



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 318 868**

51 Int. Cl.:

**C07D 413/10** (2006.01) **A01N 43/72** (2006.01)  
**C07D 498/10** (2006.01) **C07D 417/10** (2006.01)  
**C07D 261/04** (2006.01) **C07D 291/04** (2006.01)  
**C07D 273/00** (2006.01) **C07D 263/10** (2006.01)  
**C07D 261/20** (2006.01) **C07D 277/10** (2006.01)  
**C07D 277/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **98905274 .1**

96 Fecha de presentación : **08.01.1998**

97 Número de publicación de la solicitud: **0958291**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.11.1999**

54

Título: **Derivados del benzoilo substituidos por 3-heterociclilo.**

30

Prioridad: **17.01.1997 DE 197 01 446**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.05.2009**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.05.2009**

73

Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72

Inventor/es: **Von Deyn, Wolfgang;**  
**Hill, Regina, Luise;**  
**Kardorff, Uwe;**  
**Baumann, Ernst;**  
**Engel, Stefan;**  
**Mayer, Guido;**  
**Witschel, Matthias;**  
**Rack, Michael;**  
**Götz, Norbert;**  
**Gebhardt, Joachim;**  
**Misslitz, Ulf;**  
**Walter, Helmut;**  
**Westphalen, Karl-Otto;**  
**Otten, Martina y**  
**Rheinheimer, Joachim**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

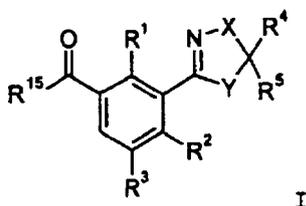
ES 2 318 868 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Derivados de benzoilo substituidos por 3-heterociclilo.

5 La presente invención se refiere a derivados de benzoilo substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula I



en la que las variables tienen los significados siguientes:

20 R<sup>1</sup> significa nitro, alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 hasta 6 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono;

25 R<sup>2</sup> significa nitro, halógeno, alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, alquiltio con 1 hasta 6 átomos de carbono, alquilsulfino con 1 hasta 6 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono;

R<sup>3</sup> significa hidrógeno;

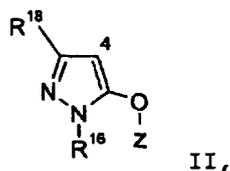
30 R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> significa hidrógeno;

X significa O;

35 Y significa CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>;

40 R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> significan hidrógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, alcoxicarbonilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, halógenoalcoxicarbonilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, CONR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, significando R<sup>7</sup> hidrógeno o alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y significando R<sup>8</sup> alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono;

R<sup>15</sup> significa un pirazol, enlazado en la posición 4, de la fórmula II



55 en la que

R<sup>16</sup> significa alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono;

Z significa H;

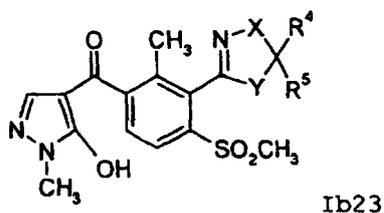
60 R<sup>18</sup> significa H;

así como a sus sales, que puedan ser empleadas en agricultura.

65

ES 2 318 868 T3

De igual modo, la invención se refiere a derivados de benzoilo sustituidos por 3-heterociclilo de la fórmula Ib23,



15 en la que las variables tienen los significados siguientes:

20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Nr.	X	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Y
Ib23.1	CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	O
Ib23.2	CH <sub>2</sub>	H	H	O
Ib23.3	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	O
Ib23.4	CH <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
Ib23.5	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O
Ib23.6	CH(CH <sub>3</sub> )	H	CH <sub>3</sub>	O
Ib23.7	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	CH <sub>3</sub>	O
Ib23.8	CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H	H	O
Ib23.9	CH <sub>2</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	O
Ib23.10	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
Ib23.11	-CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		H	O

## ES 2 318 868 T3

Nr.	X	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Y	
5	Ib23.12	C=O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O
	In23.13	C=O	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
10	Ib23.14	C=O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
	Ib23.15	C=O	H	H	O
15	Ib23.16	C=O	H	CH <sub>3</sub>	O
	Ib23.17	CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	S
20	Ib23.18	CH <sub>2</sub>	H	H	S
	Ib23.19	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	S
25	Ib23.20	CH <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S
	In23.21	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	S
30	Ib23.22	CH(CH <sub>3</sub> )	H	CH <sub>3</sub>	S
	Ib23.23	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	CH <sub>3</sub>	S
35	Ib23.24	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S
	Ib23.25	-CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		H	S
40	Ib23.26	CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H	H	S
	Ib23.27	CH <sub>2</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	S
45	Ib23.28	CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	NH
	Ib23.29	CH <sub>2</sub>	H	H	NH
50	Ib23.30	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	NH
	Ib23.31	CH <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH
55	Ib23.32	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NH
	Ib23.33	CH(CH <sub>3</sub> )	H	CH <sub>3</sub>	NH
60	Ib23.34	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	CH <sub>3</sub>	NH
	Ib23.35	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH
65					

## ES 2 318 868 T3

Nr.	X	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Y
5	Ib23.36	-CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	H	NH
	Ib23.37	CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H	NH
10	Ib23.38	CH <sub>2</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Ib23.39	CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>
15	Ib23.40	CH <sub>2</sub>	H	NCH <sub>3</sub>
	Ib23.41	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	NCH <sub>3</sub>
20	Ib23.42	CH <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	Ib23.43	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>
25	Ib23.44	CH(CH <sub>3</sub> )	H	NCH <sub>3</sub>
	Ib23.45	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	NCH <sub>3</sub>
30	Ib23.46	CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H	NCH <sub>3</sub>
	Ib23.47	CH <sub>2</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
35	Ib23.48	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	NCH <sub>3</sub>
	Ib23.49	-CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	H	NCH <sub>3</sub>
40	Ib23.50	CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>
	Ib23.51	CH <sub>2</sub>	H	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
45	Ib23.52	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	Ib23.53	CH <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
50	Ib23.54	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	Ib23.55	CH(CH <sub>3</sub> )	H	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
55	Ib23.56	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	Ib23.57	CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
60	Ib23.58	CH <sub>2</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Ib23.59	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
65				

## ES 2 318 868 T3

Nr.	X	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Y	
5	Ib23.60	-CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	H	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	Ib23.61	CH <sub>2</sub>	=O	S	
10	Ib23.62	CH(CH <sub>3</sub> )	=O	S	
	Ib23.63	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	=O	S	
15	Ib23.64	CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	=O	S	
	Ib23.65	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	=O	S	
20	Ib23.66	CCH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	=O	S	
	Ib23.67	CCH <sub>3</sub> [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	=O	S	
25	Ib23.68	CH <sub>2</sub>	=O	NH	
	Ib23.69	CH(CH <sub>3</sub> )	=O	NH	
30	Ib23.70	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	=O	NH	
	Ib23.71	CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	=O	NH	
35	Ib23.72	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	=O	NH	
	Ib23.73	CCH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	=O	NH	
40	Ib23.74	CCH <sub>3</sub> [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	=O	NH	
	Ib23.75	CH <sub>2</sub>	=O	NCH <sub>3</sub>	
	Ib23.76	CH(CH <sub>3</sub> )	=O	NCH <sub>3</sub>	
50	Ib23.77	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	=O	NCH <sub>3</sub>	
	In23.78	CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	=O	NCH <sub>3</sub>	
55	Ib23.79	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	=O	NCH <sub>3</sub>	
	Ib23.80	CCH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	=O	NCH <sub>3</sub>	
60	Ib23.81	CCH <sub>3</sub> [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	=O	NCH <sub>3</sub>	
	Ib23.82	O	COOCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub>
65	Ib23.83	O	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>2</sub>

ES 2 318 868 T3

Nr.	X	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Y	
5	Ib23.84	O	CONHCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub>
	Ib23.85	O	CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub>
10	Ib23.86	O	CONHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>2</sub>
	Ib23.87	O	CON(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub>
15	Ib23.88	O	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub>
	Ib23.89	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>2</sub>
20	Ib23.90	O	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub>
	Ib23.91	O	COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>2</sub>
25	Ib23.92	O	CH <sub>2</sub> CN	H	CH <sub>2</sub>
	Ib23.93	O	CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub>
30	Ib23.94	O	CH <sub>2</sub> ON=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub>
	Ib23.95	O	CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub>
35	Ib23.96	O	CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub>
40	Ib23.97	O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>
	Ib23.98	O	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub>
45	Ib23.99	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub>
	Ib23.100	O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		CH <sub>2</sub>
50	Ib23.101	O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>2</sub>
	Ib23.102	O	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH-	
55	Ib23.103	O	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH-	
	Ib23.104	O	CH <sub>3</sub>	H	CHCH <sub>3</sub>
60	Ib23.105	O	H	H	CH <sub>2</sub>
	Ib23.106	S	=O		O
65	Ib23.107	CH <sub>2</sub>	=S		S

Nr.	X	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Y	
5	Ib23.108	CH(CH <sub>3</sub> )	=S	S	
	Ib23.109	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	=S	S	
10	Ib23.110	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	=S	S	
	Ib23.111	O	=O	NH	
15	Ib23.112	O	=O	NCH <sub>3</sub>	
	Ib23.113	O	CH <sub>3</sub>	H	NH
20	Ib23.114	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	NH
	Ib23.115	O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NH
25	Ib23.116	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH
	Ib23.117	O	CH <sub>3</sub>	H	NCH <sub>3</sub>
30	Ib23.118	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	NCH <sub>3</sub>
	Ib23.119	O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>
35	Ib23.120	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NCH <sub>3</sub>
	Ib23.121	NH	=O	NH	
40	Ib23.122	NH	=O	NCH <sub>3</sub>	
	Ib23.123	NCH <sub>3</sub>	=O	NH	
45	Ib23.124	NCH <sub>3</sub>	=O	NCH <sub>3</sub>	
	Ib23.125	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	=O	NH	
50	Ib23.126	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	=O	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
55					

así como a sus sales, que puedan ser empleadas en agricultura.

60 De igual modo, la invención se refiere a procedimientos y a productos intermedios para la obtención de los compuestos de la fórmula I/Ib23, a agentes que los contienen así como al empleo de estos derivados o de los agentes que los contienen para la lucha contra las plantas dañinas.

65 Se conocen por la literatura, por ejemplo por la publicación WO 96/26206, derivados de pirazol-4-il-benzoilo, que portan en la posición 3 un resto heterocíclico con 5 o con 6 miembros, saturado o no saturado, que contiene desde uno hasta tres heteroátomos, elegidos entre el grupo formado por O, S o N.

## ES 2 318 868 T3

Sin embargo, únicamente pueden ser satisfactorias de manera condicional las propiedades herbicidas de los compuestos, que son conocidos hasta el presente, así como las compatibilidades frente a las plantas de cultivo. Por lo tanto la invención tenía como cometido encontrar nuevos compuestos con propiedades mejoradas, de manera especial con actividad herbicida.

5

Así pues, se encontraron los derivados de benzoilo substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula I/Ib23 así como su efecto herbicida.

10 Por otra parte, se han encontrado agentes herbicidas, que contienen los compuestos I/Ib23 y que tienen un efecto herbicida muy bueno. Así mismo, se han encontrado procedimientos para la obtención de estos agentes y procedimientos para la lucha contra el crecimiento indeseado de las plantas con los compuestos I/Ib23.

15 Los compuestos de la fórmula I/Ib23 pueden contener uno o varios centros de quiralidad, de conformidad con el cuadro de substitución, y se presentan entonces como enantiómeros o como mezclas de diastereómeros. El objeto de la invención está constituido tanto por los enantiómeros puros o por los diastereómeros puros así como, también, por sus mezclas.

20 Los compuestos de la fórmula I/Ib23 pueden presentarse, así mismo, en forma de sus sales, que puedan ser empleadas en agricultura, sin que por regla general sea importante el tipo de la sal. En general entran en consideración las sales de aquellos cationes o las sales de adición con ácido de aquellos ácidos, cuyos cationes, o respectivamente cuyos aniones, no influyan negativamente sobre el efecto herbicida de los compuestos I/Ib23.

25 De manera especial, entran en consideración, a título de cationes, los iones de los metales alcalinos, de manera preferente el litio, el sodio y el potasio, de los metales alcalinotérreos, de manera preferente el calcio y el magnesio, y de los metales de transición, de manera preferente el manganeso, el cobre, el cinc y el hierro, así como el amonio, pudiendo estar reemplazados en este caso, en caso deseado, desde uno hasta cuatro átomos de hidrógeno por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, por hidroxil-alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono-alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, por hidroxil-alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono-alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, por fenilo o por bencilo, de manera preferente el amonio, el dimetilamonio, el diisopropilamonio, el tetrametilamonio, el tetrabutylamonio, el 2-(2-hidroxietil-1-oxi)etilamonio, el di(2-hidroxietil-1-il)amonio, el trimetilbencilamonio, así mismo los iones de fosfonio, los iones de sulfonio, de manera preferente el tri(alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono)sulfonio y los iones de sulfoxonio, de manera preferente el tri(alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono)sulfoxonio.

35 Los aniones de las sales de adición con ácido, que pueden ser empleados, son, en primer lugar, el cloruro, el bromuro, el fluoruro, el hidrógenosulfato, el sulfato, el dihidrógenofosfato, el hidrógenofosfato, el nitrato, el hidrógenocarbonato, el carbonato, el hexafluorsilicato, el hexafluorofosfato, el benzoato así como los aniones de los ácidos alcanóicos con 1 hasta 4 átomos de carbono, de manera preferente el formiato, el acetato, el propionato y el butirato.

40 Las partes orgánicas de la molécula, citadas para los substituyentes R<sup>1</sup>-R<sup>18</sup> o como restos en los anillos de fenilo, representan términos genéricos para enumeraciones individuales de cada uno de los miembros de los grupos. Así pues, Todas las cadenas hidrocarbonadas, es decir todos las partes alquilo, las partes halógenoalquilo, las partes cianoalquilo, las partes alcoxi, las partes halógenoalcoxi, las partes alquiliminooxi, las partes alquilcarboniloxi, las partes alquiltio, las partes halógenoalquiltio, las partes alquilsulfonilo, las partes halógenoalquilsulfonilo, las partes alquil-sulfonilo, las partes halógenoalquilsulfonilo, las partes alcóxicarbonilo, las partes halógenoalcóxicarbonilo, las partes alqueniloxi, las partes alquiloxi, las partes dialquilamino, las partes dialquilhidrazino, las partes alcóxialquilo, las partes hidroxialcóxialquilo, las partes dialcóxialquilo, las partes alquiltioalquilo, las partes dialquilaminoalquilo, las partes dialquilhidrazinoalquilo, las partes alquiliminooxialquilo, las partes alcóxicarbonilalquilo y las partes alcóxialcoxi pueden ser de cadena lineal o de cadena ramificada. En tanto en cuanto no se diga otra cosa, los substituyentes halogenados portan, de manera preferente, desde uno hasta cinco átomos de halógeno iguales o diferentes. El significado de halógeno corresponde, respectivamente, al flúor, al cloro, al bromo o al yodo

Así mismo, de manera ejemplificativa, significan:

- 55
- alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono: así como las partes alquilo de di-(alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono)-alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, [2,2-di-(alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono)-hidrazino-1]-alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, alquiliminooxi con 1 hasta 6 átomos de carbono-alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, hidroxil-alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono-alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y alquilcarboniloxi con 1 hasta 4 átomos de carbono: por ejemplo metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo y 1,1-dimetiletilo;
  - alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono: alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, como ha sido citado precedentemente, así como, por ejemplo, pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo y 1-etil-3-metilpropilo;
- 65

