

[3] Synthesis of 4-chloro-5-(3-chloro-2-cyclohexen-1-one-2-yl)carbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide

4-Chloro-5-(1,3-dioxocyclohex-2-yl)carbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide (1.00 g) obtained in [2] was dissolved in 5 ml of 1,2-dichloroethane as the solvent. The solution was added with 0.36 g of oxalyl chloride and 0.01 g of dimethylformamide at room temperature and heated at reflux for 1 hour.

The solvent was removed by evaporation at reduced pressure to obtain a crude product, which was then purified by column chromatography to obtain 0.99 g (yield: 94%) of the title compound.

[0043]

$^1\text{H-NMR}$ spectrum of the compound showed absorption peaks at 2.0-2.4 (m, 2H), 2.4-2.7 (m, 2H), 2.8-3.0 (m, 2H), 3.3-3.7 (m, 4H), 7.70 (1H, d) and 7.82 (1H, d). Infrared spectrum showed absorption peaks at 1683 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1175 cm^{-1} and 1125 cm^{-1} . From these results, the obtained compound was confirmed to be 4-chloro-5-(3-chloro-2-cyclohexen-1-on-2-yl)carbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide melting at $83.8-85.4^\circ\text{C}$.

[0044]

[4] Synthesis of 4-chloro-5-[3-(1-pyrazolyl)-2-cyclohexen-1-one-2-yl]carbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide

Into a suspension of 0.11 g of sodium hydride in 3 ml of tetrahydrofuran, was added 0.19 g of pyrazole at 0°C and the mixture was stirred for 30 minutes.

To the solution, was added a solution of 0.50 g of 4-chloro-5-(3-chloro-2-cyclohexen-1-one-2-yl)carbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide obtained in [3] in 2 ml of tetrahydrofuran as the reaction solvent at 0°C , and the mixture was stirred at room temperature for 5 hours.

[0045]

After the reaction was completed, the reaction solution was added with 5% by weight aqueous solution of hydrochloric acid and extracted with ethyl acetate. The extract was washed with saturated aqueous solution of sodium chloride and dried over anhydrous sodium sulfate. The crude product

157 107 179

obtained after removing the solvent by evaporation at reduced pressure was purified by column chromatography to obtain 0.45 g (yield: 83%) of the title compound.

[0046]

5 [4'] Synthesis of 4-chloro-5-[3-(1-pyrazolyl)-2-cyclohexen-1-one-2-yl]carbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide

The title compound was synthesized by a process different from the process of [4].

10 4-Chloro-5-(3-chloro-2-cyclohexen-1-one-2-yl)carbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide (0.50 g) obtained in [3] and 0.19 g of pyrazole were dissolved in 5 ml of methylene chloride as the solvent.

The solution was added with triethylamine as the catalyst at room temperature and the mixture was stirred at room temperature for 5 hours to allow the reaction to proceed. After the reaction was completed, the solvent
15 was removed by evaporation at reduced pressure to obtain a crude product, which was then purified by column chromatography to obtain 0.45 g (yield: 83%) of the title compound.

The results of ¹H-NMR and IR analysis, the chemical structure and the melting point of the title compound (Compound No. 1) obtained in [4] and [4']
20 are shown in Table 1. From the results, the compound obtained above was 4-chloro-5-[3-(1-pyrazolyl)-2-cyclohexen-1-one-2-yl]carbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide.

[0047]

[Example 2]

25 [1] Synthesis of 4-chloro-5-[3-(3-methyl-1-pyrazolyl)-2-cyclohexen-1-one-2-yl]carbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide (Compound No. 2)

The title compound was produced in the same manner as in [4] of Example 1 except that 3-methylpyrazole was used in place of pyrazole.

¹H-NMR data, IR data, the chemical structure and the melting point of
30 the title compound are shown in Table 1.

153 148 160

[0048]

[Example 3]

[1] Synthesis of 4-chloro-5-[3-(4-methyl-1-pyrazolyl)-2-cyclohexen-1-one-2-yl]carbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide (Compound No. 3)

5 The title compound was produced in the same manner as in [4] of Example 1 except that 4-methylpyrazole was used in place of pyrazole.

¹H-NMR data, IR data, the chemical structure and the melting point of the title compound are shown in Table 1.

[0049]

10 [Example 4]

[1] Synthesis of 4-chloro-5-[3-(4-bromo-1-pyrazolyl)-2-cyclohexen-1-one-2-yl]carbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide (Compound No. 4)

The title compound was produced in the same manner as in [4] of Example 1 except that 4-bromopyrazole was used in place of pyrazole.

