



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 353 449**

51 Int. Cl.:  
**C07D 231/20** (2006.01)  
**A01N 43/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08734920 .5**  
96 Fecha de presentación : **01.04.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2137160**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.12.2009**

54 Título: **4-(4-Trifluorometil-3-tiobenzoi)pirazoles y su utilización como herbicidas.**

30 Prioridad: **12.04.2007 EP 07007493**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.03.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.03.2011**

73 Titular/es: **BAYER CROPSCIENCE AG.**  
**Alfred-Nobel-Strasse 50**  
**40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es: **Ahrens, Hartmut;**  
**Van Almsick, Andreas;**  
**Schmitt, Monika;**  
**Dittgen, Jan;**  
**Hills, Martin, Jeffrey;**  
**Kehne, Heinz;**  
**Rosinger, Christopher, Hugh;**  
**Lehr, Stefan y**  
**Feucht, Dieter**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 353 449 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

# ES 2 353 449 T3

## DESCRIPCIÓN

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

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

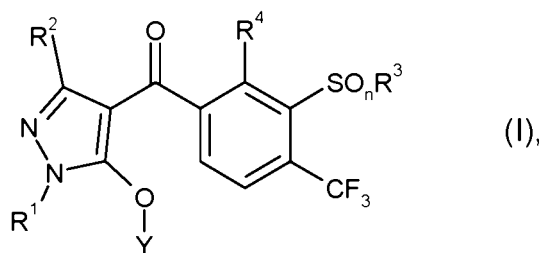
10 A partir de diferentes documentos ya es conocido que determinados benzoílpirazoles poseen propiedades herbicidas. Así en el documento de patente alemana DE 2513750, en los documentos de patentes europeas EP 0.352.543, EP 0.203.428, en los documentos de solicitudes de patentes internacionales WO 97/41106,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

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

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

25

30



35

en que

40

R<sup>1</sup> significa alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

R<sup>2</sup> significa hidrógeno o alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)

R<sup>3</sup> significa alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)

45

R<sup>4</sup> significa alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)

50

Y significa hidrógeno, alquil de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-sulfonilo, alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquil de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-sulfonilo, o fenilsulfonilo, tiofenil-2-sulfonilo, benzoílo, benzoílo-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o bencilo sustituido en cada caso con m radicales iguales o diferentes tomados del conjunto que se compone de halógeno, alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

m significa 0, 1, 2 ó 3,

55

n significa 0, 1 ó 2.

60

65

## ES 2 353 449 T3

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

5

10

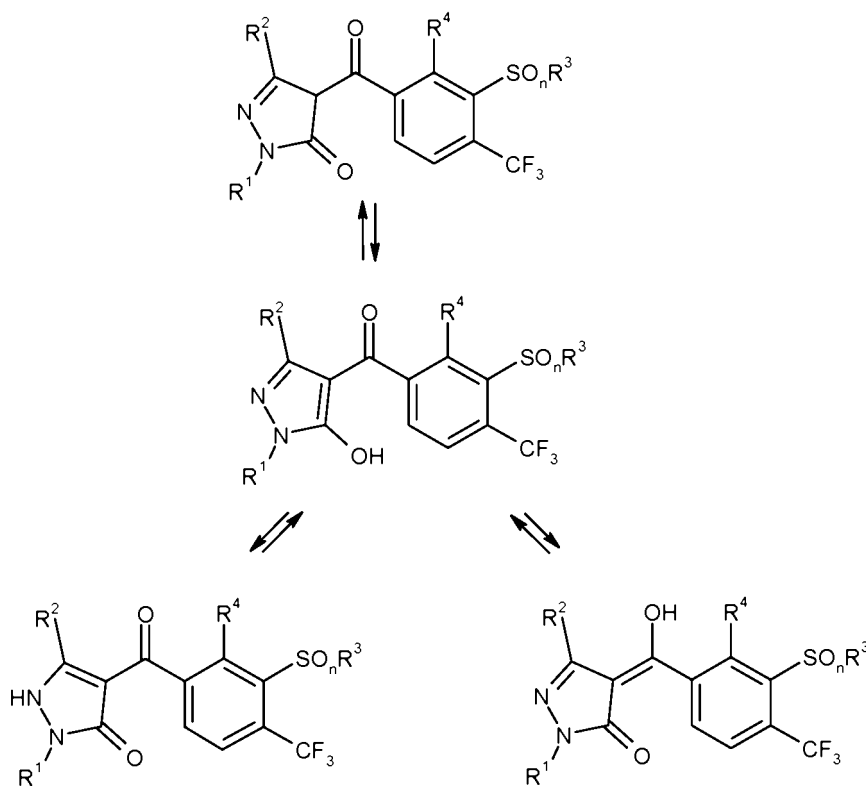
15

20

25

30

35



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

40

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

45

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

50

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

55

60

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

R<sup>1</sup> significa metilo o etilo,

65

R<sup>2</sup> significa hidrógeno, metilo o etilo,

## ES 2 353 449 T3

R<sup>3</sup> significa metilo o etilo,

R<sup>4</sup> significa metilo o etilo,

5 Y significa hidrógeno, alquil de (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-sulfonilo, alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-alquil de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-sulfonilo, o fenilsulfonilo, tiofenil-2-sulfonilo, benzoílo, benzoíl-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o bencilo sustituido en cada caso con m grupos metilo,

m significa 0 ó 1,

10 n significa 0, 1 ó 2.

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

15 R<sup>1</sup> significa metilo o etilo,

R<sup>2</sup> significa hidrógeno, metilo o etilo,

20 R<sup>3</sup> significa metilo o etilo,

R<sup>4</sup> significa metilo o etilo,

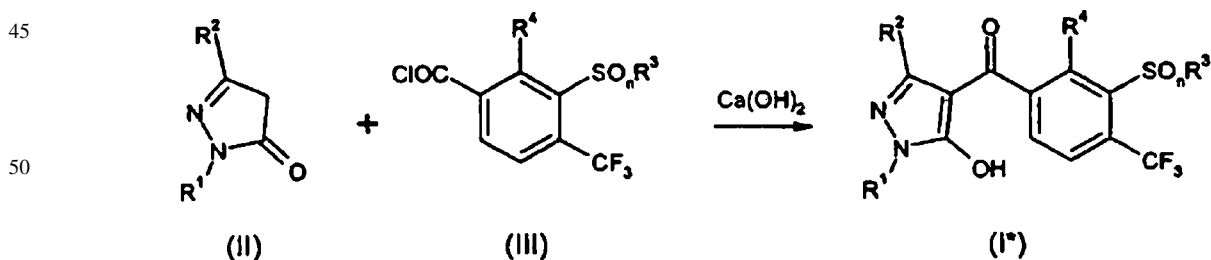
Y significa hidrógeno,

25 n significa 0, 1 ó 2.

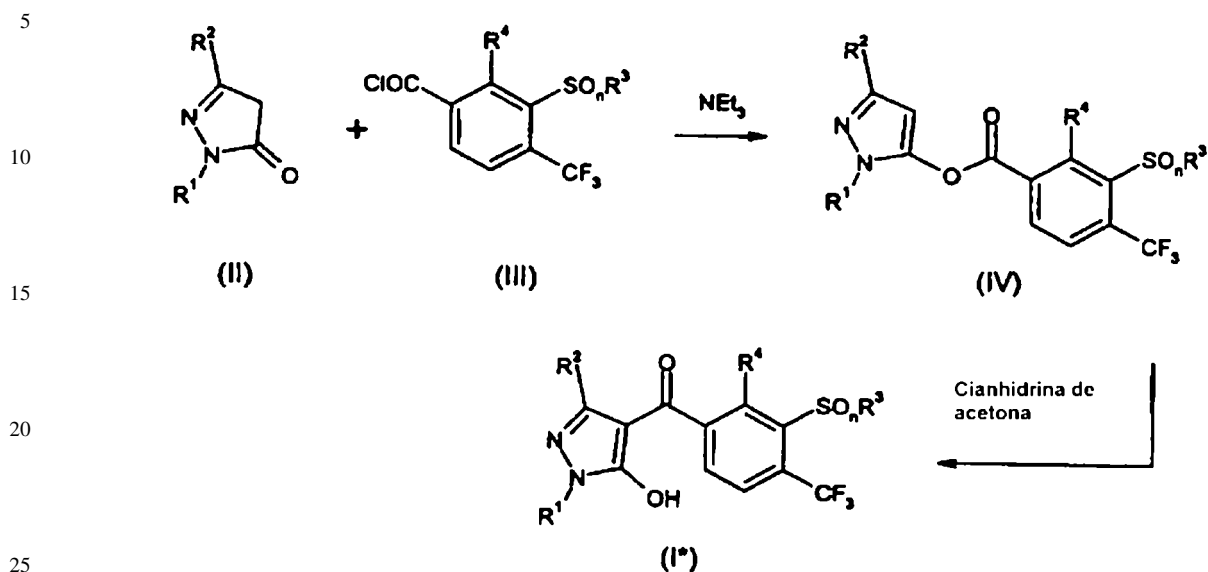
30 En todas las fórmulas seguidamente mencionadas, los sustituyentes y los símbolos, siempre y cuando que no se definan de otra manera distinta, tienen los mismos significados que se han descrito dentro de la fórmula (I).