## ES 2 318 868 T3

- halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono: un resto alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, como ha sido citado precedentemente, que está substituido parcial o totalmente por flúor, por cloro, por bromo y/o por yodo, además, por ejemplo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, flúormetilo, diflúormetilo, triflúormetilo, cloroflúormetilo, dicloroflúormetilo, clorodiflúormetilo, 2-flúoretilo, 2-cloroetilo, 2-bromoe-  
5 tilo, 2-yodoetilo, 2,2-diflúoretilo, 2,2,2-triflúoretilo, 2-cloro-2-flúoretilo, 2-cloro-2,2-diflúoretilo, 2,2-dicloro-2-flúoretilo, 2,2,2-tricloroetilo, pentaflúoretilo, 2-flúorpropilo, 3-flúorpropilo, 2,2-diflúorpropilo, 2,3-diflúorpropilo, 2-cloropropilo, 3-cloropropilo, 2,3-dicloropropilo, 2-bromopropilo, 3-bromopropilo, 3,3,3-triflúorpropilo, 3,3,3-tricloropropilo, 2,2,3,3,3-pentaflúorpropilo, heptaflúorpropilo, 1-(flúormetil)-2-flúoretilo, 1-(clorometil)-2-cloroetilo, 1-(bromometil)-2-bromoetilo, 4-flúorbutilo, 4-clorobutilo, 4-bromobutilo y nonaflúorbutilo;
- halógenoalquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono: halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, como se ha citado precedentemente, así como, por ejemplo, 5-flúorpentilo, 5-cloropentilo, 5-bromopentilo, 5-yodopentilo, undecaflúorpentilo, 6-flúorhexilo, 6-clorohexilo, 6-bromohexilo, 6-yodohexilo y dodecaflúorhexilo;
- alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono: así como las partes alcoxi de di-(alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono)-alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono e hidroxi-alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono-alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo metoxi, etoxi, propoxi, 1-metiletoxi, butoxi, 1-metilpropoxi, 2-metilpropoxi y 1,1-dimetiletoxi;
- alcoxi con 1 hasta 6 átomos de carbono: alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, como se ha citado precedentemente, así como, por ejemplo, pentoxi, 1-metilbutoxi, 2-metilbutoxi, 3-metoxilbutoxi, 1,1-dimetilpropoxi, 1,2-dimetilpropoxi, 2,2-dimetilpropoxi, 1-etilpropoxi, hexoxi, 1-metilpentoxi, 2-metilpentoxi, 3-metilpentoxi, 4-metilpentoxi, 1,1-dimetilbutoxi, 1,2-dimetilbutoxi, 1,3-dimetilbutoxi, 2,2-dimetilbutoxi, 2,3-dimetilbutoxi, 3,3-dimetilbutoxi, 1-etilbutoxi, 2-etilbutoxi, 1,1,2-trimetilpropoxi, 1,2,2-trimetilpropoxi, 1-etil-1-metilpropoxi y 1-etil-2-metilpropoxi;
- alquiltio con 1 hasta 4 átomos de carbono: por ejemplo metiltio, etiltio, propiltio, 1-metileltio, butiltio, 1-metilpropiltio, 2-metilpropiltio y 1,1-dimetileltio;
- alquiltio con 1 hasta 6 átomos de carbono: alquiltio con 1 hasta 4 átomos de carbono, como se ha citado precedentemente, así como, por ejemplo, pentiltio, 1-metilbutiltio, 2-metilbutiltio, 3-metilbutiltio, 2,2-dimetilpropiltio, 1-etilpropiltio, hexiltio, 1,1-dimetilpropiltio, 1,2-dimetilpropiltio, 1-metilpentiltio, 2-metilpentiltio, 3-metilpentiltio, 4-metilpentiltio. 1,1-dimetilbutiltio, 1,2-dimetilbutiltio, 1,3-dimetilbutiltio, 2,2-dimetilbutiltio, 2,3-dimetilbutiltio, 3,3-dimetilbutiltio, 1-etilbutiltio, 2-etilbutiltio, 1,1,2-trimetilpropiltio, 1,2,2-trimetilpropiltio, 1-etil-1-metilpropiltio y 1-etil-2-metilpropiltio; alquilsulfínilo con 1 hasta 6 átomos de carbono (alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono-S(=O)-): por ejemplo metilsulfínilo, etilsulfínilo, propilsulfínilo, 1-metiletilsulfínilo, butilsulfínilo, 1-metilpropilsulfínilo, 2-metilpropilsulfínilo, 1,1-dimetiletilsulfínilo, pentilsulfínilo, 1-metilbutilsulfínilo, 2-metilbutilsulfínilo, 3-metilbutilsulfínilo, 2,2-dimetilpropilsulfínilo, 1-etilpropilsulfínilo, 1,1-dimetilpropilsulfínilo, 1,2-dimetilpropilsulfínilo, hexilsulfínilo, 1-metilpentilsulfínilo, 2-metilpentilsulfínilo, 3-metilpentilsulfínilo, 4-metilpentilsulfínilo, 1,1-dimetilbutilsulfínilo, 1,2-dimetilbutilsulfínilo, 1,3-dimetilbutilsulfínilo, 2,2-dimetilbutilsulfínilo, 2,3-dimetilbutilsulfínilo, 3,3-dimetilbutilsulfínilo, 1-etilbutilsulfínilo, 2-etilbutilsulfínilo, 1,1,2-trimetilpropilsulfínilo, 1,2,2-trimetilpropilsulfínilo, 1-etil-1-metilpropilsulfínilo y 1-etil-2-metilpropilsulfínilo;
- alquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono (alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono-S(=O)<sub>2</sub>-): por ejemplo metil-sulfonilo, etilsulfonilo, propilsulfonilo, 1-metiletilsulfonilo, butilsulfonilo, 1-metilpropilsulfonilo, 2-metilpropilsulfonilo, 1,1-dimetiletilsulfonilo, pentilsulfonilo, 1-metilbutilsulfonilo, 2-metilbutilsulfonilo, 3-metilbutilsulfonilo, 1,1-dimetilpropilsulfonilo, 1,2-dimetilpropilsulfonilo, 2,2-dimetilpropilsulfonilo, 1-etilpropilsulfonilo, hexilsulfonilo, 1-metilpentilsulfonilo, 2-metilpentilsulfonilo, 3-metilpentilsulfonilo, 4-metilpentilsulfonilo, 1,1-dimetilbutilsulfonilo, 1,2-dimetilbutilsulfonilo, 1,3-dimetilbutilsulfonilo, 2,2-dimetilbutilsulfonilo, 2,3-dimetilbutilsulfonilo, 3,3-dimetilbutilsulfonilo, 1-etilbutilsulfonilo, 2-etilbutilsulfonilo, 1,1,2-trimetilpropilsulfonilo, 1,2,2-trimetilpropilsulfonilo, 1-etil-1-metilpropilsulfonilo y 1-etil-2-metilpropilsulfonilo;
- halógenoalquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono: un resto alquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, como se ha citado precedentemente, que está substituido parcial o totalmente por flúor, por cloro, por bromo y/o por yodo, además, por ejemplo flúormetilsulfonilo, diflúormetilsulfonilo, triflúormetilsulfonilo, clorodiflúormetilsulfonilo, bromodiflúormetilsulfonilo, 2-flúoretilsulfonilo; 2-cloroetilsulfonilo, bromoetilsulfonilo, 2-yodoetilsulfonilo, 2,2-diflúoretilsulfonilo, 2,2,2-triflúoretilsulfonilo, 2-cloro-2-flúoretilsulfonilo, 2-cloro-2,2-diflúoretilsulfonilo, 2,2-dicloro-2-flúoretilsulfonilo, 2,2,2-tricloroetilsulfonilo, pentaflúoretilsulfonilo, 2-flúorpropilsulfonilo, 3-flúorpropilsulfonilo, 2-cloropropilsulfonilo, 3-cloropropilsulfonilo, 2-bromopropilsulfonilo, 3-bromopropilsulfonilo, 2,2-diflúorpropilsulfonilo, 2,3-diflúorpropilsulfonilo, 2,3-dicloropropilsulfonilo, 3,3,3-triflúorpropilsulfonilo, 3,3,3-tricloropropilsulfonilo, 2,2,3,3,3-pentaflúorpropilsulfonilo, heptaflúorpropilsulfonilo, 1-(flúormetil)-2-flúoretilsulfonilo, 1-(clorometil)-2-cloroetilsulfonilo, 1-(bromometil)-2-bromoetilsulfonilo, 4-flúorbutilsulfonilo, 4-clorobutilsulfonilo, 4-bromobu-

## ES 2 318 868 T3

tilsulfonilo, nonafluorbutilsulfonilo, 5-fluorpentilsulfonilo, 5-cloropentilsulfonilo, 5-bromopentilsulfonilo, 5-yodopentilsulfonilo, 6-fluorhexilsulfonilo, 6-bromohexilsulfonilo, 6-yodohexilsulfonilo y dodecafluorhexilsulfonilo;

- 5
- alcoxycarbonilo con 1 hasta 4 átomos de carbono: por ejemplo metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, propoxycarbonilo, 1-metiletoxycarbonilo, butoxycarbonilo, 1-metilpropoxycarbonilo, 2-metilpropoxycarbonilo y 1,1-dimetoxycarbonilo;
  - halógenoalcoxycarbonilo con 1 hasta 4 átomos de carbono: un resto alcoxycarbonilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, como se ha citado precedentemente, que está substituido parcial o totalmente por flúor, por cloro, por bromo y/o por yodo, además, por ejemplo, flúormetoxycarbonilo, difluormetoxycarbonilo, trifluormetoxycarbonilo, clorodifluormetoxycarbonilo, bromodifluormetoxycarbonilo, 2-flúoretoxycarbonilo, 2-cloroetoxycarbonilo, 2-bromoetoxycarbonilo, 2-yodoetoxycarbonilo, 2,2-difluoretoxycarbonilo, 2,2,2-trifluoretoxycarbonilo, 2-cloro-2-flúoretoxycarbonilo, 2-cloro-2,2-difluoretoxycarbonilo, 2,2-dicloro-2-flúoretoxycarbonilo, 2,2,2-tricloroetoxycarbonilo, pentafluoretoxycarbonilo, 2-flúorpropoxycarbonilo, 3-flúorpropoxycarbonilo, 2-cloropropoxycarbonilo, 3-cloropropoxycarbonilo, 2-bromopropoxycarbonilo, 3-bromopropoxycarbonilo, 2,2-difluorpropoxycarbonilo, 2,3-difluorpropoxycarbonilo, 2,3-dicloropropoxycarbonilo, 3,3,3-trifluorpropoxycarbonilo, 3,3,3-tricloropropoxycarbonilo, 2,2,3,3,3-pentafluorpropoxycarbonilo, heptafluorpropoxycarbonilo, 1-(flúormetil)-2-flúoretoxycarbonilo, 1-(clorometil)-2-cloroetoxycarbonilo, 1-(bromometil)-2-bromoetoxycarbonilo, 4-flúorbutoxycarbonilo, 4-clorobutoxycarbonilo, 4-bromobutoxycarbonilo y 4-yodobutoxycarbonilo;
  - di-(alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono)-amino, por ejemplo N,N-dimetilamino, N,N-dietil-amino, N,N-dipropilamino, N,N-di-(1-metiletil)amino, N,N-dibutilamino, N,N-di-(1-metilpropil)amino, N,N-di-(2-metilpropil)amino, N,N-di-(1,1-dimetiletil)amino, N-etil-N-metilamino, N-metil-N-propilamino, N-metil-N-(1-metiletil)amino, N-butil-N-metilamino, N-metil-N-(1-metilpropil)amino, N-metil-N-(2-metilpropil)amino, N-(1,1-dimetiletil)-N-metilamino, N-etil-N-propilamino, N-etil-N-(1-metiletil)amino, N-butil-N-etilamino, N-etil-N-(1-metilpropil)amino, N-etil-N-(2-metilpropil)amino, N-etil-N-(1,1-dimetiletil)amino, N-(1-metiletil)-N-propilamino, N-butil-N-propilamino, N-(1-metilpropil)-N-propilamino, N-(2-metilpropil)-N-propilamino, N-(1,1-dimetiletil)-N-propilamino, N-butil-N-(1-metiletil)amino, N-(1-metiletil)-N-(1-metilpropil)amino, N-(1-metiletil)-N-(2-metilpropil)amino, N-(1,1-dimetiletil)-N-(1-metiletil)amino, N-butil-N-(1-metilpropil)amino, N-butil-N-(2-metilpropil)amino, N-butil-N-(1,1-dimetiletil)amino, N-(1-metilpropil)-N-(2-metilpropil)amino, N-(1,1-dimetiletil)-N-(1-metilpropil)amino y N-(1,1-dimetiletil)-N-(2-metilpropil)amino.
- 25
- 30
- 35

Son preferentes de una manera especialmente extraordinaria los derivados de benzoilo substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula I, en la que

- 40
- R<sup>1</sup> significa nitro, alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metilo y etilo, alcoxi con 1 hasta 6 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metoxi y etoxi, halógenoalquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono tal como, por ejemplo, difluormetilo y trifluormetilo, alquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metilsulfonilo, etil-sulfonilo y propilsulfonilo o halógenoalquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, por ejemplo trifluor-metilsulfonilo y pentafluoretilsulfonilo.

45

Así mismo, son preferentes de una manera especialmente extraordinaria los derivados de benzoilo substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula I, en la que

- 50
- R<sup>2</sup> significa nitro, halógeno, tal como, por ejemplo, cloro y bromo, alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metilo y etilo, halógenoalquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, difluormetilo y trifluormetilo, alquiltio con 1 hasta 6 átomos de carbono tal como, por ejemplo, metiltio y etiltio, alquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, alquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metilsulfonilo, etilsulfonilo y propilsulfonilo o halógenoalquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, trifluormetilsulfonilo y pentafluoretilsulfonilo.
- 55

De igual modo, son especialmente preferentes los derivados de benzoilo substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula I, en la que las variables tienen los significados siguientes:

- 60
- R<sup>1</sup> significa alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono o alquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono; de manera especial significa metilo o metilsulfonilo;

- 65
- R<sup>2</sup> significa nitro, halógeno, alquiltio con 1 hasta 6 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono o alquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, de manera especial significa nitro, cloro, metiltio, metilsulfonilo, etilsulfonilo o propilsulfonilo;

R<sup>3</sup> significa hidrógeno;

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> significa hidrógeno,

5 X significa O;

Y significa CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>;

10 R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> significan hidrógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono o halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, de manera especial significan hidrógeno, metilo o clorometilo;

R<sup>16</sup> significa alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono; de manera especial significa metilo, etilo, propilo, 2-metilpropilo o butilo;

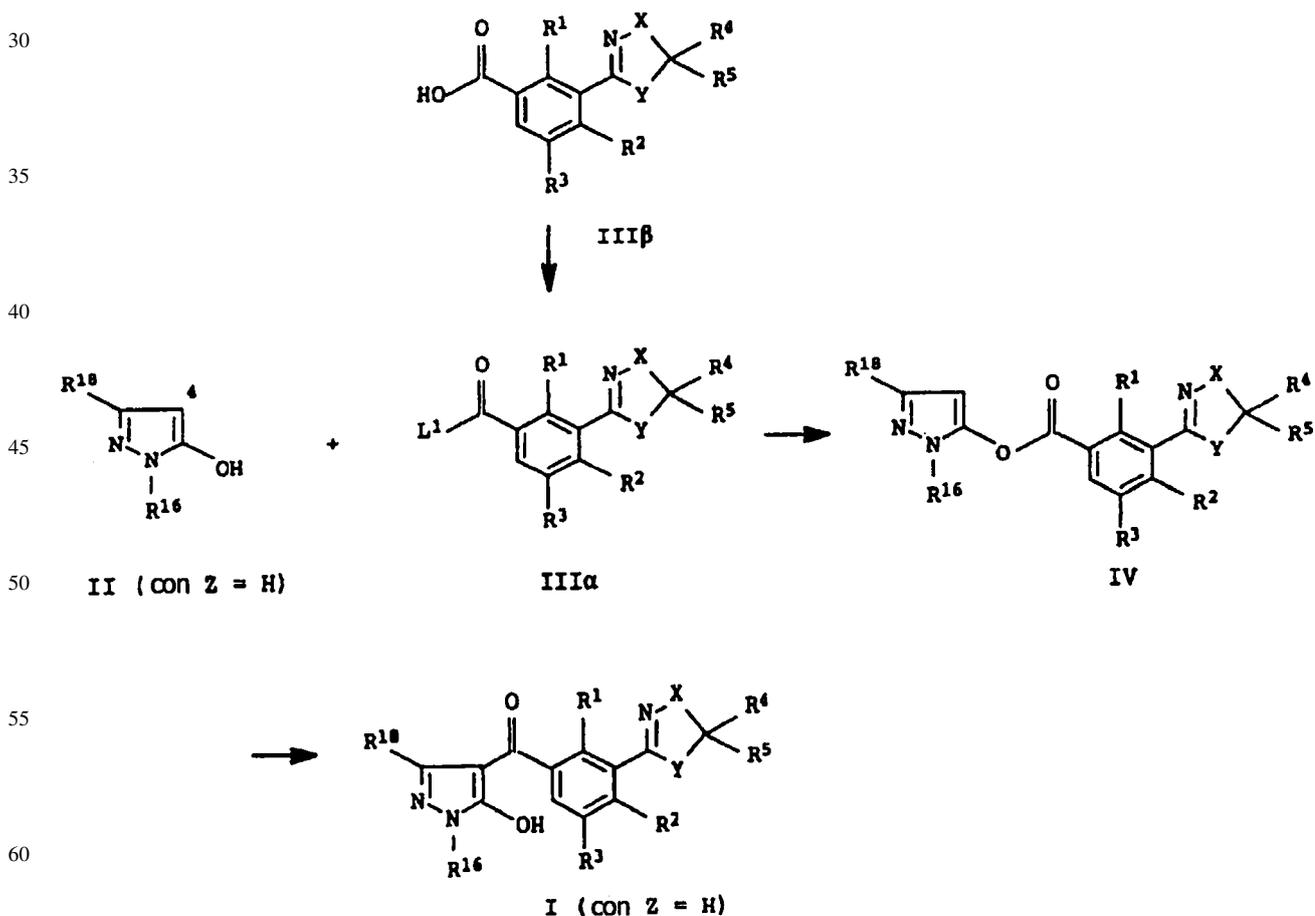
15 Z significa H;

así como sus sales, que puedan ser empleadas en agricultura, de manera especial las sales de los metales alcalinos y las sales de amonio.