15 ¹H-NMR data, IR data, the chemical structure and the melting point of the title compound are shown in Table 1.

[0050]

[Example 5]

20 [1] Synthesis of 4-chloro-5-[3-(3-methyl-4-bromo-1-pyrazolyl)-2-cyclohexen-1-one-2-yl]carbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene 1,1-dioxide (Compound No. 5)

The title compound was produced in the same manner as in [4] of Example 1 except that 3-methyl-4-bromopyrazole was used in place of pyrazole.

¹H-NMR data, IR data, the chemical structure and the melting point of the title compound are shown in Table 1.

25 [0051]

[Example 6]

[1] Synthesis of 4-chloro-5-[3-(3-methyl-4-phenyl-1-pyrazolyl)-2-cyclohexen-1-one-2-yl]carbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene 1,1-dioxide (Compound No. 5)

The title compound was produced in the same manner as in [4] of

30 Example 1 except that 3-methyl-4-phenylpyrazole was used in place of

159 199
161

pyrazole.

¹H-NMR data, IR data, the chemical structure and the melting point of the title compound are shown in Table 1.

[0052]

5 [Example 7]

[1] Synthesis of 4-chloro-5-[3-(1,2,5-triazolyl-1-pyrazolyl)-2-cyclohexen-1-one-2-yl]carbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide (Compound No. 5)

The title compound was produced in the same manner as in [4] of Example 1 except that 1,2,5-triazole was used in place of pyrazole.

10 ¹H-NMR data, IR data, the chemical structure and the melting point of the title compound are shown in Table 1.

[0053]

[Example 8]

15 [1] Synthesis of 4-chloro-5-[3-(1,2,4-triazolyl-1-pyrazolyl)-2-cyclohexen-1-one-2-yl]carbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide (Compound No. 5)

The title compound was produced in the same manner as in [4] of Example 1 except that 1,2,4-triazole was used in place of pyrazole.

[0054]

20 ¹H-NMR data, IR data, the chemical structure and the melting point of the title compound are shown in Table 1.

[0055]

[Example 9]

[1] Synthesis of 4-chloro-5-[3-(1-indazolyl)-2-cyclohexen-1-one-2-yl]-carbonyl-2,3-dihydrobenzothiophene-1,1-dioxide (Compound No. 5)

25 The title compound was produced in the same manner as in [4] of Example 1 except that indazole was used in place of pyrazole used in [4] of Example 1.

¹H-NMR data, IR data, the chemical structure and the melting point of the title compound are shown in Table 1.

30 [0056]

160 H₁₀ 102

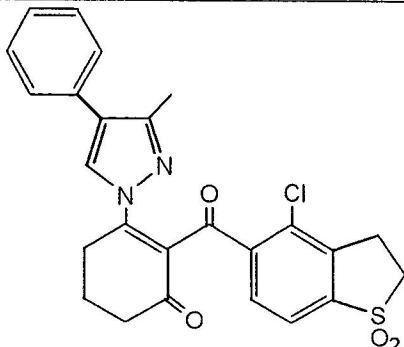
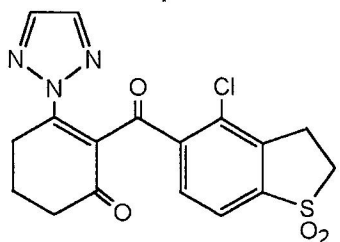
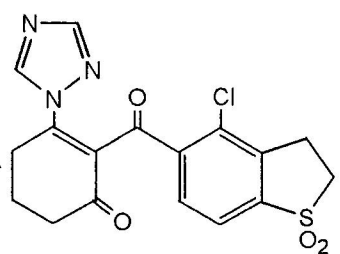
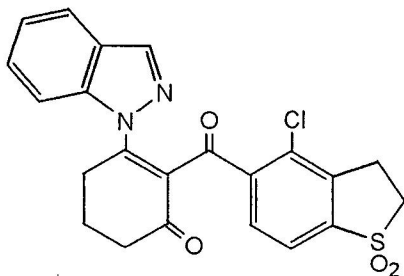
Table 1(1)

