



MD 4264 B1 2013.12.31

## REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală(11) **4264** (13) **B1**  
(51) Int.Cl.: *C07D 231/20* (2006.01)  
*C07C 49/792* (2006.01)  
*C07C 69/96* (2006.01)  
*A01N 43/56* (2006.01)  
*A01P 13/00* (2006.01)

## (12) BREVET DE INVENȚIE

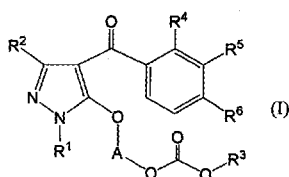
<b>In termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului</b>	
(21) Nr. depozit: a 2010 0122 (22) Data depozit: 2009.05.19 (31) Nr.: 2008-132190; 2009-003467 (32) Data: 2008.05.20; 2009.01.09 (33) Țara: JP; JP (41) Data publicării cererii: 2011.05.31	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2013.12.31, BOPI nr. 12/2013  (86) PCT/JP2009/059489, 2009.05.19 (87) WO 2009/142318 A1, 2009.11.26
(71) Solicitant: ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD, JP (72) Inventatori: TSUKAMOTO Masamitsu, JP; KIKUGAWA Hiroshi, JP; NAGAYAMA Souichiro, JP; OKITA Tatsuya, JP; HATA Hiroshi, JP (73) Titular: ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD, JP (74) Mandatar autorizat: SOKOLOVA Sofia	

## (54) Compus de pirazol, procedeu de obținere a lui și erbicid care îl conține

## (57) Rezumat:

Invenția se referă la un erbicid nou, ce manifestă acțiune erbicidă excelentă și are un domeniu de aplicare vast, inclusiv pe suprafețe agricole și neagricole, și la diverse metode de aplicare, inclusiv tratamentul solului și tratamentul foliar.

Conform invenției, se revendică un compus de pirazol, reprezentat prin formula (I), sau o sare a sa:



unde R<sup>1</sup> este etil, R<sup>2</sup> – un atom de hidrogen, R<sup>3</sup> – metil, R<sup>4</sup>, – metil, R<sup>5</sup> – metoxietoxi, R<sup>6</sup> – metilsulfonil și A – -CH(CH<sub>3</sub>)-.

Totodată, se revendică un procedeu de obținere a compusului de pirazol cu formula (I), un erbicid care îl conține în calitate de ingredient activ și o metodă de combatere a plantelor nedorite sau de inhibare a creșterii lor prin aplicarea unei cantități efective a compusului revendicat asupra plantelor nedorite sau la locul creșterii lor.

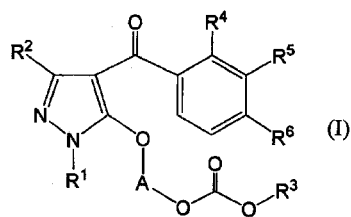
Revendicări: 4

MD 4264 B1 2013.12.31

**(54) Pyrazole compound, process for its production and herbicide containing it****(57) Abstract:**

The invention relates to a novel herbicide showing excellent herbicidal effects, which has a wide application range including agricultural and non-agricultural fields and various application methods including soil treatment and foliage treatment.

According to the invention, a pyrazole compound is claimed represented by the formula (I) or its salt:



wherein R<sup>1</sup> is ethyl, R<sup>2</sup> is a hydrogen atom, R<sup>3</sup> is methyl, R<sup>4</sup> is methyl, R<sup>5</sup> is methoxyethoxy, R<sup>6</sup> is methylsulfonyl and A is -CH(CH<sub>3</sub>)-.

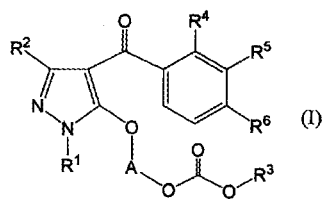
At the same time, it is claimed a process for the production of pyrazole compound with the formula (I), a herbicide containing it as an active ingredient and a method for controlling undesired plants or inhibiting their growth, by applying a herbicidally effective amount thereof to the undesired plants or to a place where they grow.