20 Los derivados de benzoilo substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula I/Ib23 pueden ser obtenidos de forma y manera diversas, por ejemplo según el procedimiento siguiente:

Procedimiento A

25 *Reacción de pirazoles de la fórmula II (con Z = H) con un ácido benzoico activado IIIa o con un ácido benzoico IIIβ, que es activado, de manera preferente, in situ, para dar el producto de acilación y subsiguiente almacenamiento*



L<sup>1</sup> significa un grupo disociable que puede ser expulsado de manera nucleófila, tal como halógeno, por ejemplo, bromo, cloro, hetarilo, por ejemplo imidazolilo, piridilo, carboxilato, por ejemplo acetato, trifluoracetato etc.

## ES 2 318 868 T3

El ácido benzoico activado puede ser empleado directamente, como ocurre en el caso de los halogenuros de benzoilo o puede ser formado *in situ*, por ejemplo con dicitlohexilcarbodiimida, con trifenilfosfina/éster de ácidos azodicarboxílicos, con disulfuro de 2-piridina/trifenilfosfina, con carbonildiimidazol, etc.

5 En caso dado, puede ser ventajoso llevar a cabo la reacción de acilación en presencia de una base. En este caso, los reactivos y las bases auxiliares son empleados, de manera más conveniente, en cantidades equimolares. En ciertas circunstancias puede ser ventajoso un ligero exceso de la base auxiliar, por ejemplo comprendido entre 1,2 y 1,5 equivalentes molares, con relación a II.

10 Son adecuadas, como bases auxiliares, las alquilaminas terciarias, la piridina o los carbonatos de los metales alcalinos. Como disolventes pueden emplearse, por ejemplo, los hidrocarburos clorados, tales como el cloruro de metileno, el 1,2-dicloroetano, los hidrocarburos aromáticos, tales como el tolueno, el xileno, el clorobenceno, los éteres, tales como el dietiléter, el metil-terc.-butiléter, el tetrahidrofurano, el dioxano, los disolventes polares apróticos, tales como el acetonitrilo, la dimetilformamida, el dimetilsulfóxido o los ésteres tales como el éster de etilo del ácido  
15 acético o las mezclas de los mismos.

Cuando se utilicen los halogenuros de benzoilo a título de componentes activados de ácidos carboxílicos, podrá ser conveniente enfriar la mezcla de la reacción a 0 - 10°C, en el momento de ser aportado este participante en la reacción. A continuación, se agita entre 20 y 100°C, de manera preferente entre 25 y 50°C, hasta que sea completa la reacción.  
20 La elaboración se lleva a cabo de manera usual, por ejemplo la mezcla de la reacción se vierte sobre agua, se extrae el producto valorizable. Con esta finalidad son adecuados como disolvente, de manera especial, el cloruro de metileno, el dietiléter y el acetato de etilo. Una vez secada la fase orgánica, y eliminado el disolvente, el éster en bruto puede ser empleado, sin otra purificación, para la reacción.

25 La transposición del éster, para dar los compuestos de la fórmula I, se lleva a cabo, de manera más conveniente, a temperaturas comprendidas entre 20 y 40°C en un disolvente y en presencia de una base así como, en caso dado, con ayuda de un cianocompuesto, como catalizador.

30 A título de disolventes pueden emplearse, por ejemplo, el acetonitrilo, el cloruro de metileno, el 1,2-dicloroetano, el dioxano, el éster de etilo del ácido acético, el tolueno o mezclas de los mismos. Los disolventes preferentes son el acetonitrilo y el dioxano.

35 Las bases adecuadas son las aminas terciarias, tales como la trietilamina, la piridina o los carbonatos alcalinos, tales como el carbonato de sodio, el carbonato de potasio, que se emplean, de manera preferente, en una cantidad equimolar o en un exceso de hasta cuatro veces la cantidad molar inclusive, referido al éster. De manera preferente, la trietilamina o los carbonatos alcalinos, se emplean, de manera preferente, en una proporción de dos veces la equimolar, con relación al éster.

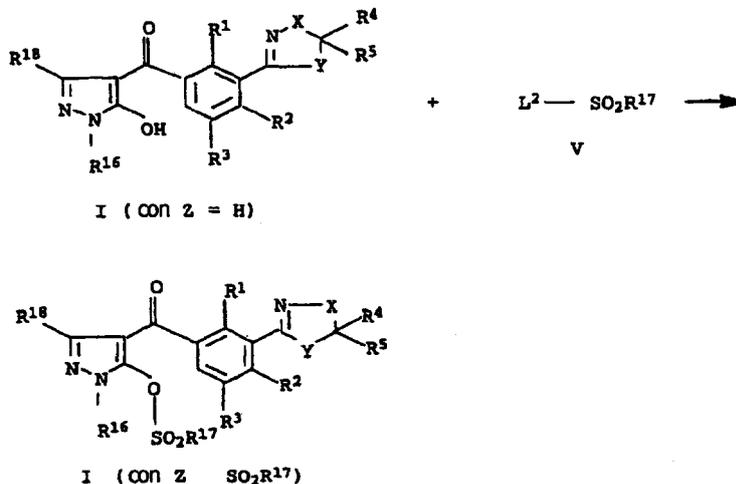
40 Como cianocompuestos pueden ser empleados cianuros inorgánicos, tales como el cianuro de sodio, el cianuro de potasio y los cianocompuestos orgánicos, tales como la acetona-cianohidrina, el cianuro de trimetilsililo. Éstos se emplean en una cantidad comprendida entre un 1 y un 50 por ciento en moles, referido al éster. De manera preferente se emplean la acetona-cianohidrina o el cianuro de trimetilsililo, por ejemplo en una cantidad comprendida entre un 5 y un 15, de manera preferente correspondiente a un 10 por ciento en moles, referido al éster.

45 La elaboración puede llevarse a cabo en forma en sí conocida. La mezcla de la reacción se acidifica, por ejemplo, con ácido mineral diluido, tales como el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico al 5%, se extrae con un disolvente orgánico, por ejemplo el cloruro de metileno, el acetato de etilo. El extracto orgánico puede extraerse con solución de carbonato alcalino del 5 al 10%, por ejemplo solución de carbonato de sodio, solución de carbonato de potasio. La fase acuosa se acidifica y se separa mediante filtración por succión el precipitado que se forma y/o se extrae con cloruro de metileno o con acetato de etilo, se seca y se concentra por evaporación. (Se han citado ejemplos para la obtención de los ésteres de hidroxipirazoles y para la transposición de los ésteres, por ejemplo, en las publicaciones EP-A 282 944 y US 4 643 757).  
50  
55  
60  
65

# ES 2 318 868 T3

Procedimiento B: (no corresponde a la invención)

Reacción de derivados de benzoilo sustituidos por 3-heterociclilo de la fórmula I (con  $Z = H$ ) con un compuesto de la fórmula V (con  $Z = SO_2R^{17}$ )



30  $L^2$  significa un grupo disociable que puede ser expulsado de manera nucleófila, tal como halógeno, por ejemplo bromo, cloro, hetarilo, por ejemplo imidazolilo, piridilo, sulfonato, por ejemplo  $OSO_2R^{17}$ .

35 Los compuestos de la fórmula V pueden ser empleados directamente, tal como ocurre, por ejemplo, en el caso de los halogenuros de los ácidos sulfónicos, de los anhídridos de los ácidos sulfónicos o pueden ser generados *in situ*, por ejemplo ácidos sulfónicos activados (por medio de ácidos sulfónicos y de dicitohexilcarbonildiimida, carbonildiimidazol, etc.).

Los compuestos de partida se emplean, por regla general, en proporción equimolar. Sin embargo puede ser ventajoso emplear uno u otro de los componentes en un exceso.

40 En caso dado, puede ser ventajoso llevar a cabo la reacción en presencia de una base. Los reactivos y las bases auxiliares se emplean en este caso, de manera más conveniente, en cantidades equimolares. Bajo ciertas condiciones puede ser ventajoso un exceso de la base auxiliar, por ejemplo comprendido entre 1,5 y 3 equivalentes molares, con relación a II.

45 Son adecuadas, como bases auxiliares, las alquilaminas terciarias, tales como la trietilamina, la piridina, los carbonatos de los metales alcalinos, por ejemplo el carbonato de sodio, el carbonato de potasio y los hidruros de los metales alcalinos, por ejemplo el hidruro de sodio. De manera preferente se emplean la trietilamina y la piridina.

50 Como disolventes entran en consideración, por ejemplo, los hidrocarburos clorados, tales como el cloruro de metileno, el 1,2-dicloroetano, los hidrocarburos aromáticos, por ejemplo el tolueno, el xileno, el clorobenceno, los éteres, tales como el dietiléter, el metil-terc.-butiléter, el tetrahidrofurano, el dioxano, los disolventes polares apróticos, tales como el acetonitrilo, la dimetilformamida, el dimetilsulfóxido o los ésteres, tales como el éster de etilo del ácido acético, o las mezclas de los mismos.

55 Por regla general, la temperatura para la reacción se encuentra en el intervalo comprendido entre 0°C hasta el nivel del punto de ebullición de la mezcla de la reacción.

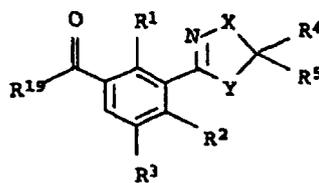
La elaboración puede llevarse a cabo de manera en sí conocida, hasta la obtención del producto.

60 Los pirazoles de la fórmula II (con  $Z = H$ ), que son empleados como materiales de partida, son conocidos o pueden prepararse de conformidad con procedimientos en sí conocidos (por ejemplo las publicaciones EP-A 240 001 y J. Prakt. Chem. 315, 383 (1973)).

65

## ES 2 318 868 T3

Los derivados del ácido benzoico substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula III son nuevos,



III

15 teniendo las variables el significado siguiente.

20  $R^1$  significa nitro, alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 hasta 6 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono o halógenoalquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono;

25  $R^2$  significa nitro, halógeno, alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, alquiltio con 1 hasta 6 átomos de carbono, alquilsulfino con 1 hasta 6 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono;

30  $R^3$  significa hidrógeno;

$R^4, R^5$  significa hidrógeno;

35  $R^7$  significa hidrógeno o alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono;

$R^8$  significa alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono;

$X$  significa O;

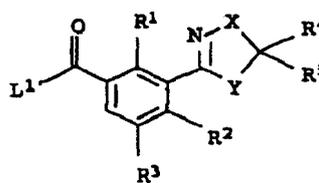
40  $Y$  significa  $CR^{13}R^{14}$ ;

$R^{13}, R^{14}$  significan hidrógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, alcoxicarbonilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, halógenoalcoxicarbonilo con 1 hasta 4 átomos de carbono o  $CONR^7R^8$ ;

$R^{19}$  significa hidroxilo o un resto que pueda ser eliminado por hidrólisis.

45 Son ejemplos de restos, que pueden ser eliminados por hidrólisis, los restos alcoxi, fenoxi, alquiltio, feniltio, que, en caso dado, pueden estar substituidos, los halogenuros, los restos hetarilo, que estén enlazados a través de nitrógeno, amino, los restos imino, que, en caso dado, pueden estar substituidos, etc.

Son preferentes los halogenuros del ácido benzoico substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula III $\alpha'$ , con  $L^{1'}$  = halógeno ( $\cong$  III con  $R^{19}$  = halógeno),



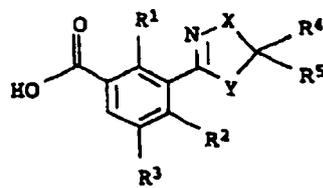
III $\alpha'$

65 en la que las variables  $R^1$  hasta  $R^5$ ,  $X$  e  $Y$  tienen el significado citado en la fórmula III y

$L^{1'}$  significa halógeno, de manera especial significa cloro o bromo.

## ES 2 318 868 T3

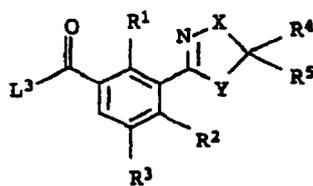
Así mismo, son preferentes los ácidos benzoicos substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula III $\beta$  ( $\hat{=}$  III con R<sup>19</sup> = hidroxilo),



**III $\beta$**

en la que las variables R<sup>1</sup> hasta R<sup>5</sup>, X e Y tienen el significado citado en la fórmula III.

Así mismo, son preferentes los ésteres del ácido benzoico substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula III $\gamma$  ( $\hat{=}$  III con R<sup>19</sup> = alcoxi con 1 hasta 6 átomos de carbono),



**III $\gamma$**

en la que las variables R<sup>1</sup> hasta R<sup>5</sup>, X e Y tienen el significado citado en la fórmula III y

L<sup>3</sup> significa alcoxi con 1 hasta 6 átomos de carbono.

Las formas de realización, especialmente preferentes, de los derivados del ácido benzoico substituidos por 3-heterociclilo, de la fórmula III, con relación a las variables R<sup>1</sup> hasta R<sup>5</sup>, X e Y corresponden a las de los derivados de benzoilo substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula I/Ib23.

Así mismo, son preferentes los derivados del ácido benzoico substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula III, en la que las variables tienen los significados siguientes:

R<sup>1</sup> significa alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono; de manera especial significa metilo; o metilsulfonilo;

R<sup>2</sup> significa nitro, halógeno, alquiltio con 1 hasta 6 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 hasta 6 átomos de carbono o alquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, de manera especial significa nitro, cloro, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo o propilsulfonilo; de manera extraordinariamente preferente significa cloro, metiltio, metilsulfonilo, etilsulfonilo o propilsulfonilo;

R<sup>3</sup> significa hidrógeno;

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> significan hidrógeno,

X significa O;

Y significa CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>;

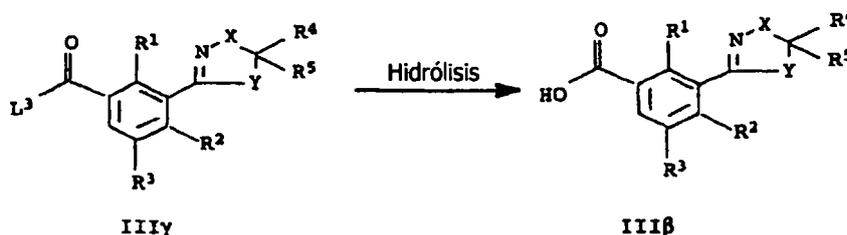
R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> significan hidrógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono o alcoxicarbonilo con 1 hasta 4 átomos de carbono; de manera especial significan hidrógeno, metilo, clorometil o metoxicarbonilo;

R<sup>19</sup> significa hidroxilo, halógeno o alcoxi con 1 hasta 6 átomos de carbono; de manera especial significa hidroxilo, cloro, metoxi o etoxi.