Compound No.	Chemical Structure	NMR ppm(CDCl ₃ , TMS standard)	IR cm ⁻¹	Melting Point (°C)
1		2.2-2.5(2H,m) 2.5-2.8(2H,m) 2.9-3.2(2H,m) 3.3-3.6(4H,m) 6.44(1H,dd) 7.52(1H,d) 7.63(1H,d) 7.77(1H,d) 7.97(1H,d)	1660 1615 1400 1380 1180 1120	209.1-213.7
2		2.06(3H,s) 2.2-2.4(2H,m) 2.5-2.7(2H,m) 2.9-3.1(2H,m) 3.3-3.7(4H,m) 6.20(1H,d) 7.62(1H,d) 7.64(1H,d) 7.96(1H,d)	1690 1615 1545 1410 1305 1185 1135	213.1-213.2
3		2.05(3H,s) 2.2-2.4(2H,m) 2.5-2.7(2H,m) 2.9-3.1(2H,m) 3.3-3.7(4H,m) 7.34(1H,s) 7.51(1H,s) 7.61(1H,d) 7.94(1H,d)	1690 1655 1615 1415 1300 1180 1135	106.2-109.0
4		2.2-2.5(2H,m) 2.5-2.8(2H,m) 2.9-3.1(2H,m) 3.2-3.8(4H,m) 7.47(1H,s) 7.64(1H,d) 7.80(1H,s) 7.95(1H,s)	1695 1620 1410 1295 1185 1140 1120	166.0-167.2
5		2.04(3H,s) 2.2-2.4(2H,m) 2.5-2.7(2H,m) 2.9-3.1(2H,m) 3.3-3.7(4H,m) 7.64(1H,d) 7.71(1H,s) 7.96(1H,d)	1695 1650 1615 1410 1300 1140 1120	212.7-215.9

[0057]

161 #163

Table 1(2)

Compound No.	Chemical Structure	NMR ppm(CDCl ₃ , TMS standard)	IR cm ⁻¹	Melting Point (°C)
6		2.15(3H,s) 2.2-2.5(2H,m) 2.5-2.7(2H,m) 2.9-3.2(2H,m) 3.3-3.7(4H,m) 7.2-7.4(5H,m) 7.64(1H,d) 7.76(1H,s) 8.01(1H,d)	1695 1645 1605 1410 1295 1190 1130	229.8-232.1
7		2.2-2.5(2H,m) 2.5-2.8(2H,m) 3.2-3.3(6H,m) 7.65(1H,d) 7.75(2H,s) 8.02(1H,d)	1695 1660 1625 1390 1310 1270 1135	88.3-92.5
8		2.2-2.5(2H,m) 2.5-2.8(2H,m) 3.0-3.2(2H,m) 3.3-3.7(4H,m) 7.67(1H,d) 7.89(1H,s) 7.99(1H,d) 8.50(1H,s)	1685 1655 1510 1410 1305 1185 1135	90.6-101.6
9		2.3-2.5(2H,m) 2.6-2.8(2H,m) 3.1-3.7(6H,m) 6.9-7.6(4H,m) 7.59(1H,d) 7.97(1H,d) 8.23(1H,d)	1690 1655 1615 1395 1300 1185 1135	103.9-109.3

[0058]

[Example 10]

[1] Preparation of Herbicidal Composition

5 Talc (57 parts by weight), bentnite (40 parts by weight), both as carriers and a sodium alkylbenzenesulfonate (3 parts by weight) as surfactant were uniformly mixed by pulverization to obtain a carrier for wettable powder.

Then, 10 parts by weight of the azole compound obtained in Example 1 and 90 parts by weight of the carrier obtained above were uniformly mixed by

112
162
164

pulverization to obtain a herbicidal composition.

[0059]

[2] Herbicidal Test

(1) Cropland soil treatment

- 5 Seeds of six different cropland weed species and two different crop species were sowed onto cropland soil in individual Wagner pots of 1/5000 are, and covered with soil. The cropland weeds used were *Echinochloa crus-galli*, *Setaria viridis*, *Alopecurus myosuroides*, *Abutilon theophrasti*, *Ambrosia artemisifolia* and *Stellaria media*, and the crops used were corn and wheat.
- 10 Then, an amount of the herbicidal composition prepared in [1] was suspended in water and the suspension was sprayed uniformly on the surface of the soil.

The pots were placed in a green house to allow the seeds to grow. The herbicidal effect and injury to crops were determined 20 days after the treatment with the herbicidal composition. The results are shown in Table 2.

15 [0060]

(2) Cropland foliage treatment

- Seeds of six different cropland weed species and two different crop species were sowed onto cropland soil in individual Wagner pots of 1/5000 are, and covered with soil. The cropland weeds used were *Echinochloa crus-galli*,
- 20 *Setaria viridis*, *Alopecurus myosuroides*, *Abutilon theophrasti*, *Ambrosia artemisifolia* and *Stellaria media*, and the crops used were corn and wheat. The pots were then placed in a green house to allow the seeds to grow.