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

40 Esquema 1

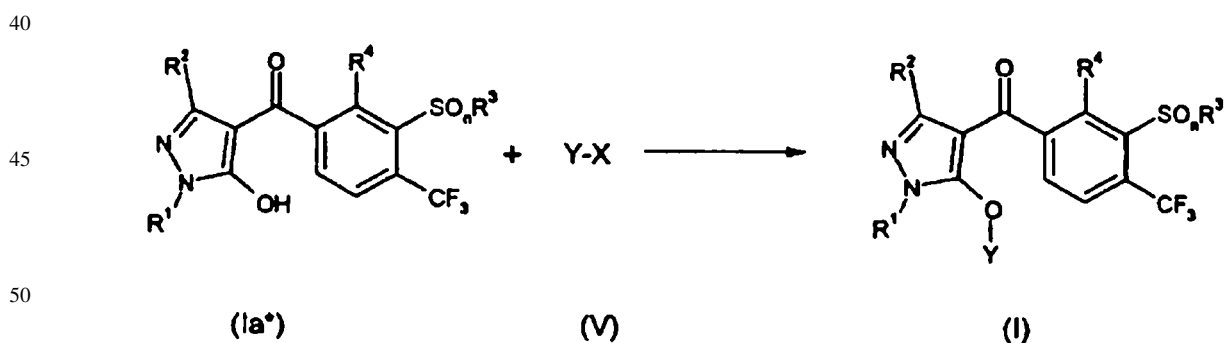


Esquema 2



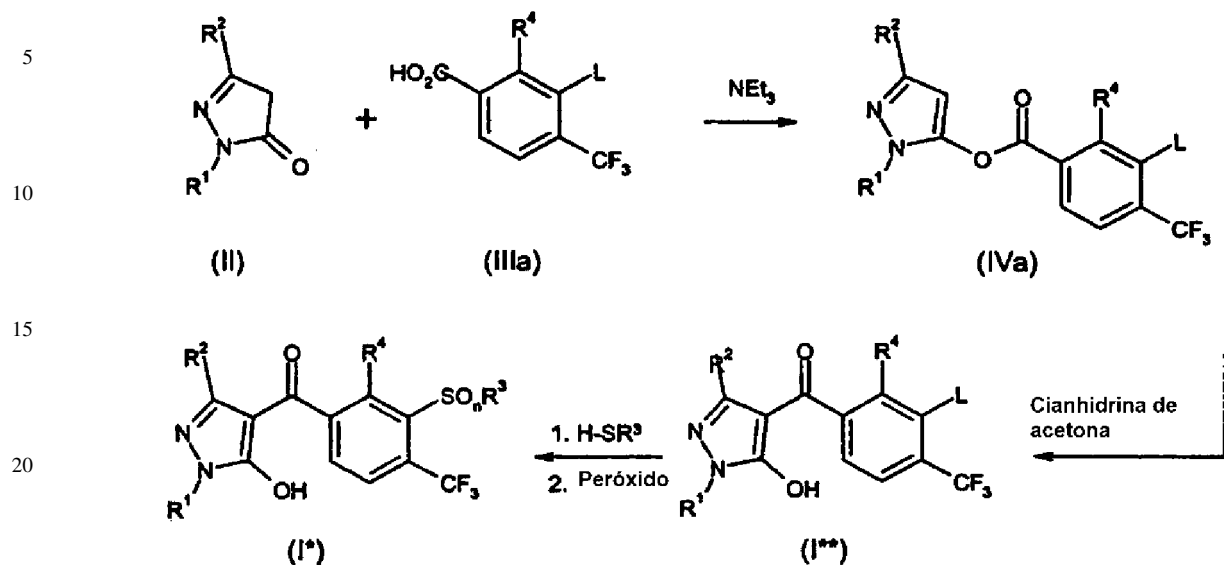
30 Los compuestos conformes al invento, en los que Y tiene un significado distinto de hidrógeno, se preparan según el Esquema 3 convenientemente a partir de los compuestos obtenibles según el Esquema 1 ó 2 mediante una reacción catalizada por una base con un apropiado agente de acilación Y-X de la fórmula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

Esquema 3

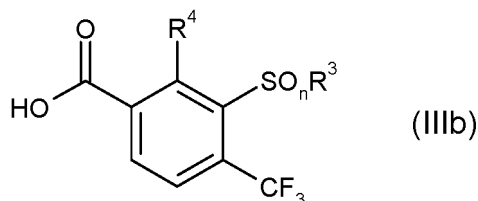


55 Los compuestos conformes al invento se pueden preparar también según el documento indicado en el Esquema 4 y conocido por ejemplo a partir del documento WO 98/42678 por reacción de una pirazolona (II) con un ácido halógeno-benzoico (IIIa), por subsiguiente sustitución aromática nucleófila con un tio compuesto HS-R<sup>3</sup> y eventualmente por oxidación del grupo tio. Allí L significa por ejemplo cloro, bromo, yodo o trifluorometilsulfonilo. Tales reacciones de sustitución son conocidas para un experto en la especialidad y se describen por ejemplo en la obra Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Métodos de la química orgánica], editorial Georg Thieme Stuttgart, tomo E 11, tomos de ampliación y sucesivos a la cuarta edición de 1985, páginas 174 y siguientes.

Esquema 4



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



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

Los compuestos de partida, utilizados en los esquemas anteriores, o bien son adquiribles comercialmente o se pueden preparar de acuerdo con métodos de por sí conocidos. Así, las pirazolonas de la fórmula (II) se pueden preparar por ejemplo de acuerdo con los métodos descritos en el documento EP-A 0.240.001 y en J. Prakt. Chem. 315, 382, (1973) y los cloruros de benzoílo de la fórmula (III) se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en los documentos EP-A 0.527.036 y WO 03/014071.

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

## ES 2 353 449 T3

después de haber transcurrido de tres a cuatro semanas. En el caso de la aplicación de las sustancias activas sobre las partes verdes de las plantas según el procedimiento de después del brote, aparece asimismo con mucha rapidez después del tratamiento una drástica detención del crecimiento, y las plantas de malezas permanecen en el estadio de crecimiento que existía en el momento de la aplicación, o mueren totalmente después de un cierto período de tiempo, por lo que de esta manera se elimina de un modo muy temprano y persistente una competencia por malezas, que es perjudicial para las plantas cultivadas. En particular los compuestos conformes al invento muestran un excelente efecto contra *Apera spica venti*, *Chenopodium album*, *Lamium purpureum*, *Polygonum convulvulus*, *Stellaria media*, *Veronica hederifolia*, *Veronica persica* y *Viola tricolor*.

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

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

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

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

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

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

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

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

La producción de células de plantas con una actividad disminuida de un producto génico se puede conseguir por ejemplo mediante la expresión de por lo menos un correspondiente ARN antisentido, de un ARN del mismo sentido

para conseguir un efecto de supresión conjunta, o la expresión de por lo menos una ribozima correspondientemente construida, que disocia específicamente transcritos del producto génico antes mencionado.

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

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

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

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

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

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

Estos tipos individuales de formulaciones son conocidos en principio y se describen por ejemplo en las obras de: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (Tecnología química), tomo 7, editorial C. Hauser, Munich, 4ª edición de 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations" (Formulaciones plaguicidas), Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook" (Manual del secado por atomización), 3ª edición de 1979, G. Goodwin Ltd, Londres.

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

## ES 2 353 449 T3

Äthylenoxidaddukte" (Aductos con óxido de etileno interfacialmente activos), Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (Tecnología química), tomo 7, editorial C. Hauser Munich, 4ª edición de 1986.

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

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

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

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

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

40 Los granulados se pueden producir o bien por inyección de la sustancia activa sobre un material inerte granulado, capaz de adsorción, o por aplicación de concentrados de sustancias activas mediante pegamentos, p.ej. un poli(alcohol vinílico), una poli(sal de sodio de ácido acrílico) o también aceites minerales, sobre la superficie de materiales de soporte, tales como arena, caolinitas, o de un material inerte granulado. También se pueden granular sustancias activas apropiadas del modo que es usual para la producción de granallas de agentes fertilizantes -en caso deseado en mezcla con agentes fertilizantes-.

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

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

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

60 Las formulaciones agroquímicas contienen por regla general de 0,1 a 99% en peso, en particular de 0,1 a 95% en peso, de una sustancia activa de la fórmula (I). En polvos para proyectar, la concentración de sustancia activa es p.ej. de aproximadamente 10 a 90% en peso, el resto hasta 100% en peso se compone de los usuales constituyentes de formulaciones. En el caso de los concentrados emulsionables, la concentración de la sustancia activa puede ser de aproximadamente 1 a 90, de modo preferido de 5 a 80% en peso. Las formulaciones en forma de polvos finos contienen de 1 a 30% en peso de una sustancia activa, de modo preferido en la mayor parte de los casos de 5 a 20% en peso de una sustancia activa, las soluciones atomizables contienen de aproximadamente 0,05 a 80% en peso, de modo preferido de 2 a 50% en peso de una sustancia activa. En el caso de granulados dispersables en agua, el contenido de sustancias activas depende en parte de si el compuesto activo se presenta en estado líquido o sólido y de cuáles sean los agentes coadyuvantes de granulaciones, materiales de carga y relleno, etc., que se utilicen. En el caso de los

## ES 2 353 449 T3

granulados dispersables en agua, el contenido de una sustancia activa está comprendido entre 1 y 95% en peso, de modo preferido entre 10 y 80% en peso.