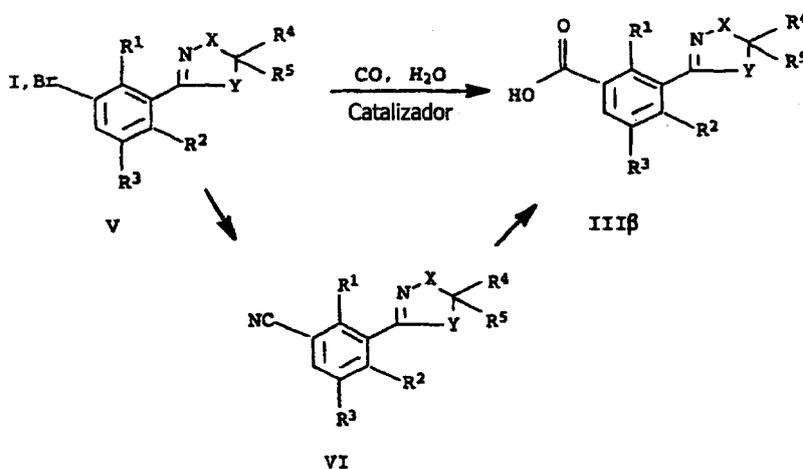
Los halogenuros de benzoilo de la fórmula III $\alpha'$  (con L<sup>1'</sup> = Cl, Br) pueden prepararse de forma y manera en sí conocidas, mediante la reacción de los ácidos benzoicos de la fórmula III $\beta$  con reactivos de halogenación tales como el cloruro de tionilo, el bromuro de tionilo, el fosgeno, el difosgeno, el trifosgeno, el cloruro de oxalilo, el bromuro de oxalilo.

## ES 2 318 868 T3

Los ácidos benzoicos de la fórmula III $\beta$  pueden prepararse de forma conocida mediante hidrólisis ácida o básica a partir de los ésteres correspondientes de la fórmula III $\gamma$  (L<sup>3</sup> = alcoxi con 1 hasta 6 átomos de carbono).

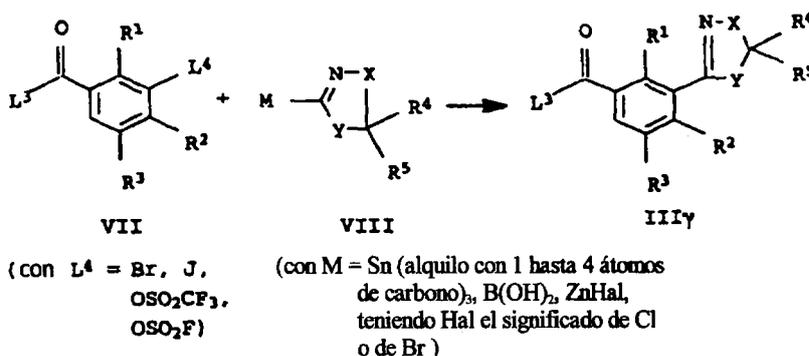


15 Así mismo, los ácidos benzoicos de la fórmula III $\beta$  pueden obtenerse mediante reacción de los correspondientes compuestos de la fórmula V, sustituidos por bromo o por yodo, en presencia de un catalizador de metal de transición de paladio, de níquel, de cobalto o de rodio y de una base con monóxido de carbono y agua, a presión elevada.



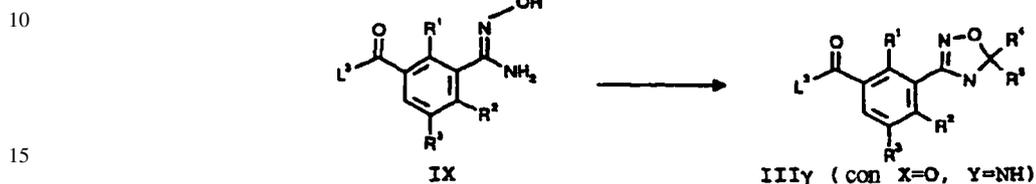
40 Por otra parte, es posible transformar los compuestos de la fórmula V en los nitrilos correspondientes de la fórmula VI mediante reacción de Rosenmund-von Braun (véase la publicación, por ejemplo Org. Synth. tomo III, 212 (1955)) y llevar a cabo la transformación de los mismos en los compuestos de la fórmula III $\beta$  por medio de una saponificación subsiguiente.

45 Los ésteres de la fórmula III $\gamma$  pueden ser obtenidos mediante la reacción de compuestos arilhalogenados o de arilsulfonatos de la fórmula VII, en la que L<sup>4</sup> significa un grupo disociable tal como el bromo, el yodo, el triflato, el flúorsulfoniloxi, etc. con estannatos de heterociclilo (copulaciones de Stille), con compuestos heterociclilo-boro (copulaciones de Suzuki) o compuestos heterociclilo-cinc (reacción de Negishi) VIII, significando M, de manera correspondiente, Sn(alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono)<sub>3</sub>, B(OH)<sub>2</sub>, ZnHal (con Hal = cloro, bromo), etc., de forma y manera en sí conocidas (véase por ejemplo la publicación Tetrahedron Lett. 27, 5269 (1986) en presencia de un catalizador de metal de transición de paladio o de níquel y, en caso dado, en presencia de una base.

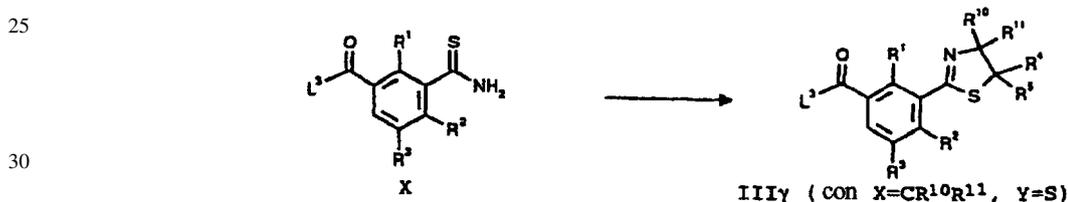


Así mismo, es posible obtener los ésteres de la fórmula IIIγ mediante la incorporación del heterociclo enlazado en la posición 3.

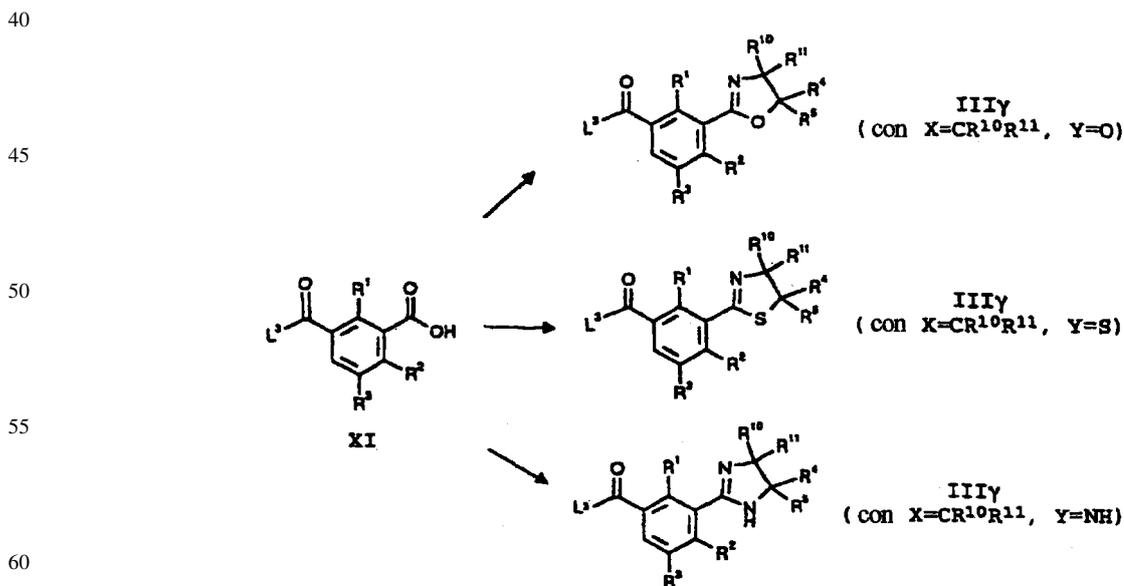
De manera ejemplificativa, pueden prepararse derivados de 1,2,4-oxadiazolin-3-ilo (IIIγ con X = O, Y = NH) a partir de amidoximas de la fórmula IX, mediante condensación con aldehídos o con cetonas (véase, por ejemplo, la publicación Arch. Phar-326, 383-389 (1993)).



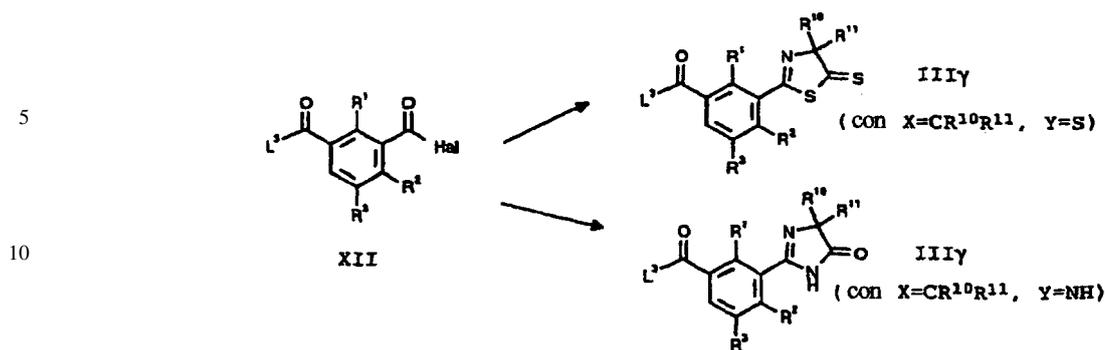
20 Las tioamidas de la fórmula X son productos de partida adecuados para los derivados de 2-tiazolinilo I (con X = CR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, Y = S) (véase, por ejemplo, la publicación Tetrahedron 42, 1449-1460 (1986)).



35 A partir de los ácidos carboxílicos de la fórmula XI puede accederse a los derivados de 2-oxazolinilo, de 2-tiazolinilo y de 2-imidazolinilo (IIIγ con X = CR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, Y = O, o bien Y = S, o bien Y = NH) (véase, por ejemplo, la publicación Tetrahedron Let. 22, 4471-4474 (1981)).

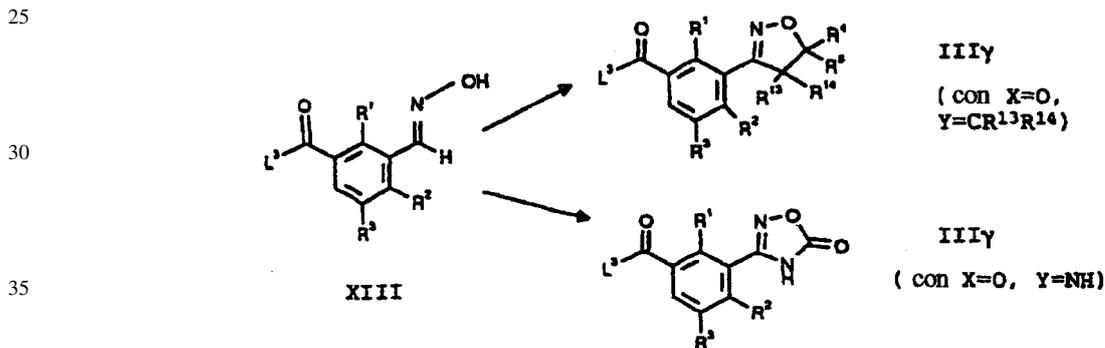


De conformidad con los procedimientos, que son conocidos por la literatura, pueden prepararse a partir de los halogenuros de ácidos carboxílicos de la fórmula XII, en la que Hal significa halógeno, especialmente a partir de los cloruros de los ácidos carboxílicos, derivados de 1,3-tiazol-5(4H)-tion-2-ilo (véase, por ejemplo, la publicación Helv. Chim. Acta, 69, 374-388 (1986)) y los derivados de S-oxo-2-imidazolin-2-ilo (véase, por ejemplo, la publicación Heterocycles 29, 1185-1189 (1989)) (III con X = CR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, Y = S o bien Y = NH).



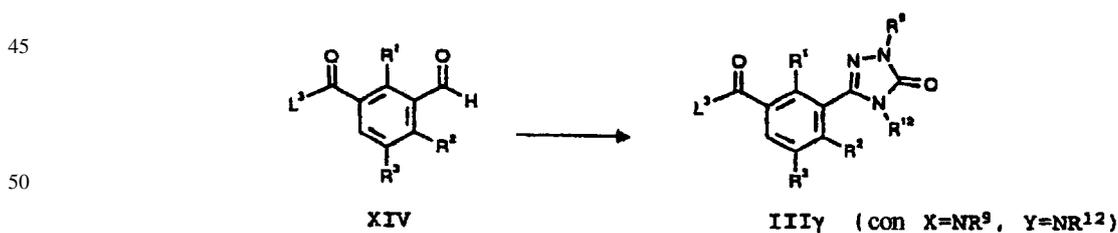
15  
20

La transformación de las oximas de la fórmula XIII en los derivados de 4,5-dihidro-isoxazol-3-ilo (con IIIγ con X = O, Y = CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>) puede llevarse a cabo de manera en sí conocida a través de los productos intermedios correspondientes a los cloruros de los ácidos hidroxámicos XIV. A partir de éstos últimos se generan, *in situ*, los óxidos de nitrilo, que reaccionan con alquenos para dar los productos deseados (véase, por ejemplo, la publicación Chem. Ber. 106, 3258-3274 (1973)). Las cicloadiciones 1,3-dipolares del isocianato de clorosulfonilo sobre óxidos de nitrilo proporcionan derivados de 1,2,4-oxadiazolin-5-on-3-ilo (IIIγ con X = O, Y = NH) (véase, por ejemplo, la publicación Heterocycles 27, 683-685 (1988)).



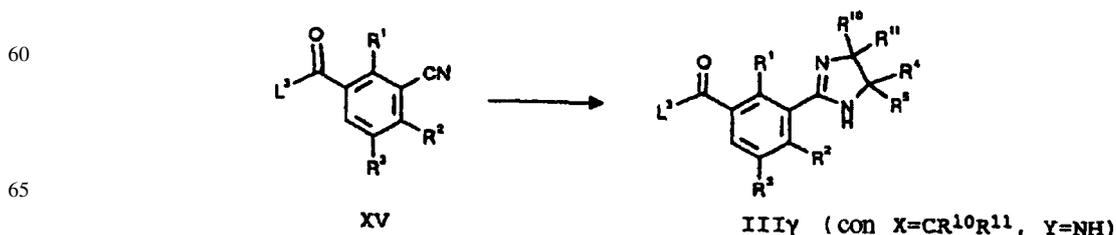
40

Los aldehídos de la fórmula XIV pueden ser transformados, a través de los productos intermedios correspondientes a las semicarbazonas, en los derivados de 2,4-dihidro-1,2,4-triazol-3-on-5-ilo (IIIγ con X = NR<sup>9</sup>, X = NR<sup>12</sup>) (véase, por ejemplo, la publicación J. Heterocyclic Chem., 23, 881- 883 (1986)).