Claims: 4

**(54) Соединение пиразола, способ его получения и гербицид его содержащий****(57) Реферат:**

Изобретение относится к новому гербициду, который проявляет отличное гербицидное действие и имеет широкую область применения, включительно на сельскохозяйственных и несельскохозяйственных площадях, и к различным методам применения, включительно обработку почвы и обработку листьев.

Согласно изобретению, заявляется соединение пиразола, представленное формулой (I), или его соль:



где R<sup>1</sup> – этил, R<sup>2</sup> – атом водорода, R<sup>3</sup> – метил, R<sup>4</sup>, – метил, R<sup>5</sup> – метоксизтокси, R<sup>6</sup> – метилсульфонил и А – -CH(CH<sub>3</sub>)-.

При этом, заявляется способ получения соединения пиразола с формулой (I), гербицид который его содержит в качестве активного ингредиента и метод борьбы с нежелательными растениями или ингибирования их роста путем применения эффективного количества заявленного соединения к нежелательным растениям или в местах их роста.

П. формулы: 4

**Descriere:**

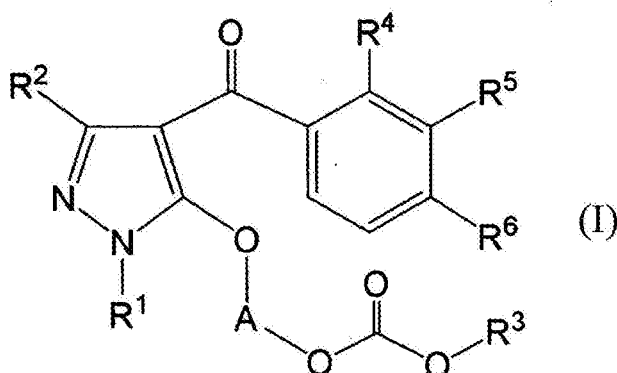
Invenția se referă la un erbicid nou, ce manifestă acțiune erbicidă excelentă și are un domeniu de aplicare vast, inclusiv pe suprafețe agricole și neagricole, și la diverse metode de aplicare, inclusiv tratamentul solului și tratamentul foliar.

Documentele de brevet [1] și [2] dezvăluie compuși de pirazol. Totuși, unii compuși de pirazol reprezentați prin următoarea formulă (I) nu sunt dezvăluiți în mod special în acestea.

Compușii elaborați anterior aveau efecte erbicide excelente împotriva buruienilor și inofensive pentru plantele de cultură pentru reducerea volumului de muncă în activitatea de combatere a buruienilor și pentru sporirea productivității plantelor agricole și horticole. Pe viitor este necesară elaborarea unor compuși capabili să manifeste efectele erbicide scontate la utilizarea lor în doze mici, precum și a unor compuși care nu vor afecta negativ mediul înconjurător prin aceea că vor rămâne în sol mai mult decât e necesar pentru manifestarea efectelor reziduale practice sau că se vor scurge din ingredientul activ în sol în afara terenului de aplicare în urma ploilor etc. Suplimentar se dorește elaborarea unor compuși cât se poate de inofensivi pentru animale. Totuși, elaborarea compușilor noi care să corespundă acestor scopuri depinde de metoda încercărilor și greșelilor.

Inventatorii prezentei invenții au efectuat studii intensive referitor la compușii de pirazol în scopul obținerii celor mai excelente erbicide pentru rezolvarea problemei propuse și ca urmare au realizat prezenta invenție.

În special, prezenta invenție se referă la un compus de pirazol reprezentat prin formula (I) sau la o sare a sa:



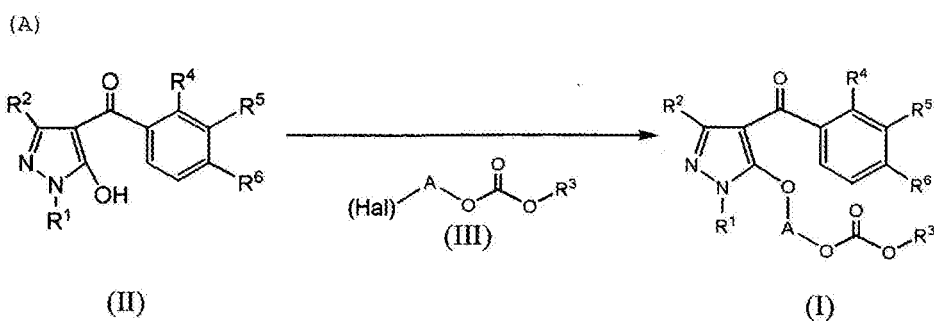
în care  $R^1$  este etil,  $R^2$  - un atom de hidrogen,  $R^3$  - metil,  $R^4$  - metil,  $R^5$  - metoxietoxi,  $R^6$  - metilsulfonil, A -  $-\text{CH}(\text{Me})-$ ; un procedeu de preparare a lui; un erbicid care îl conține în calitate de ingredient activ și o metodă de combatere a plantelor nedorite sau de inhibare a creșterii lor, care cuprinde aplicarea unei cantități efective din punct de vedere erbicid asupra plantelor nedorite sau la locul creșterii lor.

Compusul de pirazol reprezentat prin formula (I) sau sărurile lui dau dovadă de o îmbunătățire remarcabilă în ce privește efectele erbicide împotriva buruienilor în comparație cu compușii convenționali de tip similar și de o inofensivitate înaltă pentru plantele de cultură. Totodată el nu v-a afecta negativ mediul înconjurător prin aceea că va rămâne în sol mai mult decât e necesar pentru manifestarea efectelor reziduale practice sau că se va scurge din ingredientul activ în sol în afara terenului de aplicare în urma ploilor etc.

Sarea compusului de pirazol reprezentat prin formula (I) cuprinde toate tipurile de săruri, cu condiția că ele sunt acceptabile din punct de vedere agricol. Exemple ale acestora sunt săruri de metale alcaline, cum ar fi sarea de sodiu și sarea de potasiu; săruri de metale alcalino-pământoase, cum ar fi sarea de magneziu și sarea de calciu; săruri de amine, cum ar fi sarea de dimetilamină și sarea de trietilamină; săruri de acizi anorganici, cum ar fi clorhidrat, perclorat, sulfat și nitrat; și săruri de acizi organici, cum ar fi acetat și metansulfonat.

În compusul de pirazol reprezentat prin formula (I) uneori pot fi prezenți izomeri optici, iar prezenta invenție cuprinde toți acești izomeri. În prezenta descriere a invenției compusul este descris ca un amestec de izomeri, dacă nu se indică altfel.

Compusul de pirazol reprezentat prin formula (I) sau o sare a sa (denumit în continuare compus conform prezentei invenții) poate fi preparat prin următoarea reacție și în conformitate cu o metodă uzuală de preparare a sării:



in care  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  și  $A$  sunt așa cum sunt definiți mai sus, iar  $Hal$  este halogen.

5 Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui solvent, după caz, care poate fi orice solvent inert pentru reacție. Acesta poate fi, de exemplu, o cetonă, cum ar fi acetona, metilacetona sau dietilcetona; o hidrocarbură halogenată, cum ar fi clorura de metilen, clorofom, dicloretan sau tricloretan; o hidrocarbură aromatică, cum ar fi benzen, toluen, xilen sau nitrobenzen; un ester, cum ar fi acetat de metil, acetat de etil sau acetat de propil; un solvent aprotic polar, cum ar fi acetonitril,  $N,N$ -dimetilformamidă (DMF), dimetilsulfoxid (DMSO), dimetilacetamidă (DMA), triamida acidului hexametilfosforic (HMPA) sau sulfolan; 10 sau un eter, cum ar fi dietil eter, dioxan, tetrahidrofuran (THF) sau dimetoxietan. În calitate de solvent unul sau mai mulți dintre ei pot fi selectați corespunzător. Dintre acești solvenți, preferabile sunt, de exemplu, hidrocarburile aromatice.