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

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

15 Como partícipes en las combinaciones para las sustancias activas conformes al invento en formulaciones de mezclas o en una mezcla en depósito se pueden emplear por ejemplo sustancias activas conocidas, tal como se describen p.ej. en Weed Research 26, 441-445 (1986) o en "The Pesticide Manual" [El manual de los plaguicidas], 11ª edición, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 1997 y la bibliografía allí citada. Como herbicidas conocidos, que se pueden combinar con los compuestos de la fórmula (I), se han de mencionar p.ej. las siguientes sustancias activas (observación: Los compuestos se designan o bien con el "nombre común" de acuerdo con la International Organization for Standardization (ISO) [Organización internacional para normalización] o con el nombre químico, eventualmente en común con un usual número de código): acetocloro; acifluorfenó; aclonifeno; AKH 7088, es decir ácido [[[1-[5-[2-cloro-4-(trifluorometil)-fenoxi]-2-nitro-fenil]-2-metoxi-etilideno]-amino]-oxi]-acético y su éster metílico; alacloro; aloxidim; ametrina; amidosulfurón; amitrol; AMS, es decir sulfamato de amonio; anilofos; asulam; atrazina; azimsulfurón (DPX-A8947); aziprotrina; barbán; BAS 516 H, es decir 5-fluoro-2-fenil-4H-3,1-benzoxazin-4-ona; benazolina; benfluralina; benfuresato; bensulfurón-metilo; bensulida; bentazona; benzofenap; benzofluoro; benzoilprop-etilo; benzotiazurón; bialafos; bifenox; bromacilo; bromobutida; bromofenoxim; bromoxinilo; bromurón; buminafos; busoxinona; butacloro; butamifos; butenacloro; butidazol; butralina; butilato; cafenstrol (CH-900); carbetamida; cafentrazona; CDAA, es decir 2-cloro-N,N-di-2-propenilacetamida; CDEC, es decir éster 2-cloroalílico de ácido dietilditiocarbámico; clometoxifeno; clorambeno; clorazifop-butilo, clorobromurón; clorobufam; clorofenac; cloroflurecol-metilo; cloridazona; clorimurón etilo; cloronitrofenó; clorotolurón; cloroxurón; cloroprofam; clorosulfurón; clortal-dimetilo; clortiamida; cinmetilina; cinosulfurón; cletodim; clodinafop y sus derivados ésteres (p.ej. clodinafop-propargilo); clomazona, clomeprop; cloproxiidim; clopiralida; cumilurón (JC 940); cianazina; cicloato; ciclosulfamurón (AC 104); cicloxiidim; ciclurón; cihalofop y sus derivados ésteres (p.ej. el éster butílico, DEH-112); ciperquat; ciprazina; ciprozol; daimurón; 2,4-DB; dalapón; desmedifam; desmetrina; di-alato; dicamba; diclobenilo; dicloroprop; diclofop y sus ésteres tales como diclofop-metilo; dietatilo; difenoxurón; difenzoquat; diflufenican; dimefurón; dimetacloro; dimetametrina; dimetenamida (SAN-582H); dimetazona, clomazona; dimetipina; dimetrasulfurón, dinitramina; dinoseb; dinoterb; difenamida; dipropetrina; diquat; ditiopir; diurón; DNOC; eglinazina-etilo; EL 77, es decir 5-ciano-1-(1,1-dimetil-etil)-N-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; endotal; EPTC; esprocarb; etalfuralina; etametsulfurón-metilo; etidimurón; etiozina; etofumesato; F5231, es decir N-[2-cloro-4-fluoro-5-[4-(3-fluoro-propil)-4,5-dihidro-5-oxo-1H-tetrazol-1-il]-fenil]-etano-sulfonamida; etoxifeno y sus ésteres (p.ej. el éster etílico, HN-252); etobenzanida (HW 52); fenoprop; fenoxano, fenoxaprop y fenoxaprop-P así como sus ésteres, p.ej. fenoxaprop-P-etilo y fenoxaprop-etilo; fenoxidim; fenurón; flamprop-metilo; flazasulfurón; fluazifop y fluazifop-P y sus ésteres, p.ej. fluazifop-butilo y fluazifop-P-butilo; flucloralina; flucarbazona, flufenacet, flumetsulam; flumeturón; flumiclorac y sus ésteres (p.ej. el éster pentílico, S-23031); flumioxazina (S-482); flumipropina; flupoxam (KNW-739); fluorodifeno; fluoroglicofeno-etilo; flupropacilo (UBIC-4243); fluridona; flurocloridona; fluroxipir; flurtamona; fomesafeno; foramsulfurón, fosamina; furiloxifeno; glufosinato; glifosato; halosafeno; halosulfurón y sus ésteres (p.ej. el éster metílico, NC-319); haloxifop y sus ésteres; haloxifop-P (= R-haloxifop) y sus ésteres; hexazinona; imazapir; imazametabenzmetilo; imazaquin y sales tales como la sal de amonio; ioxinilo; imazetametapir; imazetapir; imazosulfurón; yodosulfurón-metil-sodio; isocarbamida; isopropalina; isoproturón; isourón; isoxabeno; isoxapirifop; karbutilato; lactofeno; lenacilo; linurón; MCPA; MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidida; mesosulfurón; mesotriona; metamitrón; metazacloro; metam; metabenzotiazurón; metazol; metoxifenona; metildimurón; metabenzurón, metobenzurón; metobromurón; metolacloro; metosulam (XRD 511); metoxurón; metribuzina; metsulfurón-metilo; MH; molinato; monalida; monolinurón; monurón; monocarbamida dihidrógenosulfato; MT 128, es decir 6-cloro-N-(3-cloro-2-propenil)-5-metil-N-fenil-3-piridazinamina; MT 5950, es decir N-[3-cloro-4-(1-metil-etil)-fenil]-2-metil-pentanamida; naproanilida; napropamida; naptalam; NC 310, es decir 4-(2,4-dicloro-benzoil)-1-metil-5-benciloxi-pirazol; neburón; nicosulfurón; nipiraclorfenó; nitalina; nitrofenó; nitrofluorofeno; norflurazona; orbencarb; oryzalina; oxadiargilo (RP-020630); oxadiazona; oxifluorofeno; paraquat; pebulato; pendimetalina; perfluidona; fenisofam; fenmedifam; picloram; pinoxadeno; piperofos; piributicarb; pirifenop-butilo; pretilacloro; primisulfurón-metilo; prociazina; prodiamina; profluralina; proglinazina-etilo; prometón; prometrina; propacilo; propanilo; propaquizafop y sus ésteres; propazina; profam; propisocloro; propoxicarbazona; propizamida; prosulfalina; prosulfocarb; prosulfurón (CGA-152005); prinacloro; pirazolinato; pirazona; pirasulfotol; pirazosulfurón-etilo; pirazoxifeno; piridato; pirtiobac (KIH-2031); piroxofop y sus ésteres (p.ej. el éster propargílico); quinclorac; quinmerac; quinofop y sus derivados ésteres, quizalofop y quizalofop-P y sus derivados ésteres p.ej. quizalofop-etilo; quizalofop-P-tefurilo y -etilo; renridurón; rimsulfurón (DPX-E 9636); S 275, es decir 2-[4-cloro-2-fluoro-5-(2-propinilo)-fenil]-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol; secbumetona; setoxidim; sidurón; simazina; simetrina; SN 106279, es decir ácido 2-[[[7-[2-cloro-4-(trifluoro-metil)-fenoxi]-2-naftalenil]-oxi]-propanoico y su éster metílico; sulcotriona; sulfentrazona (FMC-97285, F-6285); sulfazurón; sulfometurón-metilo; sulfosato (ICI-A0224); TCA; tebutam (GCP-5544); tebutiurón; tembotriona; terbacilo; terbucarb; terbutcloro; terbumetona; terbutilazina; terbutrina; TFH 450, es decir N,N-dietil-3-[(2-etil-6-metil-fenil)-sulfonil]-1H-1,2,4-tria-

## ES 2 353 449 T3

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

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

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

Los siguientes Ejemplos explican el invento:

### A. Ejemplos químicos

#### *Preparación de 1-etil-4-(3'-etilsulfonyl-2'-metil-4'-trifluorometil)benzoil-5-hidroxi-pirazol*

##### Etapa 1

##### *Ácido 3-fluoro-2-metil-4-trifluorometilbenzoico*

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

##### Etapa 2

##### *Ácido 3-etiltio-2-metil-4-trifluorometilbenzoico*

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

##### Etapa 3

##### *Síntesis de 1-etil-4-(3'-etiltio-2'-metil-4'-trifluorometil)benzoil-5-hidroxi-pirazol*

300 mg (1,14 mmol) de ácido 3-etiltio-2-metil-4-trifluorometilbenzoico se dispusieron previamente en 20 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco y se mezclaron con 288 mg (2,27 mmol) de dicloruro de ácido oxálico. La mezcla se calentó a reflujo durante 15 min., después de esto ya no se podía observar ningún desprendimiento de gases. El contenido se enfrió a la TA y se concentró por evaporación. El cloruro de ácido así obtenido se disolvió en 20 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco y la solución se añadió a una mezcla de 140 mg (1,25 mmol) de 1-etil-5-hidroxi-pirazol y de cantidades catalíticas de 4-N,N-dimetilaminopiridina. Después de esto se añadieron gota a gota lentamente 230 mg (2,27 mmol) de trietilamina, y la mezcla de reacción se agitó durante 16 h a la TA. Para el tratamiento se añadieron 3 ml de HCl 1 M y después de la separación de las fases, la fase orgánica se liberó del disolvente. El enol-éster así obtenido se recogió en 20 ml de acetonitrilo, y se añadieron 230 mg (2,27 mmol) de trietilamina. A continuación se añadieron ocho gotas de la cianhidrina de acetona así como una pizca de espátula de KCN. La mezcla se agitó durante 16 h a la TA y luego se concentró por evaporación. El residuo se mezcló con 20 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y a continuación con 3 ml de HCl 1 M. Después de la separación de las fases, el disolvente se separó. El residuo se purificó por cromatografía, aislándose 182 mg de un producto limpio y puro.