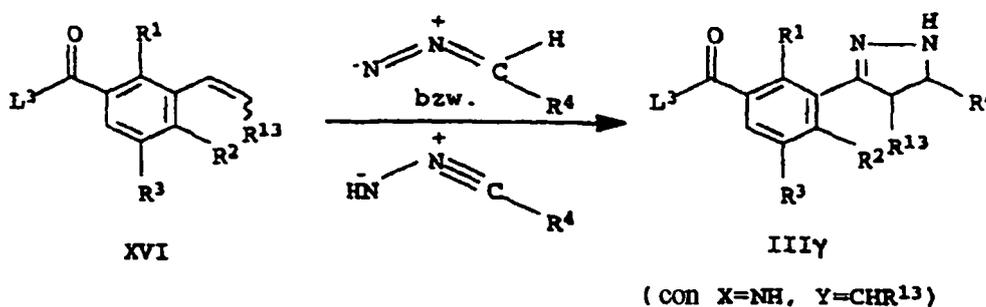


55

Los derivados de 2-imidazolinilo (IIIγ con X = CR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, Y = NH) pueden ser preparados así mismo a partir de los benzonitrilos de la fórmula XV según métodos conocidos (véase, por ejemplo, la publicación J. Org. Chem. 52, 1017-1021 (1987)).



Los derivados de 3-pirazolínilo (IIIγ con X = NH, Y = CHR<sup>13</sup>) pueden ser preparados mediante la cicloadición 1,3-dipolar de diazoalcanos o bien de nitriliminas con arilalquenos de la fórmula XVI.



20 Los compuestos sustituidos por bromo o sustituidos por yodo de la fórmula V, que son empleados como compuestos de partida, pueden ser obtenidos a partir de las anilinas correspondientes en analogía con los métodos conocidos por la literatura, por ejemplo mediante la reacción de Sandmeyer, que, por su parte, son sintetizados mediante reducción de los nitrocompuestos adecuados. Los compuestos sustituidos por bromo de la fórmula V pueden ser obtenidos, así mismo, mediante bromación directa de eductos adecuados (véase la publicación Monatsh. Chem. 99, 815-822 (1968)).

25 Los nitrilos de la fórmula VI pueden ser obtenidos como se ha descrito precedentemente. Así mismo, es posible obtener estos nitrilos a partir de las anilinas correspondientes mediante la reacción de Sandmeyer.

30 Los compuestos de partida de la fórmula VII son conocidos (véase, por ejemplo, la publicación Coll. Czech. Chem. Commun. 40, 3009-3019 (1975)) o pueden prepararse fácilmente mediante combinación adecuada de las síntesis conocidas.

35 A título de ejemplo, los sulfonatos VII (L<sup>4</sup> = OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OSO<sub>2</sub>F) pueden ser obtenidos a partir de los fenoles correspondientes, que, a su vez, son conocidos (véase, por ejemplo, la publicación EP-A 195 247) o que pueden prepararse según los métodos conocidos (véase, por ejemplo, la publicación Synthesis 1993, 735-762).

Los compuestos halogenados VII (L<sup>4</sup> = Cl, Br o I) pueden ser obtenidos, por ejemplo, mediante la reacción de Sandmeyer a partir de las correspondientes anilinas de la fórmula XIX.

40 Las amidoximas de la fórmula IX, las tioamidas de la fórmula X y los ácidos carboxílicos de la fórmula XI pueden ser obtenidos, de forma y manera conocidas, a partir de los nitrilos de la fórmula XV.

45 Por otra parte, es posible preparar los ácidos carboxílicos de la fórmula XI a partir de los aldehídos de la fórmula XIV según procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, la publicación J. March, Advanced Organic Chemistry, 3ª edición, página 629 y siguientes, Wiley-Interscience Publication (1985)).

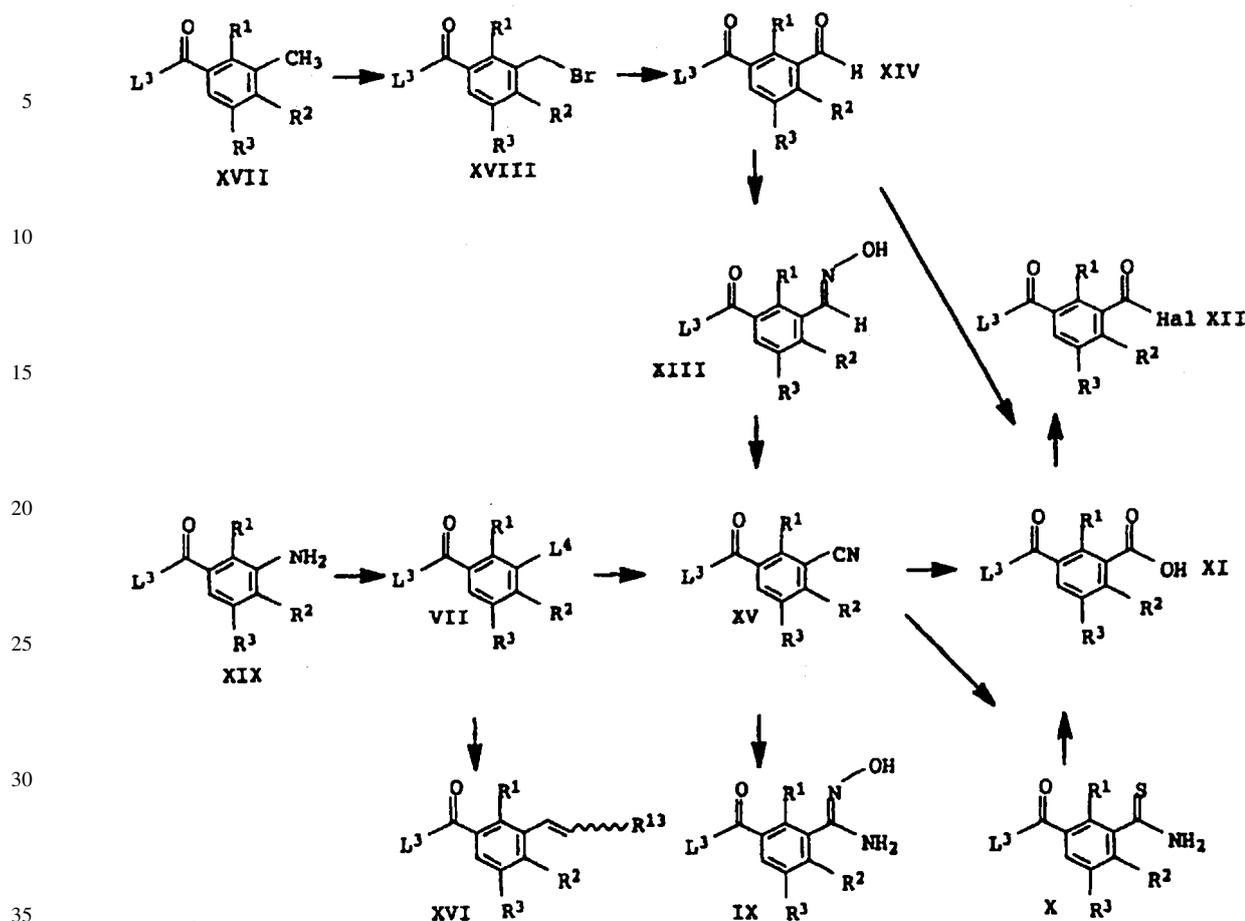
Los halogenuros de los ácidos carboxílicos de la fórmula XII pueden ser obtenidos en analogía con los procedimientos usuales, a partir de los correspondientes ácidos carboxílicos de la fórmula XI.

50 Las oximas de la fórmula XIII se obtienen, de manera ventajosa, haciéndose reaccionar, en forma en sí conocida, los aldehídos de la fórmula XIV con hidroxilamina (véase, por ejemplo, la publicación de J. March, Advanced Organic Chemistry, 3ª edición, páginas 805-806, Wiley-Interscience Publication (1985)).

55 Los aldehídos de la fórmula XIV son conocidos o pueden ser obtenidos en analogía con los procedimientos conocidos. De este modo, pueden ser obtenidos a partir de los metilcompuestos de la fórmula XVII mediante bromación, por ejemplo con N-bromosuccinimida o con 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína, y subsiguiente oxidación (véase la publicación Synth. Commun. 22, 1967 - 1971 (1992)).

60 La transformación de las oximas de la fórmula XIII en nitrilos de la fórmula XV puede llevarse a cabo, así mismo, según procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, la publicación de J. March, Advanced Organic Chemistry, 3ª edición, páginas 931-932, Wiley-Interscience Publication (1985)).

65 A partir de los compuestos halogenados o de los sulfonatos de la fórmula VII (L<sup>4</sup> = Br, Cl, OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OSO<sub>2</sub>F) pueden obtenerse los arilalquenos de la fórmula XVI entre otras vías, mediante la reacción de Heck con olefinas en presencia de un catalizador de paladio (véase, por ejemplo, la publicación de Heck, Palladium Reagents in Organic Synthesis, Academic Press, Londres 1985; Synthesis 1993, 735 - 762).



### Ejemplos de obtención

4-[2-Cloro-3-(4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-5-hidroxi-1-metil-1H-pirazol (no corresponde a la invención)

Se añadieron, gota a gota, a una solución de 12,74 g (0,13 moles) de 5-hidroxi-1-metil-pirazol y 300 ml de dioxano anhidro, bajo atmósfera de gas protector, a la temperatura ambiente, simultáneamente 43,60 g (0,13 moles) de cloruro de 2-cloro-3-(4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoilo en 375 ml de dioxano anhidro y 13,56 g (0,134 moles) de trietilamina en 375 ml de dioxano anhidro. Al cabo de 2 horas de agitación a la temperatura ambiente se separó por filtración la mezcla de la reacción a través de gel de sílice y se lavó ulteriormente con dioxano. El eluato se concentró por evaporación en vacío hasta 500 ml aproximadamente y se combinó con 17,94 g (0,13 moles) de carbonato de potasio seco, finamente pulverizado. Al cabo de 6 horas de calentamiento bajo reflujo se eliminó el disolvente por destilación en vacío y el residuo se recogió en 700 ml de agua aproximadamente. Las partes insolubles se separaron por filtración y el valor del pH del filtrado se ajustó a pH = 2 - 3 mediante lenta adición de ácido clorhídrico al 10%. El precipitado formado se separó mediante filtración por succión. Se obtuvieron 46,16 g (92% de la teoría) del 4-[2-cloro-3-(4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-5-hidroxi-1-metil-1H-pirazol.

(Punto de fusión > 250°C).

En la tabla 3 se han indicado además otros derivados de benzoilo substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula I, que se obtuvieron de manera análoga o que pueden ser obtenidos de manera análoga (cuando los productos finales no pueden ser precipitados mediante acidificación con ácido clorhídrico al 10%, éstos fueron extraídos con acetato de etilo o con diclorometano; a continuación, se secó la fase orgánica y se concentró por evaporación en vacío):

TABLA 3

5

I

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Y	R <sup>16</sup>	Z	R <sup>18</sup>	Datos físicos Punto de fusión [°C]; <sup>1</sup> H- RMN [δ en ppm]
3.86	CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	O	H	H	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	205-210
3.90	CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	O	H	H	CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	174-180
3.111	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	O	H	H	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	Aceite
3.112	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	O	H	H	CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	Aceite

A continuación, se han indicado las síntesis de algunos productos de partida:

*Cloruro de 2-cloro-3-(4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoilo (no corresponde a la invención)*

Etapa a)

*2-Cloro-3-metil-4-metiltio-acetofenona*

Se añadió, gota a gota, a una suspensión de 286 g (2,14 moles) de tricloruro de aluminio en 420 ml de 1,2-dicloroetano, a 15-20°C, una solución de 157 g (2 moles) de cloruro de acetilo en 420 moles de 1,2-dicloroetano. A continuación, se añadió, gota a gota, una solución de 346 g (2 moles) de 2-cloro-6-metiltio-tolueno en 1 litro de 1,2-dicloroetano. Al cabo de 12 horas de agitación se vertió la mezcla de la reacción en una mezcla constituida por 3 litros de hielo y por 1 litro de HCl concentrado. Se extrajo con cloruro de metileno, la fase orgánica se lavó con agua, se secó con sulfato de sodio y se concentró por evaporación. El residuo se destiló en vacío. Se obtuvieron 256 g (60% de la teoría) de la 2-cloro-3-metil-4-metil-tio-acetofenona.

(Punto de fusión: 46°C).

Etapa b)

*2-Cloro-3-metil-4-metilsulfonil-acetofenona*

Se disolvieron 163,0 g (0,76 moles) de 2-cloro-3-metil-4-metiltio-acetofenona en 1,5 litros de ácido acético glacial, se combinaron con 18,6 g de wolframato de sodio y se añadieron, gota a gota, bajo refrigeración, 173,3 g de solución de peróxido de hidrógeno al 30%. Se siguió agitando durante 2 días y, a continuación, se diluyó con agua. El producto sólido precipitado se separó mediante filtración por succión, se lavó con agua y se secó. Se obtuvieron 164,0 g (88% de la teoría) de la 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-acetofenona.

(Punto de fusión: 110-111°C).

## ES 2 318 868 T3

Etapa c)

### *Ácido 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-benzoico*

5 Se disolvieron 82 g (0,33 moles) de la 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-acetofenona en 700 ml de dioxano y se combinaron, a la temperatura ambiente, con 1 litro de una solución de hipoclorito de sodio al 12,5%. A continuación, se continuó agitando durante 1 hora a 80°C. Tras la refrigeración se formaron dos fases, de las cuales se diluyó con agua la inferior y se acidificó débilmente. El producto sólido precipitado se separó mediante filtración por succión, se lavó ulteriormente con agua y se secó. Se obtuvieron 60 g (73% de la teoría) del ácido 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-benzoico.

(Punto de fusión: 230-231°C).

15 Etapa d)

### *Éster de metilo del ácido 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-benzoico*

20 Se disolvieron 100 g (0,4 moles) del ácido 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-benzoico en 1 litro de metanol y se gasificaron con cloruro de hidrógeno durante 5 horas a la temperatura de reciclaje. A continuación, se concentró por evaporación. Se obtuvieron 88,5 g (84% de la teoría) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-benzoico.

25 (Punto de fusión: 107-108°C).

Etapa e)

### *Éster de metilo del ácido 3-bromometil-2-cloro-4-metilsulfonil-benzoico*

30 Se disolvieron 82 g (0,31 moles) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-metil-4-metilsulfonil-benzoico en 2 litros de tetraclorometano y se combinaron, bajo exposición a la luz, en porciones, con 56 g (0,31 moles) de N-bromosuccinimida. La mezcla de la reacción se filtró, el filtrado se concentró por evaporación y el residuo se recogió en 200 ml de metil-terc.-butiléter. La solución se combinó con éter de petróleo, el producto sólido precipitado se separó mediante filtración por succión y se secó. Se obtuvieron 74,5 g (70% de la teoría) del éster de metilo del ácido 3-bromometil-2-cloro-4-metilsulfonil-benzoico.

40 (Punto de fusión: 74-75°C).

Etapa f)

### *Éster de metilo del ácido 2-cloro-3-formil-4-metilsulfonil-benzoico*

45 Se combinó una solución de 41,0 g (0,12 moles) del éster de metilo del ácido 3-bromometil-2-cloro-4-metilsulfonil-benzoico, en 250 ml de acetonitrilo, con 42,1 g (0,36 moles) de N-metilmorfolina-N-óxido. La carga se agitó a la temperatura ambiente durante 12 horas, a continuación, se concentró por evaporación y el residuo se recogió en éster de etilo del ácido acético. La solución se extrajo con agua, se secó con sulfato de sodio y se concentró por evaporación. Se obtuvieron 31,2 g (94% de la teoría) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-formil-4-metilsulfonil-benzoico.

(Punto de fusión: 98-105°C).

55 Etapa g)

### *Ácido 2-cloro-3-hidroxiiminometil-4-metilsulfonil-benzoico*

60 Se recogieron 15,00 g (54 mmoles) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-formil-4-metilsulfonil-benzoico y 4,20 g (60 mmoles) de hidrocloreto de hidroxilamina en 300 ml de metanol y se añadió, gota a gota, una solución de 3,18 g (30 mmoles) de carbonato de sodio en 80 ml de agua. Al cabo de 12 horas de agitación a la temperatura ambiente se eliminó, por destilación, el metanol, el residuo se diluyó con agua y se extrajo con dietiléter. Tras secado de la fase orgánica se eliminó el disolvente. Se obtuvieron 14,40 g (91% de la teoría) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-hidroxiiminometil-4-metilsulfonil-benzoico.