[0061]

- When the plants reached three to four leaf stage, a water suspension
- 25 containing an amount of the herbicidal composition prepared in [1] was uniformly sprayed on the foliage in a rate of 2,000 liter/ha. The treated plants were then maintained in a green house for vegetation. The herbicidal effect and injury to crops were determined 30 days after the treatment with the herbicidal composition. The results are shown in Table 3.

30 [0062]

163 117 108

(3) Irrigation treatment (treatment 3 days after transplantation)

Seeds of *Echinochloa oryzicola* and *Scirpus juncooides* were sowed on the surface of paddy field soil in a Wagner pot of 1/2000. Then, rice seedlings of 2.5 leaf stage were transplanted in the soil.

5 After supplying water to the pot so as to have a irrigation water depth of 3 cm, the pot was placed in a green house at 20 to 25°C for vegetation.

Three days after the transplantation of rice seedlings, an amount of the herbicidal composition prepared in [1] was added to irrigation water. The herbicidal effect and injury to the paddy rice were determined 30 days after the treatment with the herbicidal composition. The results are shown in Table 4.
10 [0063]

(4) Irrigation treatment (treatment 10 days after transplantation)

Seeds of *Echinochloa oryzicola* and *Scirpus juncooides* were sowed on the surface of paddy field soil in a Wagner pot of 1/2000. Then, rice seedlings of
15 2.5 leaf stage were transplanted in the soil.
[0064]

The depth of water held in the pot was adjusted to 3 cm and the pot was placed in a green house adjusted at a temperatures of 20 to 25°C. The plants were allowed to grow in the condition for growth of plants.

20 Three days after the transplantation of rice seedlings, an amount of the herbicidal composition prepared in [1] was added to irrigation water. The herbicidal effect and injury to the paddy rice were determined 30 days after the treatment with the herbicidal composition. The results are shown in Table 4.
[0065]

25 The degree of control, the herbicidal effect and the degree of injury to crops in the herbicidal tests (1) to (4) were determined as follows.

(a) Degree of control

The degree of control (%) was calculated from the weights of the above-ground parts of fresh weeds in the treated area and the untreated area using
30 the following equation:

164 11/4 1/6

$$\text{Degree of control (\%)} = [1 \cdot (\text{weight of weeds in treated area}) / (\text{weight of weeds in untreated area})] \times 100$$

[0066]

(b) Herbicidal effect

5 The herbicidal effect was determined based on the following ratings:

	[Herbicidal effect]	[Degree of control]
	0	smaller than 5% (almost no effect)
	1	5% to smaller than 20%
	2	20% to smaller than 40%
10	3	40% to smaller than 70%
	4	70% to smaller than 90%
	5	90% or greater (almost complete control)

(c) Injury to crops

The injury to crops was evaluated based on the following ratings:

	[Injury to crops]	[Observed injury]
	0	no injury
	1	almost no injury
	2	slight injury
	3	significant injury
20	4	marked injury
	5	almost complete death

[0068]

[Examples 11 to 18]

[1] Preparation of herbicidal compositions

25 Herbicidal compositions were prepared in the same manner as in [1] of Example 5 except that the azole compound was replaced by the azole compounds of Examples 2 to 9.

[2] Herbicidal tests

30 The herbicidal tests were conducted in the same manner as in [2] of Example 5 except that the herbicidal composition was replaced by the

145
165
168

herbicidal compositions prepared in [1] above.

The results of the herbicidal tests are shown in Tables 2 to 4.

[0069]

Table 2

Example No.	Compound No.	Application rate (g/ha)	Herbicidal effect						Injury	
			A*	B*	C*	D*	E*	F*	I*	II*
10	1	3000	5	4	3	5	5	4	0	1
11	2	3000	5	4	3	5	5	3	0	1
12	3	3000	5	5	3	5	4	4	0	1
13	4	3000	5	4	3	5	5	4	0	0
14	5	3000	4	3	3	5	5	3	0	0
15	6	3000	4	3	2	4	4	3	0	0
16	7	3000	5	3	3	5	5	3	0	0
17	8	3000	5	4	3	5	5	4	0	1
18	9	3000	5	3	3	5	5	3	0	0

A* is *Echinochloa crus-galli*, B* is *Setaria viridis*, C* is *Alopecurus myosuroides*,

5 D* is *Abutilon theophrasti*, E* is *Ambrosia artemisifolia*, F* is *Stellaria media*,

I* is corn and II* is wheat.