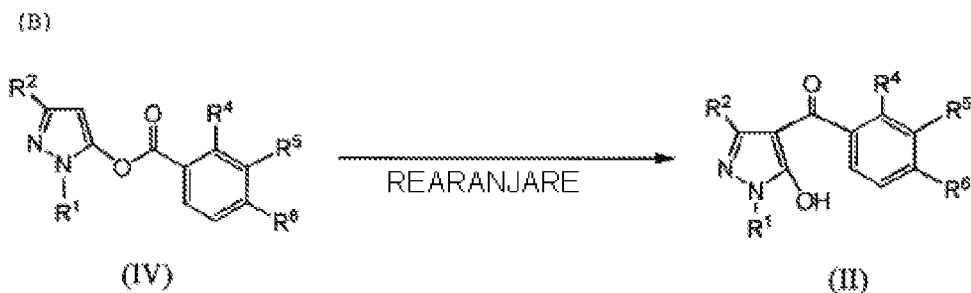
15 Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unei baze, după caz, care poate fi o bază anorganică sau o bază organică. Bază organică poate fi, de exemplu, o amină terțiară, cum ar fi trietilamina sau diizopropiletilamina; piridina, 4-(dimetilamino)piridina, sau 2,6-lutidina. Bază anorganică poate fi, de exemplu, un carbonat de metal alcalin, cum ar fi carbonat de sodiu sau carbonat de potasiu; un hidrogenocarbonat de metal alcalin, cum ar fi hidrogenocarbonat de sodiu sau hidrogenocarbonat de potasiu; un carbonat de metal alcalino-pământos, cum ar fi carbonat de calciu sau carbonat de bariu; un hidroxid de metal alcalin, cum ar fi hidroxid de sodiu sau hidroxid de potasiu; sau o cianură de metal alcalin, cum ar fi cianura de sodiu sau cianura de potasiu. În ce privește aceste baze una sau mai multe dintre ele pot fi selectate și amestecate corespunzător pentru utilizare, în cantități de obicei de la 0,01 până la 100, de preferință de la 0,1 până la 10 părți echivalente cu compusul cu formula (II).

25 Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui catalizator. Catalizator poate fi, de exemplu, bromura de  $n$ -butilamoniu, clorura de  $n$ -butilamoniu, bromura de tetra- $n$ -butilfosfoniu, iodura de sodiu sau iodura de potasiu. Dintre acești catalizatori, preferabilă este bromura de  $n$ -butil amoniu. Unul sau mai mulți dintre acești catalizatori pot fi selectați sau amestecați corespunzător pentru utilizare, în cantități de obicei de la 0,0001 până la 10 părți echivalente, de preferință de la 0,001 până la o parte echivalentă.

Reacția de mai sus poate fi realizată la temperatura de reacție de obicei de la 0 până la 150°C, de preferință de la 50 până la 120°C cu durata de reacție de obicei de la 1 minut până la 48 ore, de preferință de la 5 minute până la 5 ore.

35 În calitate de compus cu formula (II) folosit în reacția de mai sus, poate fi folosit unul obținut ca sare prin următoarea reacție (B).

Compusul de pirazol reprezentat prin formula (II) de mai sus poate fi preparat în conformitate cu următoarea reacție (B):



in care  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  și  $R^6$  sunt așa cum sunt definiți mai sus.

În special, compusul reprezentat prin formula (II) poate fi preparat prin supunerea compusului reprezentat prin formula (IV) reacției de regrupare (rearanjare).

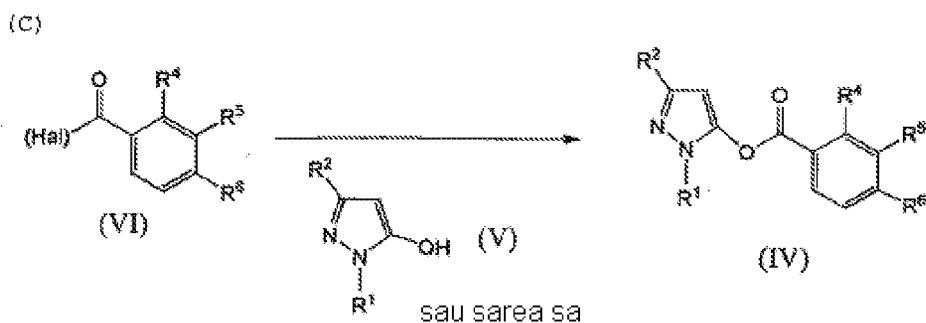
Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui solvent, după caz, care poate fi orice solvent inert pentru reacție. Acesta poate fi, de exemplu, o hidrocarbură halogenată, cum ar fi clorura de metilen, cloroform, dicloroetan sau tricloroetan; o hidrocarbură aromatică, cum ar fi benzen, toluen, xilen sau nitrobenzen; un ester, cum ar fi acetat de metil, acetat de etil sau acetat de propil; un solvent aprotic polar, cum ar fi acetonitril, DMF, DMSO, DMA, HMPA sau sulfolan; sau un eter, cum ar fi dietil eter, dioxan, THF sau dimetoxietan. Unul sau mai mulți dintre ei pot fi selectați corespunzător în calitate de solvent. Dintre acești solvenți, preferabilă este, de exemplu, o hidrocarbură aromatică sau un solvent aprotic polar, iar mai preferabilă este, de exemplu, o hidrocarbură aromatică amestecată cu un solvent aprotic polar. Când un solvent aprotic polar se amestecă cu o hidrocarbură aromatică, proporțiile de amestecare sunt, de exemplu, de obicei de la 1 până la 20 părți de volum, de preferință de la 5 până la 10 părți de volum, la 100 părți de volum al hidrocarburi aromatice.