65 (Punto de fusión: 126-128°C).

## ES 2 318 868 T3

Etapa h)

### *Éster de metilo del ácido 2-cloro-3-(4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico*

5 Se hizo pasar a través de una solución de 158,0 g (0,54 moles) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-hidroxiiminometil-4-metilsulfonil-benzoico y 1 litro de diclorometano, a 15-20°C, etileno durante 30 minutos. Tras adición de 1,6 g de acetato de sodio se añadieron, gota a gota, 454 ml de solución de hidroclorito de sodio a 10°C, haciéndose pasar al mismo tiempo etileno. A continuación, se hizo pasar etileno, a 10°C, durante otros 15 minutos. Al cabo de 13 horas de agitación se separaron las fases, la fase orgánica se lavó con agua, se secó y se concentró por evaporación. Se obtuvieron 156,5 g (90% de la teoría) del éster de metilo del ácido 2-cloro-(4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico.

(<sup>1</sup>H-RMN (δ en ppm): 3,24 (s); 3,42 (t); 3,99 (s); 4,60 (t) 7,96 (d); 8,10 (d)).

15

Etapa i)

### *Ácido 2-cloro-3-(4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico*

20 Se añadió, gota a gota, a una mezcla de 170,0 g (0,54 moles) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-(4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico y 1 litro de metanol, a 40-45°C, lentamente, una solución de 32,8 g hidróxido de sodio, disueltos en 330 ml de metanol. La suspensión se agitó durante 5 horas a 50°C. Tras eliminación por destilación del disolvente se recogió el residuo en 1,5 litros de agua y la fase acuosa se extrajo tres veces con éster de etilo del ácido acético. La fase acuosa se acidificó con ácido clorhídrico y se extrajo tres veces con éster de etilo del ácido acético. Las fases orgánicas reunidas se lavaron hasta neutralidad a continuación, con agua, se secaron y se concentraron por evaporación. Se obtuvieron 148,8 g (91% de la teoría) del ácido 2-cloro-3-(4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico.

25

30

(<sup>1</sup>H-RMN (δ en ppm): 3,26 (s); 3,45 (t); 4,63 (t); 8,15 (s); 8,53 (s, br)).

Etapa j)

35

### *Cloruro de 2-cloro-3-(4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoilo*

Se añadieron, gota a gota, a una solución de 139,0 g del ácido 2-cloro-3-(4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico, 1 ml de dimetilformamida y 1 litro de tolueno anhidro, a 50°C, 74,8 g (0,63 moles) de cloruro de tionilo en 50 ml de tolueno anhidro. Al cabo de 6 horas de calentamiento a 110°C, el disolvente se eliminó por destilación. Se obtuvo el cloruro de 2-cloro-3-(4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoilo en rendimiento cuantitativo.

40

(<sup>1</sup>H-RMN (δ en ppm): 3,25 (s); 3,46 (t); 4,62 (t); 8,21 (dd)).

45

*Cloruro de 2-cloro-3-(5-metil-4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoilo (no corresponde a la invención)*

Etapa a)

50

### *Éster de metilo del ácido 2-cloro-3-(5-metil-4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico*

Se hizo pasar propeno, durante 30 minutos, a través de una solución de 15,0 g (52 mmoles) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-hidroxiiminometil-4-metilsulfonil-benzoico y 200 ml de diclorometano, a la temperatura ambiente. Tras adición de 1,6 g de acetato de sodio, se añadieron, gota a gota, 42,8 ml de solución de hidroclorito de sodio a la temperatura ambiente haciéndose pasar propeno de manera simultánea. A continuación, se hizo pasar propeno durante otros 15 minutos a la temperatura ambiente. Al cabo de 3 horas de calentamiento, bajo reflujo, se agitó durante 12 horas a la temperatura ambiente, nuevamente se hizo pasar propeno durante 5 horas bajo reflujo y de nuevo se agitó durante 12 horas a la temperatura ambiente. Tras separación de las fases, se lavó con agua la fase orgánica, se secó y se concentró por evaporación. Se obtuvieron 15,5 g (89% de la teoría) del éster de metilo del ácido 2-cloro-(5-metil-4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico.

55

60

(Punto de fusión: 130-135°C).

65

## ES 2 318 868 T3

Etapa b)

*Ácido 2-cloro-3-(5-metil-4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico*

5 Se añadieron lentamente, gota a gota, a una mezcla de 15,00 g (45 mmoles) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-(5-metil-4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico y 200 ml de metanol, una solución de 3,52 g (88 mmoles) de hidróxido de sodio disueltos en 100 ml de metanol. La suspensión se agitó durante 48 horas a la temperatura ambiente. Tras eliminación por destilación del disolvente se recogió el residuo en agua y se lavó la fase acuosa tres veces con éster de etilo del ácido acético. La fase acuosa se acidificó con ácido clorhídrico y se extrajo tres veces con éster de etilo del ácido acético. Las fases orgánicas reunidas se lavaron hasta neutralidad a continuación, con agua, se secaron y se concentraron por evaporación. Se obtuvieron 13,20 g (92% de la teoría) del ácido 2-cloro-3-(5-metil-4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico.

15 (Punto de fusión: 173-178°C).

Etapa c)

20 *Cloruro de 2-cloro-3-(5-metil-4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoilo*

25 Se añadieron, gota a gota, a una solución de 13,0 g (41 mmoles) del ácido 2-cloro-3-(5-metil-4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonilbenzoico, 1 ml de dimetilformamida y 250 ml de tolueno anhidro, a temperatura ambiente, 5,7 g (51 mmoles) de cloruro de tionilo. A continuación, se calentó bajo reflujo hasta la conversión completa. Tras refrigeración se eliminó el disolvente por destilación. Se obtuvieron 14,2 g del cloruro de 2-cloro-3-(5-metil-4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilbenzoilo en rendimiento cuantitativo.

30 *Cloruro de 2-cloro-3-(1'-cloro-2',2'-dimetiletilaminocarbonil)-4-metilsulfonil-benzoilo (no corresponde a la invención)*

Etapa a)

*Éster de metilo del ácido 2-cloro-3-hidroxicarbonil-4-metilsulfonil-benzoico*

35 Se añadieron a una solución de 115,3 g (0,42 moles) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-formil-4-metilsulfonil-benzoico y 2.000 ml de acetonitrilo, a 5°C, sucesivamente 13,8 g (0,11 moles) de monohidrato de hidrógenofosfato de sodio en 170 ml de agua, 49,3 g (0,43 moles) de solución de peróxido de hidrógeno al 30% y 66,2 g (0,59 moles) de solución acuosa de cloruro de sodio al 80%. La solución de la reacción se agitó a continuación, durante 1 hora a 40 5°C y durante 12 horas a la temperatura ambiente. A continuación, se ajustó a pH = 1 con ácido clorhídrico al 10% y se añadieron 1.500 ml de solución acuosa de hidrógenosulfito de sodio al 40%. Al cabo de 1 hora de agitación a la temperatura ambiente se extrajo la fase acuosa tres veces con éster de etilo del ácido acético. Las fases orgánicas reunidas se lavaron con solución de hidrógenosulfito de sodio y se secaron. Tras eliminación por destilación del disolvente se obtuvieron 102,0 g del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-hidroxicarbonil-4-metilsulfonil-benzoico.

45 (<sup>1</sup>H-RMN ( $\delta$  en ppm): 3,34 (s); 3,93 (s); 8,08 (s); 14,50 (s, br.)).

Etapa b)

50 *Éster de metilo del ácido 2-cloro-3-clorocarbonil-4-metilsulfonil-benzoico*

55 Se añadieron a una solución de 6,0 g (0,021 moles) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-hidroxi-carbonil-4-metilsulfonil-benzoico y 50 ml de tolueno anhidro, 2 gotas de dimetilformamida y 11,9 g (0,1 moles) de cloruro de tionilo. La solución se calentó durante 4 horas a reflujo. Tras eliminación del disolvente en vacío se obtuvieron 6,2 g del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-clorocarbonil-4-metilsulfonil-benzoico.

(<sup>1</sup>H-RMN ( $\delta$  en ppm): 3,21 (s); 4,02 (s); 8,02 (d); 8,07 (d)).

60 Etapa c)

*Éster de metilo del ácido 2-cloro-3-(1'-hidroxi-2',2'-dimetiletilaminocarbonil)-4-metilsulfonil-benzoico*

65 Se añadió, gota a gota, a una solución de 4,54 g (50 mmoles) de 2,2-dimetiletanolamina en 40 ml diclorometano, a 0-5°C, una solución de 7,80 g (25 mmoles) de éster de metilo del ácido 2-cloro-3-clorocarbonil-4-metilsulfonil-benzoico. Al cabo de 6 horas de agitación a la temperatura ambiente se extrajo la solución de la reacción tres veces

## ES 2 318 868 T3

con agua, se secó y se concentró por evaporación. Se obtuvieron 8,20 g (80% de la teoría) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-(1'-hidroxi-2',2'-dimetiletilaminocarbonil)-4-metilsulfonil-benzoico.

(Punto de fusión: 70-72°C).

Etapa d)

*Éster de metilo del ácido 2-cloro-3-(1'-cloro-2',2'-dimetiletilaminocarbonil)-4-metilsulfonil-benzoico*

Se agitó durante 6 horas, a la temperatura ambiente, una mezcla formada por 6,9 g (20 mmoles) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-(1'-hidroxi-2',2'-dimetiletilaminocarbonil)-4-metilsulfonil-benzoico y 5 ml de cloruro de tionilo. La solución se diluyó con 50 ml de diclorometano y a continuación, se concentró por evaporación. El residuo se disolvió en 20 ml de diclorometano. Mediante adición de ciclohexano se formó un precipitado cristalino, que se separó por filtración y se secó. Se obtuvieron 6,4 g (88% de la teoría) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-(1'-cloro-2',2'-dimetiletilaminocarbonil)-4-metilsulfonil-benzoico.

Etapa e)

*Ácido 2-cloro-3-(4',4'-dimetil-4',5'-dihidrooxazol-2-il)-4-metilsulfonil-benzoico*

Se agitó una solución de 5,82 g (15 mmoles) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-(1'-cloro-2',2'-dimetiletilaminocarbonil)-4-metilsulfonil-benzoico y 0,81 g (20 mmoles) de hidróxido de sodio en 80 ml de metanol durante 8 horas a la temperatura ambiente. Tras eliminación por destilación del disolvente se recogió el residuo en agua y se lavó tres veces con éster de etilo del ácido acético. La fase acuosa se acidificó con ácido clorhídrico y se extrajo tres veces con el éster de etilo del ácido acético. Tras el secado de la fase orgánica se eliminó el disolvente en vacío. Se obtuvieron 3,10 g (56% de la teoría) del ácido 2-cloro-3-(4',4'-dimetil-4',5'-dihidrooxazol-2-il)-4-metilsulfonil-benzoico.

(<sup>1</sup>H-RMN ( $\delta$  en ppm): 1,34 (s); 3,40 (s); 4,13 (s); 8,07 (s); 13,95 (s, br)).

Etapa f)

*Cloruro de 2-cloro-3-(1'-cloro-2',2'-dimetiletilaminocarbonil)-4-metilsulfonil-benzoilo*

Se calentó a reflujo durante 3 horas una solución de 3,00 g (9 mmoles) del ácido 2-cloro-3-(4',4'-dimetil-4',5'-dihidrooxazol-2-il)-4-metilsulfonil-benzoico, 1,43 g de cloruro de tionilo y 1 gota de dimetilformamida en 80 ml de tolueno anhidro. Tras la refrigeración se eliminó el disolvente por destilación en vacío. Se obtuvieron 3,43 g (86% de la teoría) del cloruro de 2-cloro-3-(1'-cloro-2',2'-dimetiletilaminocarbonil)-4-metilsulfonil-benzoilo.

*Éster de metilo del ácido 2-cloro-3-(1,3,4-oxatiazolin-2-on-5-il)-4-metilsulfonil-benzoico (no corresponde a la invención)*

Etapa a)

*Éster de metilo del ácido 3-aminocarbonil-2-cloro-4-metilsulfonil-benzoico*

Se hizo pasar amoníaco durante 2 horas a través de una solución de 15,0 g (48 mmoles) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-clorocarbonil-4-metilsulfonil-benzoico y 300 ml de dioxano anhidro. El precipitado formado se separó mediante filtración por succión y el filtrado se concentró por evaporación. Se obtuvieron 15,2 g del éster de metilo del ácido 3-aminocarbonil-2-cloro-4-metilsulfonil-benzoico en rendimiento cuantitativo.

Etapa b)

*Éster de metilo del ácido 2-cloro-3-(1,3,4-oxatiazolin-2-on-5-il)-4-metilsulfonil-benzoico*

Se añadieron, gota a gota, a una solución 4,37 g (15 mmoles) del éster de metilo del ácido 3-aminocarbonil-2-cloro-4-metilsulfonil-benzoico, en 150 ml de tolueno anhidro, 9,80 g (75 mmoles) de cloruro de clorocarbonilsulfenilo. Al cabo de 48 horas de agitación bajo reflujo se elimina el disolvente en vacío y el residuo se cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: éster de etilo del ácido acético/ciclohexano = 1/1). Se obtuvieron 3,70 g (70% de la teoría) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-(1,3,4-oxatiazolin-2-on-5-il)-4-metilsulfonil-benzoico.

## ES 2 318 868 T3

*Éster de metilo del ácido 2-cloro-4-metilsulfonil-3-(4,5-dihidrooxazol-2-il)-benzoico (no corresponden a la invención)*

Se añadieron, gota a gota, a 26,6 g (0,13 moles) de hidrobromuro de 1-amino-2-bromoetano en 500 ml de tolueno, a la temperatura ambiente, 41,8 g (0,41 moles) de trietilamina y, a continuación, 31,1 g (0,10 moles) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-clorocarbonil-4-metilsulfonilbenzoico en 150 ml de tolueno. Tras calentamiento durante 5 horas bajo reflujo y agitación durante 12 horas a la temperatura ambiente, se añadieron de nuevo 5,0 g (0,02 moles) de hidrobromuro de 1-amino-2-bromoetano y se calentó durante 7,5 horas bajo reflujo. Tras refrigeración, se diluyó la mezcla de la reacción con éster de etilo del ácido acético, se lavó con agua, se secó y se concentró por evaporación. El residuo se recrystalizó, a continuación, en metil-terc.-butiléter/éster de etilo del ácido acético. Se obtuvieron 14,5 g (46% de la teoría) del éster de metilo del ácido 2-cloro-4-metilsulfonil-3-(4,5-dihidrooxazol-2-il)-benzoico.

*Ácido 2-cloro-3-(5-metoxi-5-metil-4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico (no corresponde a la invención)*

15 Etapa a)

*Éster de metilo del ácido 2-cloro-3-(5-metoxi-5-metil-4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico*

Se añadieron a 10,0 g (34 mmoles) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-(hidroxiiminometil)-4-metilsulfonilbenzoico en 200 ml de cloruro de metileno, sucesivamente, 7,3 g (102 mmoles) de 2-metoxi-1-propeno, 28 ml de solución de hipoclorito de sodio (al 12,5%) y una punta de espátula de acetato de sodio. El disolvente se eliminó al cabo de 12 horas de agitación a la temperatura ambiente, el residuo se recogió en éster de etilo del ácido acético, se lavó con agua, se secó y se concentró por evaporación. El residuo se cromatografió sobre gel de sílice (eluyente: ciclohexano : éster de etilo del ácido acético = 3 : 2). Se obtuvieron 5,8 g (47% de la teoría) del éster de etilo del ácido 2-cloro-3-(5-metoxi-5-metil-4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico.

(Punto de fusión: 100-105°C).