[0070]

Table 3

Example No.	Compound No.	Application rate (g/ha)	Herbicidal effect						Injury	
			A*	B*	C*	D*	E*	F*	I*	II*
10	1	3000	5	4	3	5	5	4	0	1
11	2	3000	5	3	4	5	5	5	0	2
12	3	3000	5	4	3	5	5	4	0	2
13	4	3000	5	5	4	5	5	5	0	2
14	5	3000	5	3	3	5	5	4	0	1
15	6	3000	4	2	2	5	4	3	0	0
16	7	3000	5	5	4	5	5	5	0	2
17	8	3000	5	5	4	5	5	5	0	1
18	9	3000	5	3	3	5	5	4	0	0

A* is *Echinochloa crus-galli*, B* is *Setaria viridis*, C* is *Alopecurus myosuroides*,

D* is *Abutilon theophrasti*, E* is *Ambrosia artemisifolia*, F* is *Stellaria media*,

146
166
168

I* is corn and II* is wheat.

[0071]

Table 4

Example No.	Compound No.	Application rate (g/ha)	<u>Treatment 3 days after transplantation</u>			<u>Treatment 3 days after transplantation</u>	
			Herbicidal effect		Injury	Herbicidal effect	
			G*	H*	III*	G*	H*
10	1	300	5	5	0	5	5
11	2	300	5	5	0	5	4
12	3	300	5	5	0	4	5
13	4	300	5	5	0	5	5
14	5	300	5	5	0	4	5
15	6	300	1	3	0	2	3
16	7	300	5	5	0	2	5
17	8	300	5	5	0	5	5
18	9	300	5	5	0	1	4

G* is *Echinochloa oryzicola*, H* is *Scirpus juncoides* and III* is paddy rice.

[0072]

5 [Effect of the Invention]

The azole compounds of the present invention are useful as the effective components of herbicidal compositions and less injurious to cultivated crops such as field crops and paddy rice, and has a broad spectrum of weed control with a small application rate.

10

147
167
168

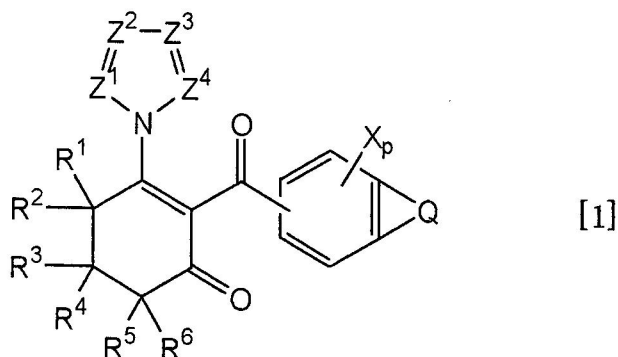
[Name of Document]

Abstract of the Disclosure

[Abstract]

[Problems to be Solved] To provide a herbicidal compound which is less injurious to cultivated crops and has a broad spectrum of weed control with a small application rate.

[Means for Solving the Problems] Azole compounds represented by the following formula [1]:



wherein, Q represents a condensed ring containing nitrogen, oxygen or sulfur; X represents halogen, alkyl or the like; p represents 1 or 2; R¹ to R⁶ represent hydrogen, halogen, alkyl or the like; and Z¹ to Z⁴ represent nitrogen, hydrogen or carbon having alkyl substituent; and herbicidal compositions comprising an effective amounts of the azole compounds.

[Selected Drawing] None

168 118 20

TRADUCCIÓN DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLES, HOY 20 DE JUNIO DEL 2000 EN LA CIUDAD DE SANTAFE DE BOGOTÁ D.C., REPÚBLICA DE COLOMBIA.

NOTA DEL TRADUCTOR DE LOS DOCUMENTOS QUE SE TRADUCEN A CONTINUACIÓN FORMA PARTE DE UN PAQUETE DE DOCUMENTOS PERTINENTES A UNA PATENTE SOLICITADA EN JAPON, TODOS LOS CITADOS DOCUMENTOS ESTÁN UNIDOS.

OFICINA DE PATENTES
GOBIERNO JAPONES

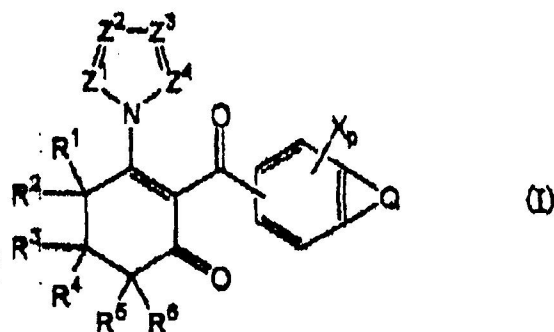
Esto es para certificar que la copia verdadera anexa de la siguiente solicitud fue presentada en ésta oficina.