Reacția de mai sus poate realizată în prezența unei baze, după caz, care poate fi o bază organică sau o bază anorganică, inclusiv cele aduse drept exemplu în reacția (A) de mai sus. În ce privește aceste baze una sau mai multe din ele pot fi selectate sau amestecate corespunzător pentru utilizare în cantități de la 0,01 până la 100, de preferință de la 0,1 până la 10 părți echivalente cu compusul cu formula (IV). Dintre aceste baze, preferabil este, de exemplu, un carbonat de metal alcalin. Când se folosește o bază, compusul cu formula (II) poate fi uneori obținut sub formă de sare. Chiar și în cazul când compusul cu (II) este sub formă de sare, această sare a compusului cu formula (II) poate fi folosită așa cum este ca material pentru reacția (A) de mai sus.

Suplimentar, în reacția de mai sus poate fi adăugat un catalizator, după caz. În calitate de așa catalizator acetoncianhidrina poate fi folosită în cantități de la 0,01 până la 10 părți echivalente cu compusul cu formula (IV).

Reacția de mai sus poate fi realizată la temperatura de reacție de obicei de la 0 până la 150°C, de preferință de la 70 până la 150°C cu durata de reacție de obicei de la 1 minut până la 48 ore, de preferință de la 30 minute până la 5 ore.

Compusul reprezentat prin formula (IV) poate fi preparat în conformitate cu următoarea reacție (C):



în care  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  și Hal sunt așa cum sunt definiți mai sus.

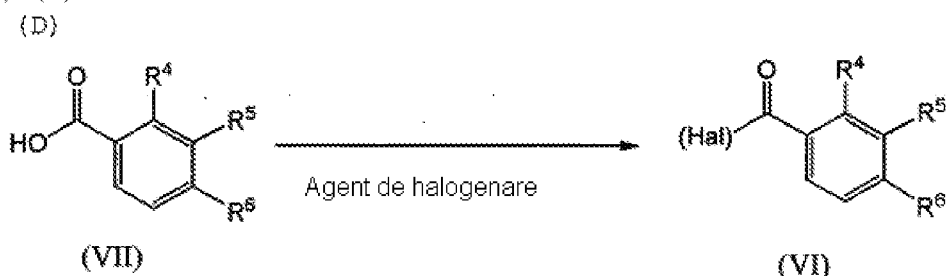
În special, compusul reprezentat prin formula (IV) poate fi preparat prin reacția unui compus reprezentat prin formula (V) sau a sării sale, cum ar fi hidrociorură, sulfat sau nitrat, cu un compus reprezentat prin formula (VI). Compusul cu formula (V) sau sarea sa poate fi folosit în cantități de la 0,01 până la 100, de preferință de la 0,1 până la 10 părți echivalente cu compusul cu formula (VI).

Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui solvent, după caz, care poate fi orice solvent inert pentru reacție, inclusiv cei aduși drept exemplu în reacția (B) de mai sus. Unul sau mai mulți dintre ei pot fi selectați corespunzător. Dintre acești solvenți, preferabilă este, de exemplu, o hidrocarbură aromatică.

Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unei baze, după caz, care poate fi o bază organică sau o bază anorganică, inclusiv cele aduse drept exemplu în reacția (A) de mai sus. În ce privește aceste baze una sau mai multe dintre ele pot fi selectate și amestecate corespunzător pentru utilizare în cantități de obicei de la 0,005 până la 50, de preferință de la 0,05 până la 5 părți echivalente cu compusul cu formula (VI). Dintre aceste baze, preferabilă este, de exemplu, o amină terțiară.

Reacția de mai sus poate fi realizată la temperatura de reacție de obicei de la 0 până la 150°C, de preferință de la 10 până la 100°C cu durata de reacție de obicei de la 1 minut până la 48 ore, de preferință de la 30 minute până la 5 ore.

5 Compusul reprezentat prin formula (VI) poate fi preparat în conformitate cu următoarea reacție (D):



in care  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  și Hal sunt așa cum sunt definiți mai sus.

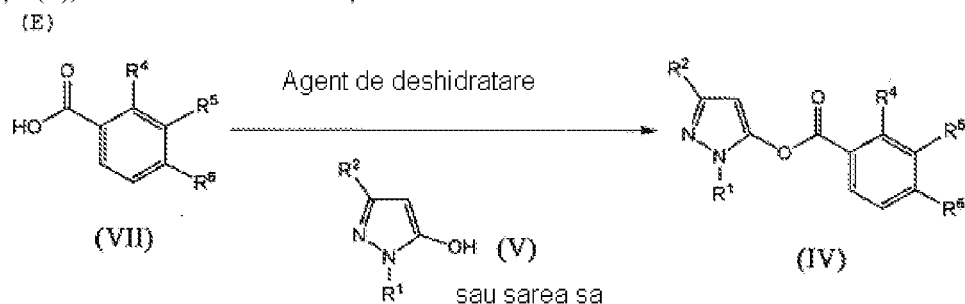
În reacția de mai sus un agent de halogenare, cum ar fi clorura de tionil sau clorura de oxalil, este supus reacției în cantități de obicei de la 0,01 până la 100, de preferință de la 0,1 până la 10 părți echivalente cu compusul reprezentat prin formula (VII). Dintre acești agenți de halogenare, preferabilă este, de exemplu, clorura de tionil.

15 Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui solvent, după caz, care poate fi orice solvent inert pentru reacție, inclusiv cei aduși drept exemplu în reacția (B) de mai sus. Unul sau mai mulți dintre ei pot fi selectați corespunzător. Dintre acești solvenți, preferabilă este, de exemplu, o hidrocarbură aromatică sau o hidrocarbură halogenată, iar mai preferabilă este, de exemplu, o hidrocarbură aromatică.

Pentru reacția de mai sus un catalizator poate fi folosit, după caz, care poate fi, de exemplu, DMF. Catalizatorul poate fi folosit în cantități de obicei de la 0,001 până la 1, de preferință de la 0,01 până la 0,5 părți echivalente cu compusul cu formula (VII).

20 Temperatura de realizare a reacției de mai sus este de obicei de la 0 până la 150°C, de preferință de la 10 până la 120°C, iar durata de reacție este de obicei de la 1 minut până la 48 ore, de preferință de la 30 minute până la 5 ore.

Compusul reprezentat prin formula (IV) poate fi preparat în conformitate cu următoarea reacție (E), diferită de metodele menționate mai sus:



25 in care  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  și  $R^6$  sunt așa cum sunt definiți mai sus.

În special, compusul reprezentat prin formula (IV) poate fi preparat prin reacția compusului reprezentat prin formula (V) sau a sării sale, cum ar fi clorhidrat, sulfat sau nitrat, cu un compus reprezentat prin formula (VII) prin intermediul unui agent de deshidratare.

30 Agentul de deshidratare folosit în reacția de mai sus poate fi, de exemplu, DCC (diciclohexilcarbodiimida) sau clorhidrat de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida.