## ES 2 353 449 T3

### Etapa 4

#### *Síntesis de 1-etil-4-(3'-etilsulfonyl-2'-metil-4'-trifluorometil)-benzoil-5-hidroxi-pirazol*

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

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

15

### Etapa 1

#### *Síntesis de ácido 2-metil-3-metiltio-4-trifluorometilbenzoico*

20 300 mg (1,35 mmol) de ácido 3-fluoro-2-metil-4-trifluorometilbenzoico se dispusieron previamente en 5 ml de N,N-dimetilformamida, y se añadieron 59 mg (pureza 60% en peso, 1,49 mmol) de NaH. La mezcla se agitó durante 10 min., a continuación se añadieron 199 mg (pureza 95% en peso, 2,70 mmol) de tiometilato de sodio. La mezcla se agitó durante 1,5 h a la TA y después de esto se calentó a 80°C durante 16 h. La mezcla de reacción se enfrió, para el tratamiento se vertió sobre agua, se extrajo con el éster etílico de ácido acético, y después de esto la fase acuosa se acidificó con HCl concentrado. La mezcla se extrajo dos veces con t-butil-metil-éter, se secó y se concentró por  
25 evaporación. Se aislaron 310 mg del producto.

### Etapa 2

30

#### *Síntesis de ácido 2-metil-3-metilsulfonyl-4-trifluorometilbenzoico*

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

### Etapa 3

45

#### *Síntesis de 5-hidroxi-1,3-dimetil-4-(2'-metil-3'-metilsulfonyl-4'-trifluorometil)benzoilpirazol*

200 mg (0,71 mmol) de ácido 2-metil-3-metilsulfonyl-4-trifluorometilbenzoico se dispusieron previamente en común con 87 mg (0,78 mmol) de 5-hidroxi-1,3-dimetilpirazol así como con una cantidad catalítica de 4-N,N-dimetilaminopiridina en 20 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco y se mezclaron con 163 mg (0,85 mmol) del hidrocloreto de 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida. La mezcla se agitó durante 3 h a la TA y luego se mezcló con 3 ml de HCl 1 M. Después de la separación de las fases, la fase acuosa se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Las fases orgánicas se secaron y se concentraron por evaporación. El residuo se recogió en 20 ml de acetonitrilo y en 143 mg (1,42 mmol) de trietilamina y se mezcló con ocho gotas de la cianhidrina de acetona así como con una pizca de espátula de KCN. La mezcla se agitó durante  
50 16 h a la TA y se concentró por evaporación. El residuo se mezcló con 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y a continuación con 2 ml de HCl 1 M. Después de la separación de las fases, la fase acuosa se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Las fases orgánicas reunidas se secaron y se concentraron por evaporación. El residuo se purificó por cromatografía. Se aislaron 112,7 mg de un producto limpio y puro.

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

65

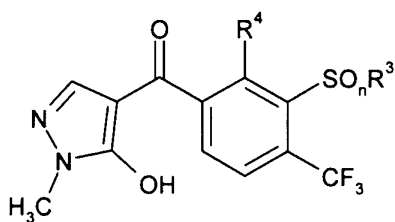
# ES 2 353 449 T3

Las abreviaturas utilizadas significan:

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

TABLA A

*Compuestos conformes al invento de la fórmula general (I), en que R<sup>1</sup> representa metilo, así como R<sup>2</sup> y Y significan en cada caso hidrógeno*



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

## ES 2 353 449 T3

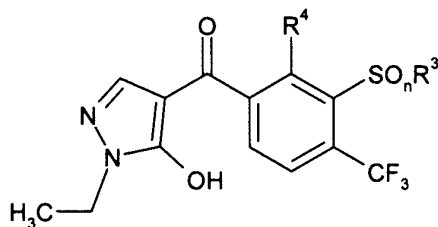
N°	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	Datos físicos: <sup>1</sup> H-RMN: δ [CDCl <sub>3</sub> ]	
5	1-17	Me	Me	2	7,91 (d, 1H), 7,67 (d, 1H), 7,27 (s, 1H), 3,72 (s, 3H), 3,27 (s, 3H), 2,76 (s, 3H)
	1-18	Et	Me	2	
10	1-19	n-Pr	Me	2	
	1-20	i-Pr	Me	2	
	1-21	n-Bu	Me	2	
15	1-22	i-Bu	Me	2	
	1-23	s-Bu	Me	2	
	1-24	t-Bu	Me	2	
20	1-25	Me	Et	0	7,68 (d, 1H), 7,42 (d, 1H), 7,30 (s, 1H), 3,71 (s, 3H), 3,16 (q, 2H), 2,36 (s, 3H), 1,19 (t, 3H)
	1-26	Et	Et	0	
25	1-27	n-Pr	Et	0	
	1-28	i-Pr	Et	0	
	1-29	n-Bu	Et	0	
30	1-30	i-Bu	Et	0	
	1-31	s-Bu	Et	0	
	1-32	t-Bu	Et	0	
35	1-33	Me	Et	1	
	1-34	Et	Et	1	
	1-35	n-Pr	Et	1	
40	1-36	i-Pr	Et	1	
	1-37	n-Bu	Et	1	
	1-38	i-Bu	Et	1	
45	1-39	s-Bu	Et	1	
	1-40	t-Bu	Et	1	
	1-41	Me	Et	2	
50	1-42	Et	Et	2	
	1-43	n-Pr	Et	2	
	1-44	i-Pr	Et	2	
55	1-45	n-Bu	Et	2	
	1-46	i-Bu	Et	2	
	1-47	s-Bu	Et	2	
60	1-48	t-Bu	Et	2	

65

# ES 2 353 449 T3

TABLA B

*Compuestos conformes al invento de la fórmula general (I), en que R<sup>1</sup> representa etilo, así como R<sup>2</sup> y Y significan en cada caso hidrógeno (I)*



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

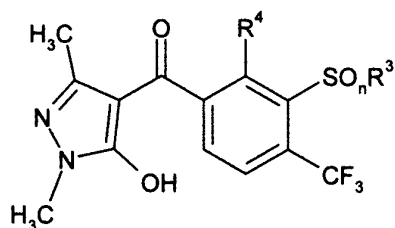
## ES 2 353 449 T3

Nº	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	N	Datos físicos: <sup>1</sup> H-RMN: δ [CDCl <sub>3</sub> ]
2-21	n-Bu	Me	2	
2-22	i-Bu	Me	2	
2-23	s-Bu	Me	2	
2-24	t-Bu	Me	2	
2-25	Me	Et	0	7,69 (d, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,30 (s, 1H), 4,08 (q, 2H), 3,16 (q, 2H), 2,36 (s, 3H), 1,46 (t, 3H), 1,20 (t, 3H)
2-26	Et	Et	0	
2-27	n-Pr	Et	0	
2-28	i-Pr	Et	0	
2-29	n-Bu	Et	0	
2-30	i-Bu	Et	0	
2-31	s-Bu	Et	0	
2-32	t-Bu	Et	0	
2-33	Me	Et	1	
2-34	Et	Et	1	
2-35	n-Pr	Et	1	
2-36	i-Pr	Et	1	
2-37	n-Bu	Et	1	
2-38	i-Bu	Et	1	
2-39	s-Bu	Et	1	
2-40	t-Bu	Et	1	
2-41	Me	Et	2	7,90 (d, 1H), 7,65 (d, 1H), 7,28 (s, 1H), 4,10 (q, 2H), 3,32 (q, 2H), 3,29 (s, 3H), 1,46 (t, 3H), 1,23 (t, 3H)
2-42	Et	Et	2	
2-43	n-Pr	Et	2	
2-44	i-Pr	Et	2	
2-45	n-Bu	Et	2	
2-46	i-Bu	Et	2	
2-47	s-Bu	Et	2	
2-48	t-Bu	Et	2	

# ES 2 353 449 T3

TABLA C

Compuestos conformes al invento de la fórmula general (I), en que  $R^1$  y  $R^2$  significan en cada caso metilo, así como  $Y$  representa hidrógeno