Fecha de Solicitud: Mayo 13 , 1999
Solicitud Número: Solicitud de Patente No, Hei 11-132791
Solicitante: Idemitsu Kosan Co., Ltd.
Abril 28, 2000
Comisionado
Oficina de Patentes Takahiko Kondo
Certificación Número 2000-3031772

169
149
141

REIVINDICACIONES

I Un compuesto azol representado por la fórmula siguiente (I)



en donde :

Q es un grupo divalente que tiene de 3 a 5 átomos en forma de anillo que forman un anillo condensado de cinco a siete miembros saturado o insaturado junto con dos anillos de carbonos de átomos de benceno a los cuales Q está enlazado, uno o dos de dichos átomos que forman un anillo son uno o más átomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y sulfuro

Dichos átomos que forman un anillo que constituyen Q pueden tener uno o más sustitutos seleccionados del grupo que consiste en C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ haloalquilo, C₁-C₆ alcoxi, C₁-C₆ haloalcoxi, hidroxilo, mercapto, oxo, tioxo, hidroximino, C₁-C₆ alcoxiimino, hidrazono, C₁-C₆ monoalquilhidrazono y C₁-C₆ dialquilhidrazono.

Los átomos que forman el anillo que constituye Q o un par de átomos que forman un anillo adyacente pueden ser sustituidos por un sustituto divalente seleccionado entre el grupo consistente en dioxietileno, ditioetileno, dioxipropileno y ditio propileno, dicho sustituto divalente siendo opcionalmente sustituido por halógeno o C₁-C₆ alquilo.

SECRETARÍA DE JUSTICIA
ESTADO DE TEXAS
1978

0357

170
No 172

X es halógeno, C₁-C₆, alquilo, C₁-C₆ haloalquilo, C₁-C₆ alcoxi, C₁-C₆ haloalcoxi, C₁-C₆ alquiltio, C₁-C₆ alquilsulfinil, C₁-C₆ alquilsulfonil, amino, C₁-C₆ monoalquilamino, C₁-C₆ dialquilamino, ciano o nitro;

p es 1 o 2;

R¹ a R⁶ son cada uno hidrógeno, halógeno, C¹-C⁶ alquilo o C¹-C⁶ haloalquilo; y

Z¹ a Z⁴ son cada uno nitrógeno o CR⁷ en donde R⁷ es hidrógeno, halógeno, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ haloalquilo, nitro, fenilo que pueden ser substituidos, y un par de CR⁷ adyacentes, si pueden juntos formar un anillo de benceno que puede ser sustituido por halogeno, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ haloalquilo o nitro.

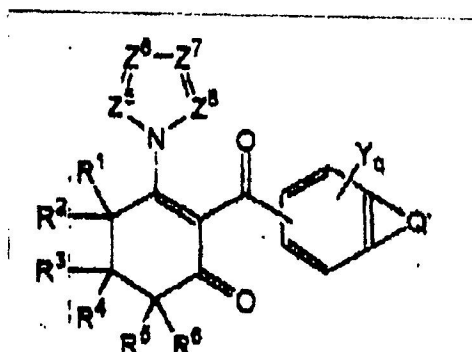
2. El compuesto azol de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el Z¹ de la formula (I) es nitrógeno.

3. El compuesto azol de acuerdo con la reivindicación 1, en donde por lo menos uno de dos átomos que forman un anillo enlazados al anillo de benceno es sulfuro.

4. El compuesto azol de acuerdo con la reivindicación 1, en donde Z¹ es nitrógeno y por lo menos uno de dos átomos que forman un anillo enlazados al anillo de benceno es sulfuro.

5. Una composición herbicida que comprende una cantidad efectiva del compuesto azol descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. Un compuesto azol representado por la fórmula siguiente (VI):