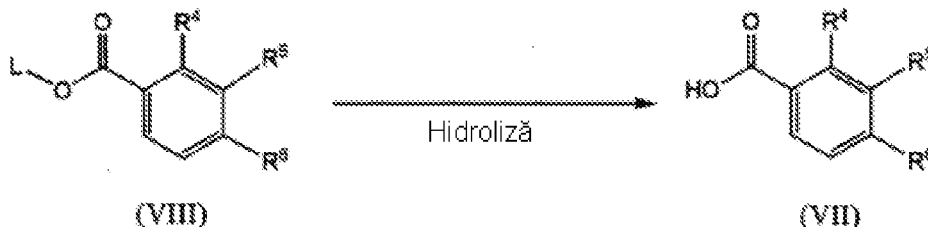
Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui solvent, după caz, care poate fi orice solvent inert pentru reacție, inclusiv cei aduși drept exemplu în reacția (B) de mai sus. Unul sau mai mulți dintre ei pot fi selectați corespunzător.

35 Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unei baze, după caz, care poate fi, de exemplu, o amină terțiară, cum ar fi trietilamina sau diizopropiletilamina; piridina, 4-(dimetilamino)piridina sau 2,6-lutidina. În calitate de bază, una sau mai multe dintre ele pot fi selectate și amestecate corespunzător pentru utilizare în cantități de la 1 până la 100 părți echivalente cu compusul reprezentat prin formula (VII).

Reacția de mai sus poate fi realizată la temperatura de reacție de obicei de la 0 până la 150°C cu durată de reacție de obicei de la 1 minut până la 48 ore.

Compusul reprezentat prin formula (VII) poate fi preparat în conformitate cu următoarea reacție (F):

{F}



5

in care  $R^4$ ,  $R^5$  și  $R^6$  sunt așa cum sunt definiți mai sus, iar L este o grupă protectoare, cum ar fi alchil.

Compusul reprezentat prin formula (VII) poate fi preparat prin supunerea compusului reprezentat prin formula (VIII) hidrolizei în prezența apei.

10

Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui solvent, după caz, care poate fi orice solvent inert pentru reacție și acesta poate fi, de exemplu, o hidrocarbură aromatică, cum ar fi benzen, toluen sau xilen; un solvent aprotic polar, cum ar fi acetonitril, DMF, DMSO, DMA, HMPA sau sulfolan; un eter, cum ar fi dietil eter, dioxan, THF sau dimetoxietan; un alcool, cum ar fi metanol sau etanol; sau apă. În calitate de solvent, unul sau mai mulți dintre ei pot fi selectați corespunzător.

15

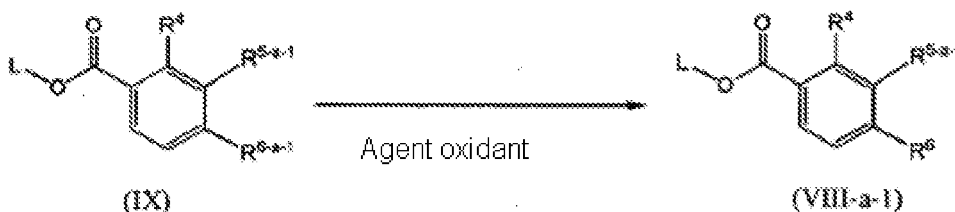
Reacția de mai sus poate realizată în prezența unei baze sau a unui acid, după caz. Bază poate fi o bază organică sau o bază anorganică, inclusiv acele aduse drept exemplu în reacția (A) de mai sus. Acid poate fi, de exemplu, acid clorhidric, acid sulfuric sau acid percloric. În calitate de bază sau acid unul sau mai mulți dintre ei pot fi selectați și amestecați corespunzător pentru utilizare în cantități de la 1 până la 100 părți echivalente cu compusul cu formula (VIII).

20

Reacția de mai sus poate fi realizată la temperatura de reacție de obicei de la 0 până la 150°C cu durată de reacție de obicei de la 1 minut până la 48 ore.

Printre compușii reprezentați prin formula (VIII), un compus în care  $R^5$  este  $R^{5-a-1}$  poate fi preparat în conformitate cu următoarea reacție (G):

{G}



25

in care  $R^{5-a-1}$  este alcoxi substituit cu un alcoxi,  $R^{6-a-1}$  este alchilio, iar L,  $R^4$  și  $R^6$  sunt așa cum sunt definiți mai sus.

În special, compusul reprezentat prin formula (VIII-a-1) poate fi preparat prin reacția unui compus reprezentat prin formula (IX) cu un agent oxidant în prezența unui solvent.

30

Agentul oxidant folosit în reacția de mai sus poate fi, de exemplu, perhidrol, acid peracetic sau acid metaclorperbenzoic.