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

## ES 2 353 449 T3

Nº	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	Datos físicos: <sup>1</sup> H-RMN: δ [CDCl <sub>3</sub> ]	
5	3-21	n-Bu	Me	2	
	3-22	i-Bu	Me	2	
	3-23	s-Bu	Me	2	
10	3-24	t-Bu	Me	2	
	3-25	Me	Et	0	7,70 (d, 1H), 7,28 (d, 1H), 3,63 (s, 3H), 3,42 (q, 2H), 2,32 (s, 3H), 1,63 (s, 3H), 1,18 (t, 3H)
15	3-26	Et	Et	0	
	3-27	n-Pr	Et	0	
	3-28	i-Pr	Et	0	
20	3-29	n-Bu	Et	0	
	3-30	i-Bu	Et	0	
	3-31	s-Bu	Et	0	
25	3-32	t-Bu	Et	0	
	3-33	Me	Et	1	
	3-34	Et	Et	1	
30	3-35	n-Pr	Et	1	
	3-36	i-Pr	Et	1	
	3-37	n-Bu	Et	1	
35	3-38	i-Bu	Et	1	
	3-39	s-Bu	Et	1	
	3-40	t-Bu	Et	1	
40	3-41	Me	Et	2	
	3-42	Et	Et	2	
	3-43	n-Pr	Et	2	
45	3-44	i-Pr	Et	2	
	3-45	n-Bu	Et	2	
	3-46	i-Bu	Et	2	
50	3-47	s-Bu	Et	2	
	3-48	t-Bu	Et	2	

55

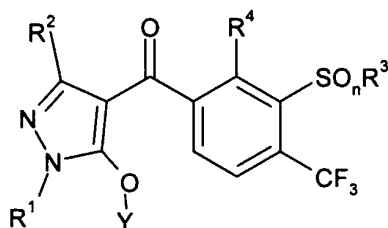
60

65

ES 2 353 449 T3

TABLA D

Compuestos conformes al invento de la fórmula general (I)



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

## ES 2 353 449 T3

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

## ES 2 353 449 T3

N°	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	Y	Datos físicos: <sup>1</sup> H-RMN: δ [CDCl <sub>3</sub> ]
4-34	Me	H	Me	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	7,80 (m, 3H), 7,61 (s, 1H), 7,49 (m, 1H), 7,41 (d, 2H), 3,73 (s, 3H), 3,22 (s, 3H), 2,67 (s, 3H), 2,47 (s, 3H)
4-35	Me	H	Et	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
4-36	Me	H	n-Pr	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
4-37	Me	H	Me	Me	0	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
4-38	Me	H	Et	Me	0	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
4-39	Me	H	n-Pr	Me	0	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
4-40	Me	H	Me	Me	1	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	7,86 (m, 2H), 7,62 (d, 1H), 7,53 (s, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,22 (dd, 1H), 3,79 (s, 3H), 2,98 (s, 3H), 2,78 (s, 3H)
4-41	Me	H	Et	Me	1	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
4-42	Me	H	n-Pr	Me	1	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
4-43	Me	H	Me	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	7,88 (d, 1H), 7,86 – 7,82 (m, 2H), 7,58 (s, 1H), 7,52 (m, 1H), 7,22 (m, 1H), 3,77 (s, 3H), 3,22 (s, 3H), 2,67 (s, 3H)
4-44	Me	H	Et	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
4-45	Me	H	n-Pr	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
4-46	Me	H	Me	Me	0	- CO-Ph	
4-47	Me	H	Et	Me	0	- CO-Ph	
4-48	Me	H	n-Pr	Me	0	- CO-Ph	
4-49	Me	H	Me	Me	1	- CO-Ph	7,93 – 7,87 (m, 3H), 7,68 (t, 1H), 7,52 – 7,36 (m, 4H), 3,73 (s, 3H), 2,87 (s, 3H), 2,81 (s, 3H)
4-50	Me	H	Et	Me	1	- CO-Ph	
4-51	Me	H	n-Pr	Me	1	- CO-Ph	

## ES 2 353 449 T3

Nº	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	Y	Datos físicos: <sup>1</sup> H-RMN: δ [CDCl <sub>3</sub> ]
4-52	Me	H	Me	Me	2	- CO-Ph	7,93 (s, 1H), 7,85 (d, 2H), 7,68 (tt, 1H), 7,62 (d, 1H), 7,52 – 7,46 (m, 3H), 3,74 (s, 3H), 3,10 (s, 3H), 2,68 (s, 3H)
4-53	Me	H	Et	Me	2	- CO-Ph	
4-54	Me	H	n-Pr	Me	2	- CO-Ph	
4-55	Me	H	Me	Me	0	- CO-SEt	
4-56	Me	H	Et	Me	0	- CO-SEt	
4-57	Me	H	n-Pr	Me	0	- CO-SEt	
4-58	Me	H	Me	Me	1	- CO-SEt	7,72 (s, 1H), 7,67 (d, 1H), 7,42 (d, 1H), 3,72 (s, 3H), 2,99 (s, 3H), 2,92 (q, 2H), 2,81 (s, 3H), 1,32 (t, 3H)
4-59	Me	H	Et	Me	1	- CO-SEt	
4-60	Me	H	n-Pr	Me	1	- CO-SEt	
4-61	Me	H	Me	Me	2	- CO-SEt	7,87 (d, 1H), 7,78 (s, 1H), 7,53 (d, 1H), 3,72 (s, 3H), 3,22 (s, 3H), 2,89 (q, 2H), 2,68 (s, 3H), 1,32 (t, 3H)
4-62	Me	H	Et	Me	2	- CO-SEt	
4-63	Me	H	n-Pr	Me	2	- CO-SEt	
4-64	Me	H	Me	Me	0	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-65	Me	H	Et	Me	0	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-66	Me	H	n-Pr	Me	0	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-67	Me	H	Me	Me	1	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	7,82 (d, 2H), 7,62 (d, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,29 (d, 2H), 7,13 (s, 1H), 6,22 (d, 1H), 6,12 (d, 1H), 3,89 (s, 3H), 2,96 (s, 3H), 2,72 (s, 3H), 2,41 (s, 3H)
4-68	Me	H	Et	Me	1	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-69	Me	H	n-Pr	Me	1	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	

## ES 2 353 449 T3

Nº	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	Y	Datos físicos: <sup>1</sup> H-RMN: δ [CDCl <sub>3</sub> ]
4-70	Me	H	Me	Me	2	-CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	7,82 (m, 3H), 7,52 (d, 1H), 7,30 (d, 2H), 7,12 (s, 1H), 6,16 (s, 2H), 3,90 (s, 3H), 3,21 (s, 3H), 2,58 (s, 3H), 2,42 (s, 3H)
4-71	Me	H	Et	Me	2	-CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-72	Me	H	n-Pr	Me	2	-CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-73	Et	H	Me	Me	0	-SO <sub>2</sub> -n-Pr	
4-74	Et	H	Et	Me	0	-SO <sub>2</sub> -n-Pr	
4-75	Et	H	n-Pr	Me	0	-SO <sub>2</sub> -n-Pr	
4-76	Et	H	Me	Me	1	-SO <sub>2</sub> -n-Pr	
4-77	Et	H	Et	Me	1	-SO <sub>2</sub> -n-Pr	
4-78	Et	H	n-Pr	Me	1	-SO <sub>2</sub> -n-Pr	
4-79	Et	H	Me	Me	2	-SO <sub>2</sub> -n-Pr	
4-80	Et	H	Et	Me	2	-SO <sub>2</sub> -n-Pr	
4-81	Et	H	n-Pr	Me	2	-SO <sub>2</sub> -n-Pr	
4-82	Et	H	Me	Me	0	-SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe	
4-83	Et	H	Et	Me	0	-SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe	
4-84	Et	H	n-Pr	Me	0	-SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe	
4-85	Et	H	Me	Me	1	-SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe	
4-86	Et	H	Et	Me	1	-SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe	
4-87	Et	H	n-Pr	Me	1	-SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe	
4-88	Et	H	Me	Me	2	-SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe	
4-89	Et	H	Et	Me	2	-SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe	
4-90	Et	H	n-Pr	Me	2	-SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe	
4-91	Et	H	Me	Me	0	-SO <sub>2</sub> -Ph	
4-92	Et	H	Et	Me	0	-SO <sub>2</sub> -Ph	
4-93	Et	H	n-Pr	Me	0	-SO <sub>2</sub> -Ph	
4-94	Et	H	Me	Me	1	-SO <sub>2</sub> -Ph	
4-95	Et	H	Et	Me	1	-SO <sub>2</sub> -Ph	
4-96	Et	H	n-Pr	Me	1	-SO <sub>2</sub> -Ph	
4-97	Et	H	Me	Me	2	-SO <sub>2</sub> -Ph	
4-98	Et	H	Et	Me	2	-SO <sub>2</sub> -Ph	
4-99	Et	H	n-Pr	Me	2	-SO <sub>2</sub> -Ph	