Revisado
FRANCÉS - ESPAÑOL - INGLÉS - ITALIANO - PORTUGUÉS - ESPAÑOL
RES. MIN. JUSTICIA 8006 de 1970

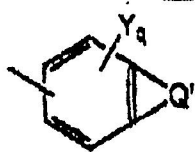
0558

AI 174
173

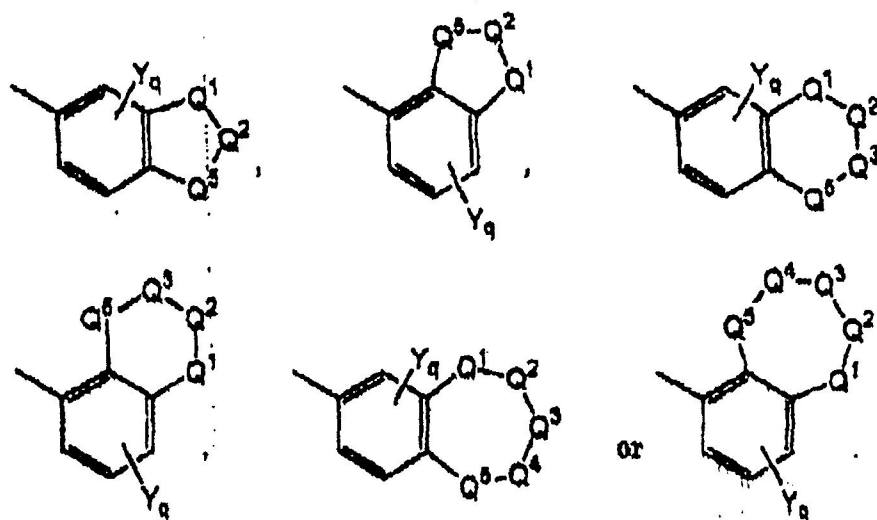
En donde :

R^1 a R^6 son cada uno hidrógeno, halógeno, C_1-C_6 alquilo o C_1-C_6 haloalquilo

Z^5 a Z^8 son cada uno nitrógeno o CR^{11} en donde R^{11} es hidrógeno, halógeno, C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 haloalquilo, nitro, ciano o fenil que pueden ser sustituidos, y cuando el Z^i y Z^{i-1} adyacente, en donde i es 5, 6 o 7, son ambos CR^{11} , los sustitutos en los átomos de carbono pueden formar en conjunto un anillo de benceno que puede ser substituido por halógeno, C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 haloalquilo o nitro:



es un anillo condensado de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado condensado representado por la formula siguiente:



En donde hasta dos átomos que forman un anillo Q^1 a Q^5 son átomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y sulfuro, con la condición de que Q^5 es sulfuro, dichos átomos que

057

122 172 174

forman un anillo Q^1 a Q^5 tienen opcionalmente uno o más sustitutos seleccionados entre el grupo que consiste en C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 haloalquilo, C_1-C_6 alcoxi, C_1-C_6 haloalcoxi, hidroxilo, mercapto, oxo, tioxo, hidroximino, C_1-C_6 alcoximino, hidrazono, C_1-C_6 monoalquilhidrazono y C_1-C_6 , dialquilhidrazono, y dichos átomos que forman un anillo de Q^1 o un par de átomos que forman un anillo adyacente están opcionalmente sustituidos por un sustituto divalente seleccionado entre el grupo que consiste en dioxietileno, ditioetileno, dioxipropileno y ditio propileno para formar una estructura de anillo que puede ser sustituida por halógeno o C_1-C_6 alquilo;

Y es halógeno, nitro, amino, ciano, hidróxido, mercapto, R^8 , OR^8 , SR^8 ,

SO_2R^8 , NR^9R^{10} o $NHCOR^8$ en donde R^8 es C_1-C_6 alquil lineal, ramificado o cíclico que puede contener un enlace de haloalquilo C_1-C_6 insaturado, lineal, ramificado o cíclico que puede contener un enlace insaturado, fenil que puede ser sustituido o bencil que puede ser sustituido, y R^9 y R^{10} son cada uno C_1-C_6 alquil hidrógeno, lineal, ramificado o cíclico que puede contener un enlace insaturado, C_1-C_6 haloalquil lineal, ramificado o cíclico que puede contener un enlace insaturado, fenil que puede ser sustituido o bencil que puede ser sustituido, dicho R^9 a R^{10} estando enlazado opcionalmente entre sí para formar una estructura de anillo y

q es 0, 1 o 2.