30 Etapa b)

*Ácido 2-cloro-3-(5-metoxi-5-metil-4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico*

Se añadieron, gota a gota, a 5,0 g (37,5 mmoles) de yoduro de litio en 200 ml de piridina, a la temperatura de reflujo, 5,5 g (15,0 mmoles) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-(5-metoxi-5-metil-4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico en 100 ml de piridina. Al cabo de 4 horas de agitación a esta temperatura se descargó, el disolvente se eliminó por destilación, el residuo se recogió en tolueno y nuevamente se concentró por evaporación. A continuación, se combinó con agua, se lavó con cloruro de metileno y se ajustó a un valor del pH de 1 con ácido clorhídrico. Tras extracción de la fase acuosa con cloruro de metileno, se secó la fase orgánica resultante y se concentró por evaporación. Se obtuvieron 4,7 g (90% de la teoría) del ácido 2-cloro-(5-metoxi-5-metil-4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoico.

(Punto de fusión: 40-45°C).

45

*Éster de metilo del ácido 2-cloro-3-(2-metil-2H-1,3,4-dioxazol-5-il)-4-metilsulfonil-benzoico (no corresponde a la invención)*

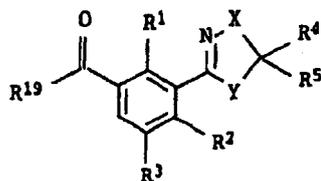
Se añadieron, gota a gota, a 8,0 g (27,4 mmoles) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-(hidroxiiminometil)-4-metilsulfonil-benzoico en 150 ml de cloruro de metileno, 16,0 g (27,4 mmoles) de una solución de hipoclorito de sodio al 12,5% y se añadió una punta de espátula de acetato de sodio. Al cabo de 1 hora, se añadieron 34,4 g (0,74 moles) de acetaldehído en porciones, en el transcurso de 36 horas, y se calentó lentamente hasta 55°C inclusive. A continuación, se agitó durante 48 horas a la temperatura ambiente, se lavó con agua, se secó y se concentró por evaporación. El residuo se recogió a continuación, en cloruro de metileno, se añadieron 10,0 g (0,23 moles) de acetaldehído y una punta de espátula de acetato de sodio y se agitó bajo reflujo durante 8 horas. Al cabo de 72 horas se añadieron de nuevo 10,0 g (0,23 moles) de acetaldehído y se agitó a la temperatura ambiente. A continuación, se lavó con agua, se secó y se concentró por evaporación. El residuo se eluyó sobre gel de sílice (eluyente: isopropanol : ciclohexano = 1 : 9). Se obtuvieron 5,0 g (55% de la teoría) del éster de metilo del ácido 2-cloro-3-(2-metil-2H-1,3,4-dioxazol-5-il)-4-metilsulfonil-benzoico.

En la tabla 4 siguiente se han indicado otros derivados del ácido benzoico de la fórmula III, que se obtuvieron de manera análoga o que pueden ser obtenidos de manera análoga.

65

TABLA 4

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Y	R <sup>19</sup>	Datos físicos Punto de fusión [°C]; <sup>1</sup> H-RMN [δ en ppm]
4.85	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	O	H	H	CH <sub>2</sub>	OH	3,25 (s); 3,35 (s); 3,44 (t); 8,05 (d); 8,45 (d).



III

Los derivados de benzoilo substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula I/Ib23 y sus sales, que puedan ser empleadas en agricultura, son adecuados - tanto en forma de mezcla de isómeros así como, también, en forma de los isómeros puros - como herbicidas. Los agentes herbicidas, que contienen los compuestos de la fórmula I/Ib23, combaten muy bien el crecimiento de las plantas sobre superficies no cultivadas, de manera especial en el caso de elevadas cantidades de aplicación. En cultivos tales como trigo, arroz, maíz, soja y algodón actúan contra las malas hierbas y contra las hierbas dañinas sin que las plantas de cultivo sean dañadas de una manera digna de consideración. Este efecto se presenta, ante todo, en el caso de bajas cantidades de aplicación.

En función del correspondiente método de aplicación, los compuestos de la fórmula I/Ib23 o bien los agentes herbicidas que los contienen pueden ser empleados además en un amplio número de plantas de cultivo para la eliminación de las plantas no deseadas. Como ejemplo entran en consideración los cultivos siguientes:

*Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris spec. altissima, Beta vulgaris spec. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis, Carthamus tinctorius, Carya illinoensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spec., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spec., Nicotiana tabacum (N. rustica), Olea europaea, Oryza sativa. Phaseolus lunatus, Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spec., Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera y Zea mays.*

Por otra parte, los compuestos de la fórmula I/Ib23 pueden ser empleados así mismo en cultivos, que sean tolerantes contra la acción de los herbicidas mediante selección con inclusión de los métodos de ingeniería genética.

Los compuestos de la fórmula I/Ib23, o bien los agentes herbicidas que los contienen, pueden ser empleados, por ejemplo, en forma de soluciones acuosas directamente pulverizables, de polvos; de suspensiones, incluso de suspensiones o de dispersiones acuosas, oleaginosas o de otro tipo, altamente concentradas, de emulsiones, de dispersiones oleaginosas, de pastas, de agentes en forma de polvo, de agentes esparcibles o de granulados mediante aspersión, nebulización, pulverización, esparcido o mediante riego. Las formas de aplicación dependen de las finalidades de aplicación; en cualquier caso deben garantizar una distribución lo más fina posible de los productos activos de conformidad con la invención.

Los agentes herbicidas contienen una cantidad herbicidamente activa de, al menos, un compuesto de la fórmula I/Ib23 o de una sal, que pueda ser empleada en agricultura de I/Ib23 y agentes auxiliares usuales para la formulación de los agentes destinados a la protección de las plantas.

## ES 2 318 868 T3

Como productos auxiliares inertes entran en consideración, de manera esencial: las fracciones de los aceites minerales de punto de ebullición medio hasta elevado tales como la querosina y el aceite diesel, además los aceites de alquitrán de huya así como los aceites de origen vegetal o animal, los hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo las parafinas, la tetrahidronaftalina, las naftalinas alquiladas y sus derivados, los bencenos alquilados y sus derivados, los alcoholes tales como el metanol, el etanol, el propanol, el butanol y el ciclohexanol, las cetonas tal como la ciclohexanona, los disolventes polares fuertes, por ejemplo las aminas tal como la N-metilpirrolidona y el agua.

Las formas acuosas de aplicación pueden ser preparadas a partir de concentrados en emulsión, de suspensiones, de pastas, de polvos humectables o de granulados dispersables en agua, mediante la adición de agua. Para la obtención de las emulsiones, de las pastas o de las dispersiones oleaginosas pueden homogeneizarse en agua los substratos como tales o disueltos en un aceite o en un disolvente, por medio de agentes humectantes, adherentes, dispersantes o emulsionantes. Sin embargo pueden prepararse así mismo, concentrados a partir de la sustancia activa, del agente humectante, adherente, dispersante o emulsionante y, eventualmente, disolventes o aceites, cuyos concentrados sean adecuados para la dilución con agua.

Como productos tensioactivos (adyuvantes) entran en consideración las sales alcalinas, alcalinotérricas, de amonio de los ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo del ácido ligninsulfónico, del ácido fenolsulfónico, del ácido naftalinsulfónico y del ácido dibutilnaftalinsulfónico, así como de los ácidos grasos, los alquilsulfonatos y los alquilarilsulfonatos, los sulfatos de alquilo, de lauriléter y de alcoholes grasos, así como las sales sulfatadas de los hexadecanoles, de los heptadecanoles y de los octadecanoles así como de los glicoléteres de alcoholes grasos, los productos de condensación de la naftalina sulfonada y sus derivados con formaldehído, los productos de condensación de la naftalina o bien de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y con formaldehído, los polioxietilenoctilfenoléteres, el isoctilfenol, el octilfenol o el nonilfenol etoxilados, los alquilfenilpoliglicoléteres, los tributilfenilpoliglicoléteres, los alquilarilpoliéteralcoholes, el alcohol isotridecílico, los condensados de óxido de etileno con alcoholes grasos, el aceite de ricino etoxilado, los polioxietilenaalquiléteres o los polioxipropilenaalquiléteres, el poliglicoléteracetato de alcohol laurílico, los ésteres de sorbita, las lejías sulfúricas de lignina o la metilcelulosa.

Los agentes en estado de polvo, para ser esparcidos y para ser espolvoreados pueden prepararse por mezcla o por molienda conjunta de las sustancias activas con un material de soporte sólido.

Los granulados, por ejemplo los granulados de recubrimiento, de impregnación y homogéneos pueden prepararse mediante enlace de los productos activos sobre materiales de soporte sólidos. Los materiales de soporte sólidos son las tierras minerales tales como los ácidos silícicos, los geles de sílice, los silicatos, el talco, el caolín, la piedra caliza, la cal, la creta, los bolus, los loess, la arcilla, la dolomita, la tierra de diatomeas, el sulfato de calcio y el sulfato de magnesio, el óxido de magnesio, los materiales sintéticos molidos, los agentes fertilizantes, tales como el sulfato de amonio, el fosfato de amonio, el nitrato de amonio, las ureas y los productos vegetales tales como el harina de cereales, el harina de cortezas de árbol, de madera y de cáscaras de nueces, el polvo de celulosa u otros materiales de soporte sólidos.

Las concentraciones de los compuestos de la fórmula I/IIb23 en las preparaciones, listas para su aplicación, pueden variar dentro de amplios límites. En general, las formulaciones contienen desde aproximadamente un 0,001 hasta un 98% en peso, de manera preferente desde un 0,01 hasta un 95% en peso, al menos, de un producto activo. Los productos activos se emplean en este caso con una pureza comprendida entre un 90% y un 100%, de manera preferente comprendida entre un 95% y un 100% (de conformidad con el espectro RMN).

Los siguientes ejemplos de formulación ponen de manifiesto la obtención de tales preparaciones:

I. se disuelven 20 partes en peso del compuesto número 3.2 (que no corresponde a la invención) en una mezcla, que está constituida por 80 partes en peso de benceno alquilado, 10 partes en peso del producto de adición de 8 a 10 moles de óxido de etileno sobre 1 mol de la N-monoetanolamida del ácido oleico, 5 partes en peso de la sal de calcio del ácido dodecilsulfónico y 5 partes en peso del producto de adición de 40 moles de óxido de etileno sobre 1 mol de aceite de ricino. Mediante la aplicación por riego y la fina distribución de la solución en 100.000 partes en peso de agua se obtiene una dispersión acuosa, que contiene un 0,02% en peso del producto activo.

II. se disuelven 20 partes en peso del compuesto número 3.9 (que no corresponde a la invención) en una mezcla, que está constituida por 40 partes en peso de ciclohexanona, 30 partes en peso de isobutanol, 20 partes en peso del producto de adición de 7 moles de óxido de etileno sobre 1 mol de isoctilfenol y 10 partes en peso del producto de adición de 40 moles de óxido de etileno sobre 1 mol de aceite de ricino. Mediante el regado y la fina distribución de la solución en 100.000 partes en peso de agua se obtiene una dispersión acuosa, que contiene un 0,02% en peso del producto activo.

III. se disuelven 20 partes en peso del producto activo número 3.10 (que no corresponde a la invención) en una mezcla, que está constituida por 25 partes en peso de ciclohexanona, 65 partes en peso de una fracción de aceite mineral con un punto de ebullición comprendido entre 210 y 280°C y 10 partes en peso del producto de adición de 40 moles de óxido de etileno sobre 1 mol de aceite de ricino. Mediante el regado y la fina distribución de la solución en 100.000 partes en peso de agua se obtiene una dispersión acuosa, que contiene un 0,02% en peso del producto activo.

## ES 2 318 868 T3

- IV. se mezclan perfectamente 20 partes en peso del producto activo número 3.16 (que no corresponde a la invención) con 3 partes en peso de la sal de sodio del ácido diisobutilnaftalinsulfónico, 17 partes en peso de la sal de sodio de un ácido ligninsulfónico procedente de una lejía sulfítica y 60 partes en peso de gel de ácido silícico en estado pulverulento y se muelen en un molino de martillos. Mediante fina distribución de la mezcla en 20.000 partes en peso de agua se obtiene un caldo pulverizable, que contiene un 0,1% en peso del producto activo.
- V. se mezclan 3 partes en peso del producto activo número 3.21 (que no corresponde a la invención) con 97 partes en peso de caolín finamente dividido. Se obtiene de este modo un agente en forma de polvo, que contiene un 3% en peso del producto activo.
- VI. se mezclan íntimamente 20 partes en peso del producto activo número 3.22 (que no corresponde a la invención) con 2 partes en peso de sal de calcio del ácido dodecibencenosulfónico, 8 partes en peso de poliglicoléter de alcohol graso, 2 partes en peso de sal de sodio de un condensado de fenol-urea-formaldehído y 68 partes en peso de un aceite mineral parafínico. Se obtiene una dispersión oleaginoso estable.
- VII. se disuelve 1 parte en peso del producto activo número 3.34 (que no corresponde a la invención) en una mezcla, que está constituida por 70 partes en peso de ciclohexanona, 20 partes en peso de isoctilfenol etoxilado y 10 partes en peso de aceite de ricino etoxilado. Se obtiene un concentrado en emulsión estable.
- VIII. se disuelve 1 parte en peso del producto activo número 3.35 (que no corresponde a la invención) en una mezcla, que está constituida por 80 partes en peso de ciclohexanona y 20 partes en peso de Wettol® EM 31 (= emulsionante no iónico a base de aceite de ricino etoxilado). Se obtiene un concentrado en emulsión estable.

La aplicación de los compuestos de la fórmula I/Ib23 o bien de los agentes herbicidas puede llevarse a cabo según procedimientos en prebrote o según procedimientos en postbrote. Cuando los productos activos sean menos compatibles para ciertas plantas de cultivo, podrán emplearse técnicas de aplicación, en las que los agentes herbicidas sean pulverizados con ayuda de dispositivos pulverizadores de tal manera, que las hojas de las plantas de cultivo sensibles no queden alcanzadas dentro de lo posible, mientras que los productos activos lleguen hasta las hojas de las plantas no deseadas, que crecen por debajo, o hasta la superficie del terreno no cubierta (post-directed, lay-by).

Las cantidades empleadas de los compuestos de la fórmula I/Ib23 se encuentran comprendidas, según el objetivo de la lucha, de la estación del año, de las plantas objetivo y del estadio de crecimiento, entre 0,001 y 3,0, de manera preferente entre 0,01 y 1,0 kg/ha de sustancia activa (s. a.).

Para ampliar el espectro de actividad y para conseguir efectos sinérgicos, los derivados de benzoilo substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula I/Ib23 pueden mezclarse con un gran número de representantes de otros grupos de productos activos herbicidas o reguladores del crecimiento y pueden ser aplicados de manera conjunta. A título de ejemplo entran en consideración como componentes de mezcla los 1,2,4-tiadiazoles, los 1,3,4-tiadiazoles, las amidas, el ácido aminofosfórico y sus derivados, los aminotriazoles, las anilidas, los ácidos ariloxialcanoicos/heteroariloxialcanoicos y sus derivados, el ácido benzoico y sus derivados, las benzotiadiazinonas, las 2-(heteroil/aroil)-1,3-ciclohexanodionas, las heteroaril-aril-cetonas, las bencilisoxazolidinonas, los derivados de meta-CF<sub>3</sub>-fenilo, los carbamatos, el ácido quinolinocarboxílico y sus derivados, las cloroacetanilidas, los derivados de ciclohexenonoximéteres, las diazinas, el ácido dicloropropiónico y sus derivados, los dihidrobenzofuranos, las dihidrofurano-3-onas, las dinitroanilinas, los dinitrofenoles, el difeniléter, los dipiridilos, los ácidos halogenocarboxílicos y sus derivados, las ureas, los 3-feniluracilos, los imidazoles, las imidazolinonas, las N-fenil-3,4,5,6-tetrahidroftalimididas, los oxadiazoles, los oxiranos, los fenoles, los ésteres de los ácidos ariloxifenoxipropiónicos y heteroariloxifenoxipropiónicos, el ácido fenilacético y sus derivados, el ácido 2-fenilpropiónico y sus derivados, los pirazoles, los fenilpirazoles, las piridazinas, el ácido piridinocarboxílico y sus derivados, los pirimidiléteres, las sulfonamidas, las sulfonilureas, las triazinas, las triazinonas, las triazolinonas, las triazolcarboxamidas y los uracilos.