## ES 2 353 449 T3

N°	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	Y	Datos físicos: <sup>1</sup> H-RMN: δ [CDCl <sub>3</sub> ]	
5	4-100	Et	H	Me	Me	0	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
	4-101	Et	H	Et	Me	0	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
10	4-102	Et	H	n-Pr	Me	0	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
	4-103	Et	H	Me	Me	1	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
	4-104	Et	H	Et	Me	1	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
15	4-105	Et	H	n-Pr	Me	1	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
	4-106	Et	H	Me	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
	4-107	Et	H	Et	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
20	4-108	Et	H	n-Pr	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
	4-109	Et	H	Me	Me	0	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
	4-110	Et	H	Et	Me	0	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
25	4-111	Et	H	n-Pr	Me	0	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
	4-112	Et	H	Me	Me	1	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
	4-113	Et	H	Et	Me	1	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
30	4-114	Et	H	n-Pr	Me	1	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
	4-115	Et	H	Me	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
	4-116	Et	H	Et	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
35	4-117	Et	H	n-Pr	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
	4-118	Et	H	Me	Me	0	- CO-Ph	
	4-119	Et	H	Et	Me	0	- CO-Ph	
40	4-120	Et	H	n-Pr	Me	0	- CO-Ph	
	4-121	Et	H	Me	Me	1	- CO-Ph	
	4-122	Et	H	Et	Me	1	- CO-Ph	
45	4-123	Et	H	n-Pr	Me	1	- CO-Ph	
	4-124	Et	H	Me	Me	2	- CO-Ph	
	4-125	Et	H	Et	Me	2	- CO-Ph	
50	4-126	Et	H	n-Pr	Me	2	- CO-Ph	
	4-127	Et	H	Me	Me	0	- CO-Set	
	4-128	Et	H	Et	Me	0	- CO-Set	
55	4-129	Et	H	n-Pr	Me	0	- CO-SEt	
	4-130	Et	H	Me	Me	1	- CO-SEt	
60	4-131	Et	H	Et	Me	1	- CO-SEt	
	4-132	Et	H	n-Pr	Me	1	- CO-SEt	
	4-133	Et	H	Me	Me	2	- CO-SEt	

65

## ES 2 353 449 T3

N°	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	Y	Datos físicos: <sup>1</sup> H-RMN: δ [CDCl <sub>3</sub> ]
4-134	Et	H	Et	Me	2	- CO-SEt	
4-135	Et	H	n-Pr	Me	2	- CO-SEt	
4-136	Et	H	Me	Me	0	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-137	Et	H	Et	Me	0	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-138	Et	H	n-Pr	Me	0	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-139	Et	H	Me	Me	1	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-140	Et	H	Et	Me	1	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-141	Et	H	n-Pr	Me	1	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-142	Et	H	Me	Me	2	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-143	Et	H	Et	Me	2	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-144	Et	H	n-Pr	Me	2	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-145	Me	Me	Me	Me	0	- SO <sub>2</sub> -n-Pr	
4-146	Me	Me	Et	Me	0	- SO <sub>2</sub> -n-Pr	
4-147	Me	Me	n-Pr	Me	0	- SO <sub>2</sub> -n-Pr	
4-148	Me	Me	Me	Me	1	- SO <sub>2</sub> -n-Pr	
4-149	Me	Me	Et	Me	1	- SO <sub>2</sub> -n-Pr	
4-150	Me	Me	n-Pr	Me	1	- SO <sub>2</sub> -n-Pr	
4-151	Me	Me	Me	Me	2	- SO <sub>2</sub> -n-Pr	
4-152	Me	Me	Et	Me	2	- SO <sub>2</sub> -n-Pr	
4-153	Me	Me	n-Pr	Me	2	- SO <sub>2</sub> -n-Pr	
4-154	Me	Me	Me	Me	0	- SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe	
4-155	Me	Me	Et	Me	0	- SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe	
4-156	Me	Me	n-Pr	Me	0	- SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe	
4-157	Me	Me	Me	Me	1	- SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe	
4-158	Me	Me	Et	Me	1	- SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe	
4-159	Me	Me	n-Pr	Me	1	- SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe	
4-160	Me	Me	Me	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe	
4-161	Me	Me	Et	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe	
4-162	Me	Me	n-Pr	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe	
4-163	Me	Me	Me	Me	0	- SO <sub>2</sub> -Ph	
4-164	Me	Me	Et	Me	0	- SO <sub>2</sub> -Ph	
4-165	Me	Me	n-Pr	Me	0	- SO <sub>2</sub> -Ph	
4-166	Me	Me	Me	Me	1	- SO <sub>2</sub> -Ph	
4-167	Me	Me	Et	Me	1	- SO <sub>2</sub> -Ph	

## ES 2 353 449 T3

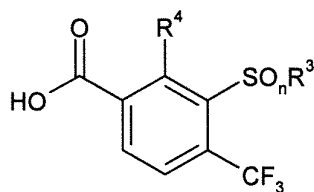
N°	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	Y	Datos físicos: <sup>1</sup> H-RMN: δ [CDCl <sub>3</sub> ]	
5	4-168	Me	Me	n-Pr	Me	1	- SO <sub>2</sub> -Ph	
	4-169	Me	Me	Me	Me	2	- SO <sub>2</sub> -Ph	
10	4-170	Me	Me	Et	Me	2	- SO <sub>2</sub> -Ph	
	4-171	Me	Me	n-Pr	Me	2	- SO <sub>2</sub> -Ph	
	4-172	Me	Me	Me	Me	0	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
15	4-173	Me	Me	Et	Me	0	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
	4-174	Me	Me	n-Pr	Me	0	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
	4-175	Me	Me	Me	Me	1	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
20	4-176	Me	Me	Et	Me	1	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
	4-177	Me	Me	n-Pr	Me	1	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
	4-178	Me	Me	Me	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
25	4-179	Me	Me	Et	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
	4-180	Me	Me	n-Pr	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(4-Me-Ph)	
	4-181	Me	Me	Me	Me	0	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
30	4-182	Me	Me	Et	Me	0	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
	4-183	Me	Me	n-Pr	Me	0	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
	4-184	Me	Me	Me	Me	1	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
35	4-185	Me	Me	Et	Me	1	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
	4-186	Me	Me	n-Pr	Me	1	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
	4-187	Me	Me	Me	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
40	4-188	Me	Me	Et	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
	4-189	Me	Me	n-Pr	Me	2	- SO <sub>2</sub> -(tien-2-ilo)	
45	4-190	Me	Me	Me	Me	0	- CO-Ph	
	4-191	Me	Me	Et	Me	0	- CO-Ph	
	4-192	Me	Me	n-Pr	Me	0	- CO-Ph	
50	4-193	Me	Me	Me	Me	1	- CO-Ph	
	4-194	Me	Me	Et	Me	1	- CO-Ph	
	4-195	Me	Me	n-Pr	Me	1	- CO-Ph	
55	4-196	Me	Me	Me	Me	2	- CO-Ph	
	4-197	Me	Me	Et	Me	2	- CO-Ph	
	4-198	Me	Me	n-Pr	Me	2	- CO-Ph	
60	4-199	Me	Me	Me	Me	0	- CO-SEt	
	4-200	Me	Me	Et	Me	0	- CO-SEt	
65	4-201	Me	Me	n-Pr	Me	0	- CO-SEt	

ES 2 353 449 T3

N°	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	Y	Datos físicos: <sup>1</sup> H-RMN: δ [CDCl <sub>3</sub> ]
4-202	Me	Me	Me	Me	1	- CO-SEt	
4-203	Me	Me	Et	Me	1	- CO-SEt	
4-204	Me	Me	n-Pr	Me	1	- CO-SEt	
4-205	Me	Me	Me	Me	2	- CO-SEt	
4-206	Me	Me	Et	Me	2	- CO-SEt	
4-207	Me	Me	n-Pr	Me	2	- CO-SEt	
4-208	Me	Me	Me	Me	0	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-209	Me	Me	Et	Me	0	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-210	Me	Me	n-Pr	Me	0	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-211	Me	Me	Me	Me	1	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-212	Me	Me	Et	Me	1	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-213	Me	Me	n-Pr	Me	1	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-214	Me	Me	Me	Me	2	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-215	Me	Me	Et	Me	2	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	
4-216	Me	Me	n-Pr	Me	2	- CH <sub>2</sub> -CO-(4-Me-Ph)	

TABLA E

Compuestos conformes al invento de la fórmula general (IIIb)



N°	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	N	Datos físicos: <sup>1</sup> H-RMN: δ [CDCl <sub>3</sub> ]
5-1	Me	Me	0	7,98 (d, 1H), 7,66 (d, 1H), 2,92 (s, 3H), 2,28 (s, 3H)
5-2	Et	Me	0	7,98 (d, 1H), 7,67 (d, 1H), 2,91 (s, 3H), 2,75 (q, 2H), 1,22 (t, 3H)
5-3	n-Pr	Me	0	
5-4	i-Pr	Me	0	
5-5	n-Bu	Me	0	
5-6	i-Bu	Me	0	
5-7	s-Bu	Me	0	