7. El compuesto azol de acuerdo con la Reivindicación 6, en donde dichos átomos que forman un anillo Q^5 es sulfuro.

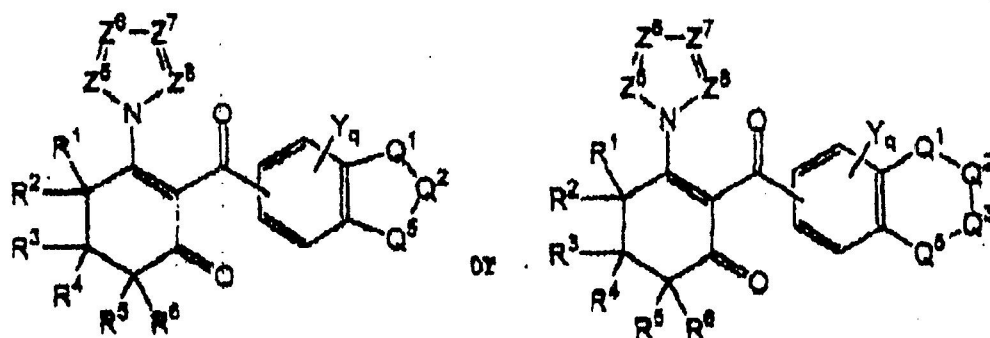
8. El compuesto azol de acuerdo con la Reivindicación 7, en donde dichos átomos que forman un anillo Q^1 es carbono.

9. El compuesto azol de acuerdo con la Reivindicación 7 u 8, en donde dichos átomos Q^2 a Q^4 que forman un anillo son carbonos,

123
175

10. El compuesto azol de acuerdo con la Reivindicación 8 o 9, en donde los sustitutos en dichos átomos Q^1 que forman un anillo es hidrógeno, C_1 - C_6 alquil, C_1 - C_6 alcoxi, oxo o C_1 - C_6 alcoxiimino.

11. El compuesto azol de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 6 a 10, representado por la fórmula siguiente:



12. El compuesto azol de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 6 a 11, en donde Y es, halógeno, nitro; ciano, R^8 , OR^8 , SR^8 o SO_2R^8 en donde R^8 es como se definió en la Reivindicación 6.

13. El compuesto azol de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 6 a 12, en donde R^1 a R^6 son hidrógenos.

14. El compuesto azol de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 6 a 13, en donde Q^1 es CH_2 .

15. El compuesto azol de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 6 a 13, en donde cada uno entre Q^1 a Q^4 es CH_2 .

16. El compuesto azol de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 6 a 15, en donde Z^5 es nitrógeno.

17. Una composición herbicida que comprende, como un componente efectivo, un compuesto azol descrito en cualquiera de las Reivindicaciones 6 a 16.

RECEIVED
RES. MIN. JUSTICIA
OCT 1973
OFF

174 176

18. Una composición herbicida para uso en campos de cultivo de arroz, que comprende, como un componente efectivo, un compuesto de azol descrito por cualquiera de las reivindicaciones 6 a 16.

TRANSLACION DE LA PATENTE
DE LA MIN. JUSTICIA DE LA REPUBLICA

0358

2do. EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Radicación No **00-24215**

Folio **180**

Concepto Técnico No **1487** Clasificación Internacional de Patentes: **A01N43/56**

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- | | | |
|--|--|--|
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene un resumen de la invención (Art.26-e). |
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d). |
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene la descripción de la invención (Art.26-b). |
| SI ☐] | NO ☐] | NO ES APLICABLE ☒ Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d) |
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c). |
| SI ☐] | NO ☒] | NO ES APLICABLE ☐ Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h). |
| SI ☐] | NO ☒] | NO ES APLICABLE ☐ Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i). |
| SI ☐] | NO ☒] | La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-J). |
| SI ☒] | NO ☐] | NO ES APLICABLE ☐ La prioridad coincide con la materia reivindicada. |
| SI ☒] | NO ☐] | CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS |

OBSERVACIONES Y OTROS:

Se acepta título nuevo en folio 53. Se aceptan nuevos capítulos descriptivo y reivindicatorio, folios 54-99. Se acepta nuevo extracto para publicación junto con tarjetas de archivos.

EXAMINADOR TÉCNICO
202043

Bogotá D. C., 2002-07-30

2002-12-27
416
176

Folio 181

2020
Bogotá D.C.

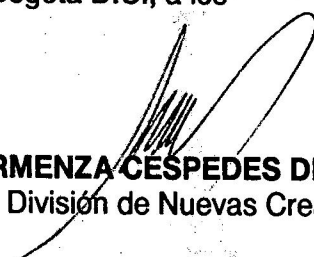
Doctor
HUMBERTO RUBIO CAMACHO
Apoderado

REFERENCIA:	Radicación No.	00-24215
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	416
	Oficio No.	1487
	Folios	001

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 los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial, conforme lo establece el artículo 40 de la misma Decisión.

Cúmplase

Dado en Bogotá D.C., a los **26** **AGO. 2002**


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Bogotá, DC, **24-01-05** El extracto de esta solicitud fue publicado en el número **523** de la Gaceta de Propiedad Industrial, de fecha **27-12-02**. El término hábil señalado por la ley expiró el **26-03-03** y SI ☐ NO ☒ se presentaron oposiciones por parte de terceros.