Por otra parte, puede ser útil aplicar los compuestos de la fórmula I/Ib23 individualmente o en combinación con otros herbicidas incluso mezclados con otros agentes protectores de las plantas, por ejemplo con agentes para la lucha contra las plagas o contra los hongos fitopatógenos o bien las bacterias fitopatógenas. Así mismo es interesante la miscibilidad con soluciones de sales minerales, que son empleadas para aumentar la carencia de alimentación o bien la carencia de elementos en trazas. Así mismo pueden aportarse aceites o concentrados oleaginosos no fitotóxicos.

### Ejemplos de aplicación

El efecto herbicida de los derivados de benzoilo substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula I/Ib23 puede mostrarse por medio de los siguientes ensayos en invernadero:

Como recipientes de cultivo sirvieron tiestos de plástico para flores con arena arcillosa con aproximadamente un 3,0% de mantillo como sustrato. Las semillas de las plantas para tiestos se sembraron individualmente según las especies.

## ES 2 318 868 T3

En el caso del tratamiento en prebrote se aplicaron los productos activos, suspendidos o emulsionados en agua, directamente después de la siembra por medio de toberas, que producen una fina distribución. Los recipientes se sometieron a una ligera lluvia para favorecer la germinación y el crecimiento y, a continuación, se cubrieron con caperuzas de plástico transparentes hasta que habían crecido las plantas. Esta cobertura provoca una germinación uniforme de las plantas de ensayo en tanto en cuanto no sean atacadas por los productos activos.

Con objeto de llevar a cabo el tratamiento en postbrote se cultivaron las plantas de ensayo, según la forma de crecimiento, hasta que alcanzaron una altura de crecimiento comprendida entre 3 y 15 cm y solamente entonces se trataron con los productos activos suspendidos o emulsionados en agua. Con esta finalidad, las plantas de ensayo bien se sembraron directamente y se cultivaron en el mismo recipiente o bien se cultivaron en primer lugar por separado como plantas de semillero y se transplantaron hasta los recipientes de ensayo algunos días antes del tratamiento. La cantidad empleada para el tratamiento en postbrote fue de 31,2 o bien de 15,6 g/ha de s. a. (substancia activa).

Las plantas se mantuvieron, de manera específica a su variedad, a temperaturas comprendidas entre 10 y 25°C o bien entre 20 y 36°C. El período de ensayo se extendió entre 2 y 4 semanas. Durante este período se cuidaron las plantas y se evaluó su reacción en cuanto a los tratamientos individuales.

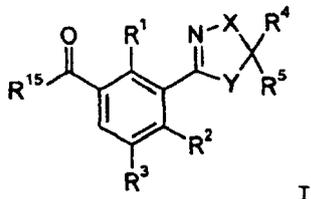
La evaluación se llevó a cabo según una escala de 0 a 100. En este caso 100 significa la ausencia de aparición de las plantas o bien la destrucción completa al menos de las partes aéreas y 0 significa ausencia de deterioro o desarrollo de crecimiento normal.

Las plantas empleadas en los ensayos de invernadero están constituidas por las siguientes variedades:

Nombre latino	Nombre español	Nombre inglés
Chenopodium album	berza perruna	lambsquarters (goosefoot)
Setaria faberii	panizo común	giant foxtail
Sinapsis alba	mostaza blanca	white mustard
Solanum nigrum	hierba mora	black nightshade
triticum aestivum	trigo invernal	winter wheat
Zea mays	maíz	Indian corn

## REIVINDICACIONES

1. Derivados de benzoilo substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula I



I

en la que las variables tienen los significados siguientes:

R<sup>1</sup> significa nitro, alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 hasta 6 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono;

R<sup>2</sup> significa nitro, halógeno, alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, alquiltio con 1 hasta 6 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono;

R<sup>3</sup> significa hidrógeno;

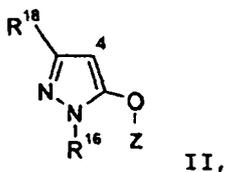
R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> significan hidrógeno;

X significa oxígeno;

Y significa CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>,

R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> significan hidrógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, alcoxicarbonilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, halógenoalcoxicarbonilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, CONR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, significando R<sup>7</sup> hidrógeno o alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y significando R<sup>8</sup> alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono;

R<sup>15</sup> significa pirazol, enlazado en la posición 4, de la fórmula



II,

en la que

R<sup>16</sup> significa alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono;

Z significa hidrógeno;

R<sup>18</sup> significa hidrógeno;

así como sus sales, que puedan ser empleadas en agricultura.

2. Derivados de benzoilo substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula I según la reivindicación 1, en la que las variables tienen los significados siguientes:

R<sup>1</sup> significa metilo;

ES 2 318 868 T3

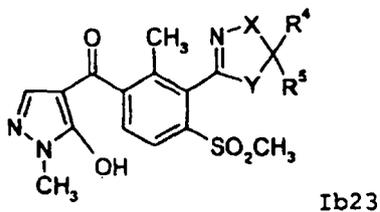
R<sup>2</sup> significa metilsulfonilo;

R<sup>16</sup> significa metilo;

5 así como sus sales, que puedan ser empleadas en agricultura.

3. Derivados de benzoilo sustituidos por 3-heterociclilo de la fórmula Ib23,

10



15

20

en la que las variables tienen los significados siguientes:

25

Nr.	X	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Y
Ib23.1	CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	O
Ib23.2	CH <sub>2</sub>	H	H	O
Ib23.3	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	O
Ib23.4	CH <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
Ib23.5	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O
Ib23.6	CH(CH <sub>3</sub> )	H	CH <sub>3</sub>	O
Ib23.7	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	CH <sub>3</sub>	O
Ib23.8	CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H	H	O
Ib23.9	CH <sub>2</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	O
Ib23.10	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
Ib23.11	-CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		H	O
Ib23.12	C=O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O

60

65

## ES 2 318 868 T3

Nr.	X	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Y	
5	Ib23.13	C=O	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
	Ib23.14	C=O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
10	Ib23.15	C=O	H	H	O
	Ib23.16	C=O	H	CH <sub>3</sub>	O
15	Ib23.17	CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	S
	Ib23.18	CH <sub>2</sub>	H	H	S
20	Ib23.19	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	S
	Ib23.20	CH <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S
25	Ib23.21	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	S
	Ib23.22	CH(CH <sub>3</sub> )	H	CH <sub>3</sub>	S
30	Ib23.23	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	CH <sub>3</sub>	S
	Ib23.24	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S
35	Ib23.25	-CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		H	S
	Ib23.26	CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H	H	S
40	Ib23.27	CH <sub>2</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	S
	Ib23.28	CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	NH
45	Ib23.29	CH <sub>2</sub>	H	H	NH
	Ib23.30	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	NH
50	Ib23.31	CH <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH
	Ib23.32	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NH
55	Ib23.33	CH(CH <sub>3</sub> )	H	CH <sub>3</sub>	NH
	Ib23.34	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	CH <sub>3</sub>	NH
60	Ib23.35	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH
	Ib23.36	-CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		H	NH
65					

## ES 2 318 868 T3

Nr.	X	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Y
5	Ib23.37	CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H	NH
	Ib23.38	CH <sub>2</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
10	Ib23.39	CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>
	Ib23.40	CH <sub>2</sub>	H	NCH <sub>3</sub>
15	Ib23.41	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	NCH <sub>3</sub>
	Ib23.42	CH <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
20	Ib23.43	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>
	Ib23.44	CH(CH <sub>3</sub> )H	CH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>
25	Ib23.45	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	NCH <sub>3</sub>
	Ib23.46	CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H	NCH <sub>3</sub>
30	Ib23.47	CH <sub>2</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Ib23.48	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	NCH <sub>3</sub>
35	Ib23.49	-CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	H	NCH <sub>3</sub>
40	Ib23.50	CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>
	Ib23.51	CH <sub>2</sub>	H	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
45	Ib23.52	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	Ib23.53	CH <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
50	Ib23.54	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	Ib23.55	CH(CH <sub>3</sub> )	H	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
55	Ib23.56	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	Ib23.57	CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
60	Ib23.58	CH <sub>2</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Ib23.59	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
65	Ib23.60	-CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	H	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

## ES 2 318 868 T3

Nr.	X	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Y	
5	Ib23.61	CH <sub>2</sub>	=O	S	
	Ib23.62	CH(CH <sub>3</sub> )	=O	S	
10	Ib23.63	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	=O	S	
	Ib23.64	CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	=O	S	
15	Ib23.65	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	=O	S	
	Ib23.66	CCH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	=O	S	
20	Ib23.67	CCH <sub>3</sub> [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	=O	S	
	Ib23.68	CH <sub>2</sub>	=O	NH	
25	Ib23.69	CH(CH <sub>3</sub> )	=O	NH	
	Ib23.70	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	=O	NH	
30	Ib23.71	CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	=O	NH	
	Ib23.72	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	=O	NH	
35	Ib23.73	CCH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	=O	NH	
	Ib23.74	CCH <sub>3</sub> [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	=O	NH	
40	Ib23.75	CH <sub>2</sub>	=O	NCH <sub>3</sub>	
	Ib23.76	CH(CH <sub>3</sub> )	=O	NCH <sub>3</sub>	
	Ib23.77	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	=O	NCH <sub>3</sub>	
50	Ib23.78	CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	=O	NCH <sub>3</sub>	
	Ib23.79	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	=O	NCH <sub>3</sub>	
55	Ib23.80	CCH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	=O	NCH <sub>3</sub>	
	Ib23.81	CCH <sub>3</sub> [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	=O	NCH <sub>3</sub>	
60	Ib23.82	O	COOCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub>
	Ib23.83	O	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>2</sub>
65	Ib23.84	O	CONHCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub>

## ES 2 318 868 T3

Nr.	X	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Y	
5	Ib23.85	O	CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub>
	Ib23.86	O	CONHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>2</sub>
10	Ib23.87	O	CON(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub>
	Ib23.88	O	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub>
15	Ib23.89	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>2</sub>
	Ib23.90	O	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub>
20	Ib23.91	O	COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>2</sub>
	Ib23.92	O	CH <sub>2</sub> CN	H	CH <sub>2</sub>
25	Ib23.93	O	CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub>
	Ib23.94	O	CH <sub>2</sub> ON=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub>
30	Ib23.95	O	CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub>
	Ib23.96	O	CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub>
35	Ib23.97	O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>
	Ib23.98	O	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub>
40	Ib23.99	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub>
	Ib23.100	O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		CH <sub>2</sub>
	Ib23.101	O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>2</sub>
50	Ib23.102	O	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH-	
	Ib23.103	O	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH-	
55	Ib23.104	O	CH <sub>3</sub>	H	CHCH <sub>3</sub>
	Ib23.105	O	H	H	CH <sub>2</sub>
60	Ib23.106	S	=O		O
	Ib23.107	CH <sub>2</sub>	=S		S
65	Ib23.108	CH(CH <sub>3</sub> )	=S		S

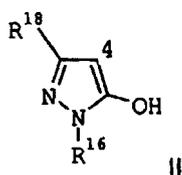
Nr.	X	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Y
Ib23.109	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	=S		S
Ib23.110	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	=S		S
Ib23.111	O	=O		NH
Ib23.112	O	=O		NCH <sub>3</sub>
Ib23.113	O	CH <sub>3</sub>	H	NH
Ib23.114	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	NH
Ib23.115	O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NH
Ib23.116	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH
Ib23.117	O	CH <sub>3</sub>	H	NCH <sub>3</sub>
Ib23.118	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	NCH <sub>3</sub>
Ib23.119	O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>
Ib23.120	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NCH <sub>3</sub>
Ib23.121	NH	=O		NH
Ib23.122	NH	=O		NCH <sub>3</sub>
Ib23.123	NCH <sub>3</sub>	=O		NH
Ib23.124	NCH <sub>3</sub>	=O		NCH <sub>3</sub>
Ib23.125	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	=O		NH
Ib23.126	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	=O		NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

así como sus sales, que puedan ser empleadas en agricultura.

4. 4-[2-Metil-3-(4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonilbenzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol.

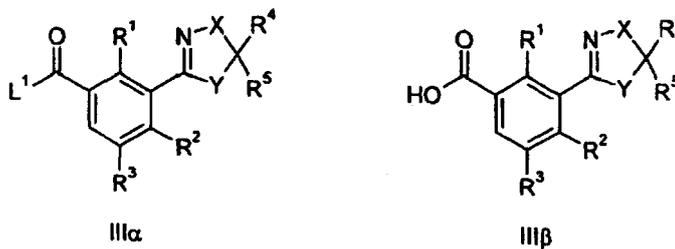
5. Sales, que puedan ser empleadas en agricultura de 4-[2-metil-3-(4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonilbenzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol.

6. Procedimiento para la obtención de derivados de benzoilo substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula I o Ib23 según la reivindicación 1 a 5, **caracterizado** porque se acila el pirazol de la fórmula II, en la que las variables R<sup>16</sup> y R<sup>18</sup> tienen los significados citados en las reivindicaciones 1 a 5,



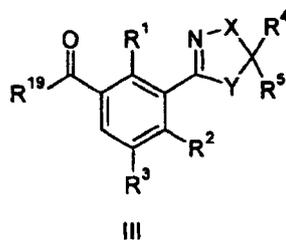
## ES 2 318 868 T3

con un ácido carboxílico activado III $\alpha$  o con un ácido carboxílico III $\beta$ ,



en la que las variables R<sup>1</sup> hasta R<sup>5</sup>, X e Y tienen los significados citados en las reivindicaciones 1 a 5 y L<sup>1</sup> significa un grupo disociable que puede ser eliminado de manera nucleófila y el producto de acilación se almacena, en caso dado, en presencia de un catalizador, para dar los compuestos I o Ib23.

7. Derivados del ácido benzoico substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula III,



en la que R<sup>19</sup> significa hidroxilo o un resto que puede ser eliminado por hidrólisis y las variables R<sup>1</sup> hasta R<sup>5</sup>, X e Y tienen el significado citado en las reivindicaciones 1 a 5.

8. Derivados del ácido benzoico substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula III, según la reivindicación 7, en la que

R<sup>19</sup> significa halógeno, hidroxilo o alcoxi con 1 hasta 6 átomos de carbono.

9. Agente, que contiene una cantidad herbicidamente activa de, al menos, un derivado de benzoilo substituido por 3-heterociclilo de la fórmula I o Ib23 o de una sal, que pueda ser empleada en agricultura de la fórmula I o Ib23, según las reivindicaciones 1 a 5, y agente auxiliar usual para la formulación de agentes protectores de las plantas.

10. Procedimiento para la obtención de agentes según la reivindicación 9, **caracterizado** porque se mezcla una cantidad herbicidamente activa de, al menos, un derivado de benzoilo substituido por 3-heterociclilo de la fórmula I o Ib23 o de una sal que, pueda ser empleada en agricultura de la fórmula I o Ib23, según las reivindicaciones 1 a 5, y agentes auxiliares usuales para la formulación de agentes para la protección de las plantas.

11. Procedimiento para la lucha contra el crecimiento no deseado de plantas, **caracterizado** porque se deja actuar una cantidad herbicidamente activa de, al menos, un derivado de benzoilo substituido por 3-heterociclilo de la fórmula I o Ib23 o de una sal, que pueda ser empleada en agricultura de la fórmula I o Ib23, según las reivindicaciones 1 a 5, sobre plantas, sobre su medio ambiente y/o sobre semillas.

12. Empleo de derivados de benzoilo substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula I o Ib23 y de sus sales, que puedan emplearse en agricultura, según las reivindicaciones 1 a 5, a título de herbicidas.



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① N° de publicación : ES 2 318 868 T3

② Número de solicitud: E 98905274

## CORRECCIÓN DE ERRATAS DEL FOLLETO DE PATENTE

Pág./Inid	Errata	Corrección
1/54	DERIVADOS DEL BENZOILO SUSTITUIDOS POR 3-HETEROCICLILO.	DERIVADOS DE BENZOILO SUBSTITUIDOS POR 3-HETEROCICLILO.