## ES 2 353 449 T3

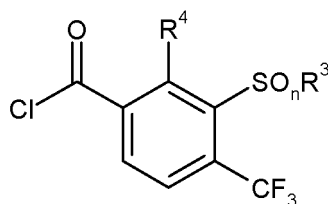
N°	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	N	Datos físicos: <sup>1</sup> H-RMN: δ [CDCl <sub>3</sub> ]
5-8	t-Bu	Me	0	
5-9	Me	Me	1	(DMSO-d <sub>6</sub> ): 7,92 (d, 1H), 7,81 (d, 1H), 3,04 (s, 3H), 2,91 (s, 3H)
5-10	Et	Me	1	(DMSO-d <sub>6</sub> ): 7,92 (d, 1H), 7,82 (d, 1H), 3,46 (dq, 1H), 3,02 (dq, 1H), 2,88 (s, 3H), 1,27 (t, 3H)
5-11	n-Pr	Me	1	
5-12	i-Pr	Me	1	
5-13	n-Bu	Me	1	
5-14	i-Bu	Me	1	
5-15	s-Bu	Me	1	
5-16	t-Bu	Me	1	
5-17	Me	Me	2	8,11 (d, 1H), 7,87 (d, 1H), 3,30 (s, 3H), 2,96 (s, 3H)
5-18	Et	Me	2	
5-19	n-Pr	Me	2	
5-20	i-Pr	Me	2	
5-21	n-Bu	Me	2	
5-22	i-Bu	Me	2	
5-23	s-Bu	Me	2	
5-24	t-Bu	Me	2	
5-25	Me	Et	0	
5-26	Et	Et	0	
5-27	n-Pr	Et	0	
5-28	i-Pr	Et	0	
5-29	n-Bu	Et	0	
5-30	i-Bu	Et	0	
5-31	s-Bu	Et	0	
5-32	t-Bu	Et	0	
5-33	Me	Et	1	
5-34	Et	Et	1	
5-35	n-Pr	Et	1	
5-36	i-Pr	Et	1	
5-37	n-Bu	Et	1	
5-38	i-Bu	Et	1	
5-39	s-Bu	Et	1	
5-40	t-Bu	Et	1	

ES 2 353 449 T3

N°	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	N	Datos físicos: <sup>1</sup> H-RMN: δ [CDCl <sub>3</sub> ]
5-41	Me	Et	2	8,07 (d, 1H), 7,87 (d, 1H), 3,50 (q, 2H), 3,29 (s, 3H), 1,36 (t, 3H)
5-42	Et	Et	2	
5-43	n-Pr	Et	2	
5-44	i-Pr	Et	2	
5-45	n-Bu	Et	2	
5-46	i-Bu	Et	2	
5-47	s-Bu	Et	2	
5-48	t-Bu	Et	2	

TABLA F

Compuestos conformes al invento de la fórmula general (III)



N°	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	N	Datos físicos: <sup>1</sup> H-RMN: δ [CDCl <sub>3</sub> ]
6-1	Me	Me	0	
6-2	Et	Me	0	
6-3	n-Pr	Me	0	
6-4	i-Pr	Me	0	
6-5	n-Bu	Me	0	
6-6	i-Bu	Me	0	
6-7	s-Bu	Me	0	
6-8	t-Bu	Me	0	
6-9	Me	Me	1	
6-10	Et	Me	1	
6-11	n-Pr	Me	1	
6-12	i-Pr	Me	1	
6-13	n-Bu	Me	1	
6-14	i-Bu	Me	1	

## ES 2 353 449 T3

N°	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	N	Datos físicos: <sup>1</sup> H-RMN: δ [CDCl <sub>3</sub> ]	
5	6-15	s-Bu	Me	1	
	6-16	t-Bu	Me	1	
	6-17	Me	Me	2	
10	6-18	Et	Me	2	
	6-19	n-Pr	Me	2	
	6-20	i-Pr	Me	2	
15	6-21	n-Bu	Me	2	
	6-22	i-Bu	Me	2	
	6-23	s-Bu	Me	2	
20	6-24	t-Bu	Me	2	
	6-25	Me	Et	0	
25	6-26	Et	Et	0	
	6-27	n-Pr	Et	0	
	6-28	i-Pr	Et	0	
30	6-29	n-Bu	Et	0	
	6-30	i-Bu	Et	0	
	6-31	s-Bu	Et	0	
35	6-32	t-Bu	Et	0	
	6-33	Me	Et	1	
	6-34	Et	Et	1	
40	6-35	n-Pr	Et	1	
	6-36	i-Pr	Et	1	
	6-37	n-Bu	Et	1	
45	6-38	i-Bu	Et	1	
	6-39	s-Bu	Et	1	
	6-40	t-Bu	Et	1	
50	6-41	Me	Et	2	
	6-42	Et	Et	2	
	6-43	n-Pr	Et	2	
55	6-44	i-Pr	Et	2	
	6-45	n-Bu	Et	2	
	6-46	i-Bu	Et	2	
60	6-47	s-Bu	Et	2	
	6-48	t-Bu	Et	2	

65

## ES 2 353 449 T3

### B. Ejemplos de formulación

#### 1. Agente para espolvorear

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

#### 2. Polvo dispersable

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

#### 15 3. Concentrado para dispersión

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

#### 4. Concentrado emulsionable

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

#### 5. Granulado dispersable en agua

30 Se obtiene un granulado dispersable en agua, mezclando

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

35 10 " " " de una sal de calcio de ácido lignina-sulfónico,

5 " " " de lauril-sulfato de sodio,

40 3 " " " de un poli(alcohol vinílico) y

7 " " " de caolín,

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

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

50 25 partes en peso de un compuesto de la fórmula (I),

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

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

60 1 " " " de un poli-(alcohol vinílico),

17 " " " de carbonato de calcio, y

50 " " " de agua,

65

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

C. Ejemplos biológicos

1. Efecto herbicida contra plantas dañinas antes del brote

5 Semillas o respectivamente trozos de rizomas de plantas dañinas mono- y dicotiledóneas se extienden en macetas con un diámetro de 9 a 13 cm en tierra legamosa arenosa y se cubren con tierra. Los herbicidas, formulados como concentrados emulsionables o agentes para espolvorear, se aplican en forma de dispersiones o suspensiones o respectivamente emulsiones acuosas con una cantidad consumida de agua que, convertida por cálculo, es de 300 a 800 l/ha, en diferentes dosificaciones sobre la superficie de la tierra cubriente. A continuación las macetas se mantienen en condiciones óptimas para la cultivación ulterior de las plantas en el invernadero. La valoración óptica de los daños para las plantas dañinas se efectúa a las 3-4 semanas después del tratamiento. Como lo muestran los resultados de estas tablas comparativas, los compuestos conformes al invento seleccionados presentan en este caso una actividad herbicida contra un amplio espectro de plantas dañinas mono- y dicotiledóneas económicamente importantes, que es mejor que la divulgada en el estado de la técnica.

2. Efecto herbicida contra plantas dañinas después del brote

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

30 Las abreviaturas utilizadas en las siguientes tablas comparativas, significan:

	ABUTH	Abutilon	theophrasti	AMARE	Amaranthus retroflexus
35	AVEFA	Avena fatua		DIGSA	Digitaria sanguinalis
	ECHCG	Echinochloa crus galli		GALAP	Galium aparine
40	LOLMU	Lolium multiflorum		MATIN	Matricaria inodora
	POLCO	Polygonum convolvulus		SETVI	Setaria viridis
	STEME	Stellaria media		VERPE	Veronica persica
45	VIOTR	Viola tricolor	XAN	ST	Xanthium strumarium
	StdT	Estado de la técnica			

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 353 449 T3

TABLA COMPARATIVA 1

*Antes del brote*

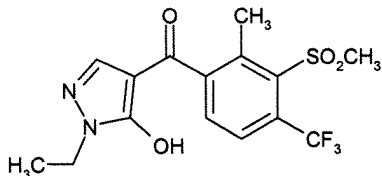
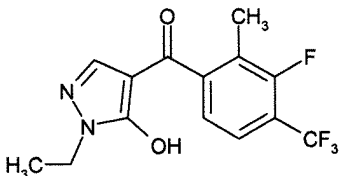
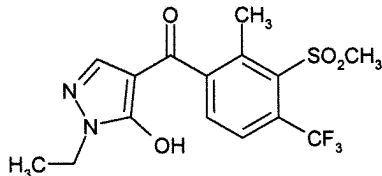
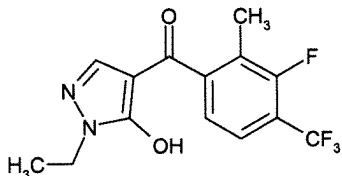
Compuesto N°	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto contra plantas dañinas		
		ECHCG	LOLMU	ABUTH
 <p>Compuesto conforme al invento</p>	80	100%	70%	100%
 <p>Compuesto conocido del estado de la técnica</p>	80	30%	0%	0%

TABLA COMPARATIVA 2

*Antes del brote*

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

ES 2 353 449 T3

TABLA COMPARATIVA 3

*Después del brote*

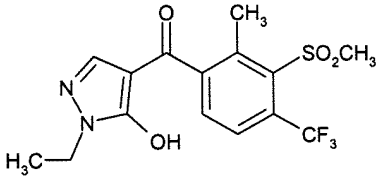
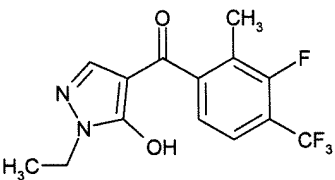
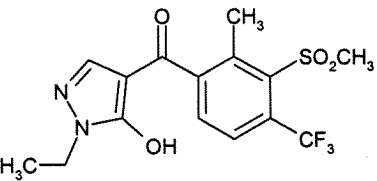
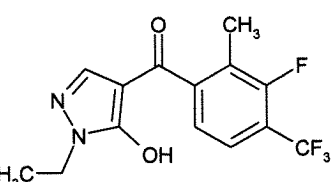
Compuesto N°	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto contra plantas dañinas		
		ECHCG	LOLMU	SETVI
 <p>Compuesto conforme al invento</p>	80	90%	60%	100%
 <p>Compuesto conocido del estado de la técnica</p>	80	0%	0%	0%

TABLA COMPARATIVA 4

*Después del brote*

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

ES 2 353 449 T3

TABLA COMPARATIVA 5

*Después del brote*

5

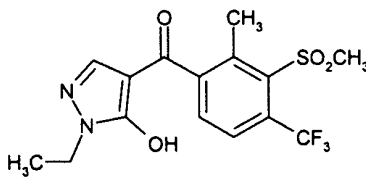
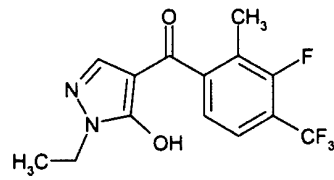
10

15

20

25

30

Compuesto N°	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto contra plantas dañinas			
		POLCO	STEME	VERPE	VIOTR
 <p>Compuesto conforme al invento</p>	80	100%	90%	90%	80%
 <p>Compuesto conocido del estado de la técnica</p>	80	60%	0%	0%	0%

35

TABLA COMPARATIVA 6

*Antes del brote*

40

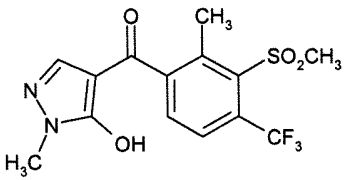
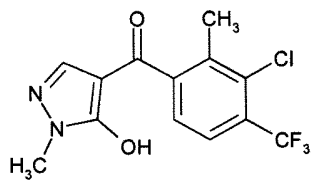
45

50

55

60

65

Compuesto N°	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto contra plantas dañinas			
		AVESA	LOLMU	SETVI	AMARE
 <p>Compuesto conforme al invento</p>	320	90%	90%	100%	100%
 <p>Compuesto conocido del estado de la técnica</p>	320	20%	20%	20%	50%

ES 2 353 449 T3

TABLA COMPARATIVA 7

*Después del brote*

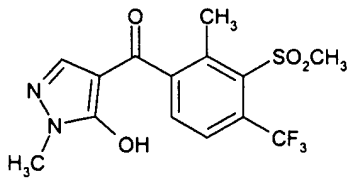
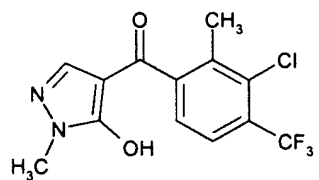
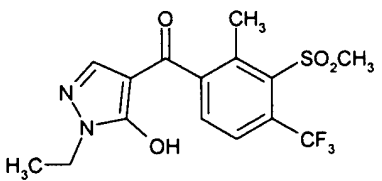
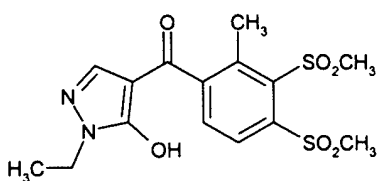
Compuesto N°	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto contra plantas dañinas			
		AVESA	ECHCG	LOLMU	SETVI
 <p>Compuesto conforme al invento</p>	80	70%	90%	80%	90%
 <p>Compuesto conocido del estado de la técnica</p>	320	20%	0%	20%	30%

TABLA COMPARATIVA 8

*Antes del brote*

Compuesto N°	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto contra plantas dañinas		
		LOLMU	GALAP	POLCO
 <p>Compuesto conforme al invento</p>	80	70%	80%	50%
 <p>Compuesto conocido del estado de la técnica</p>	80	0%	60%	30%

ES 2 353 449 T3

TABLA COMPARATIVA 9

*Antes del brote*

5

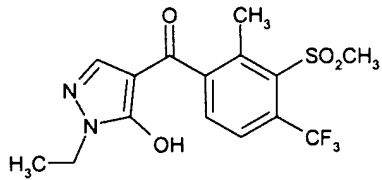
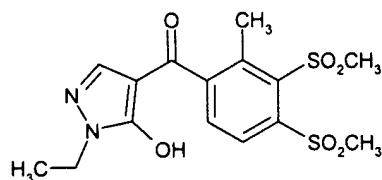
10

15

20

25

30

Compuesto N°	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto contra plantas dañinas		
		VERPE	VIOTR	XANST
 <p>Compuesto conforme al invento</p>	80	90%	90%	100%
 <p>Compuesto conocido del estado de la técnica</p>	80	80%	20%	40%

35

TABLA COMPARATIVA 10

*Después del brote*

40

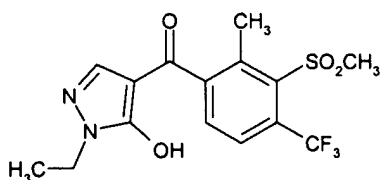
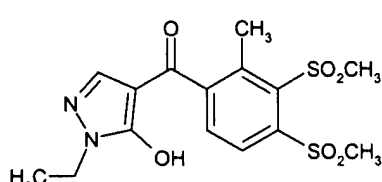
45

50

55

60

65

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

ES 2 353 449 T3

TABLA COMPARATIVA 11

*Después del brote*

5

10

15

20

25

30

35

40

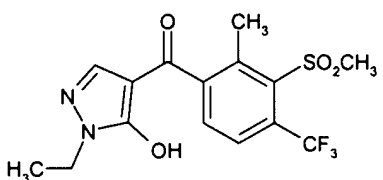
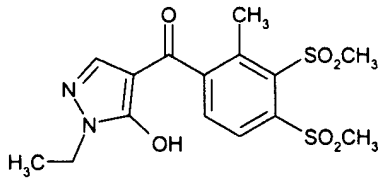
45

50

55

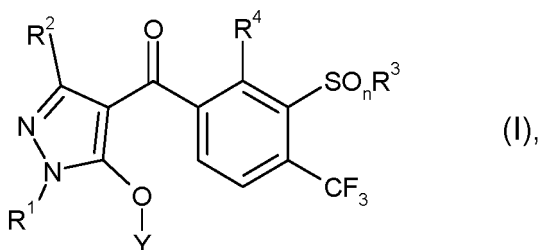
60

65

Compuesto N°	Dosificación [g de i.a./ha]	Efecto contra plantas dañinas			
		MATIN	VERPE	VIOTR	XANST
 <p>Compuesto conforme al invento</p>	80	90%	90%	80%	100%
 <p>Compuesto conocido del estado de la técnica</p>	80	40%	80%	50%	70%

REIVINDICACIONES

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



en que

R<sup>1</sup> significa alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

R<sup>2</sup> significa hidrógeno o alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)

R<sup>3</sup> significa alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)

R<sup>4</sup> significa alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)

Y significa hidrógeno, alquil de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-sulfonilo, alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquil de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-sulfonilo, o fenilsulfonilo, tiofenil-2-sulfonilo, benzóilo, benzóil-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o bencilo sustituido en cada caso con m radicales iguales o diferentes tomados del conjunto que se compone de halógeno, alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

m significa 0, 1, 2 ó 3,

n significa 0, 1 ó 2.

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

R<sup>1</sup> significa metilo o etilo,

R<sup>2</sup> significa hidrógeno, metilo o etilo,

R<sup>3</sup> significa metilo o etilo,

R<sup>4</sup> significa metilo o etilo,

Y significa hidrógeno, alquil de (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-sulfonilo, alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-alquil de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-sulfonilo, o fenilsulfonilo, tiofenil-2-sulfonilo, benzóilo, benzóil-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o bencilo sustituido en cada caso con m grupos metilo,

m significa 0 ó 1,

n significa 0, 1 ó 2.

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

R<sup>1</sup> significa metilo o etilo,

R<sup>2</sup> significa hidrógeno, metilo o etilo,

R<sup>3</sup> significa metilo o etilo,

R<sup>4</sup> significa metilo o etilo,

Y significa hidrógeno,

n significa 0, 1 ó 2.

## ES 2 353 449 T3

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

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

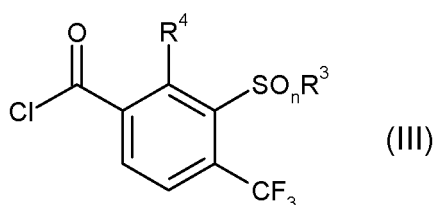
6. Procedimiento para la represión de plantas indeseadas, caracterizado porque una cantidad eficaz de por lo menos un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 o de un agente herbicida de acuerdo con la reivindicación 4 o 5 se aplica sobre las plantas o sobre el sitio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

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

8. Utilización de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada porque los compuestos de la fórmula (I) se emplean para la represión de plantas indeseadas en cultivos de plantas útiles.

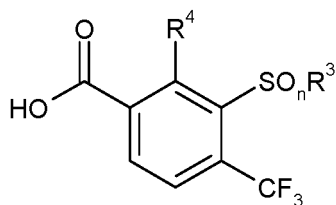
9. Utilización de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizada porque las plantas útiles son plantas útiles transgénicas.

10. Compuestos de la fórmula (III)



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

11. Compuestos de la fórmula (IIIb)



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