Solventul folosit în reacția de mai sus poate fi orice solvent inert pentru reacție, acesta poate fi, de exemplu, o hidrocarbură halogenată, cum ar fi clorura de metilen, cloroform, dicloretan sau tricloretan; o cetonă, cum ar fi acetona sau metil etil cetona; un eter, cum ar fi dietil eter, dioxan, THF sau dimetoxietan; sau acid acetic. În calitate de solvent, unul sau mai mulți dintre ei pot fi selectați corespunzător.

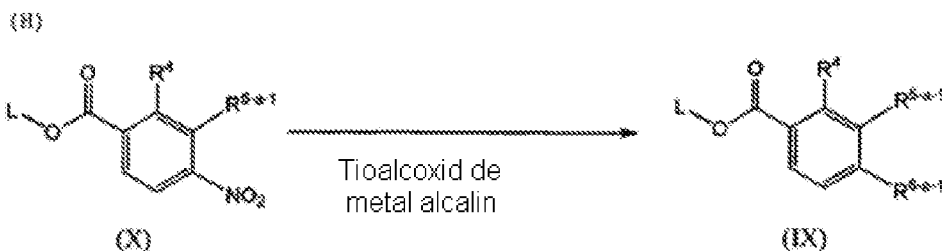
35

Reacția de mai sus poate fi realizată la temperatura de reacție de obicei de la 0 până la 150°C cu durată de reacție de obicei de la 1 minut până la 48 ore.

Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui catalizator, după caz, care poate fi, de exemplu, wolframat de sodiu sau hidratul său.

40

Compusul reprezentat prin formula (IX) poate fi preparat în conformitate cu următoarea reacție (H):



in care L, R<sup>4</sup>, R<sup>5-a-1</sup> și R<sup>6-a-1</sup> sunt așa cum sunt definiți mai sus.

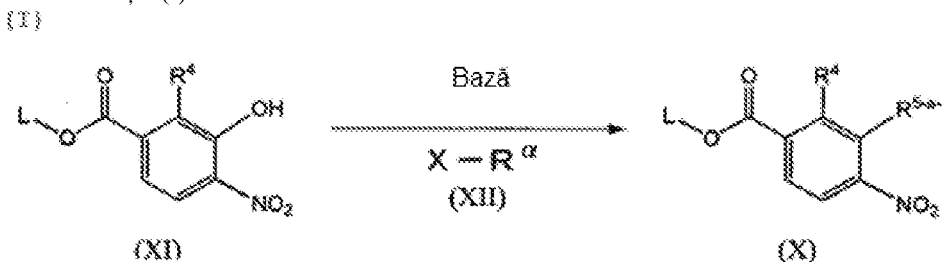
In special, compusul reprezentat prin formula (IX) poate fi preparat prin reacția unui compus reprezentat prin formula (X) cu un tioalcoxid de metal alcalin.

- 5 Tioalcoxidul de metal alcalin folosit pentru reacția de mai sus poate fi, de exemplu, tiometoxid de sodiu sau tioetoxid de sodiu.

10 Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui solvent, după caz, care poate fi orice solvent inert pentru reacție, acesta poate fi, de exemplu, un solvent aprotic polar, cum ar fi acetonitril, DMF, DMSO, DMA, HMPA, sulfolan sau dimetoxietan. In calitate de solvent, unul sau mai mulți dintre ei pot fi selectați corespunzător.

Reacția de mai sus poate fi realizată la temperatura de obicei de la 0 până la 150°C cu durata de reacție de obicei de la 1 minut până la 48 ore.

Compusul reprezentat prin formula (X) de mai sus poate fi preparat in conformitate cu următoarea reacție (I):



- 15 in care R<sup>α</sup> este alchil substituit cu un alcoxi, X este o grupă fugace, cum ar fi grupa halogen sau grupa sulfonyloxi metan, iar L, R<sup>4</sup> și R<sup>5-a-1</sup> sunt așa cum sunt definiți mai sus.

20 In special, compusul reprezentat prin formula (X) poate fi preparat prin reacția unui compus reprezentat prin formula (XI) cu un compus reprezentat prin formula (XII) în prezența unei baze.

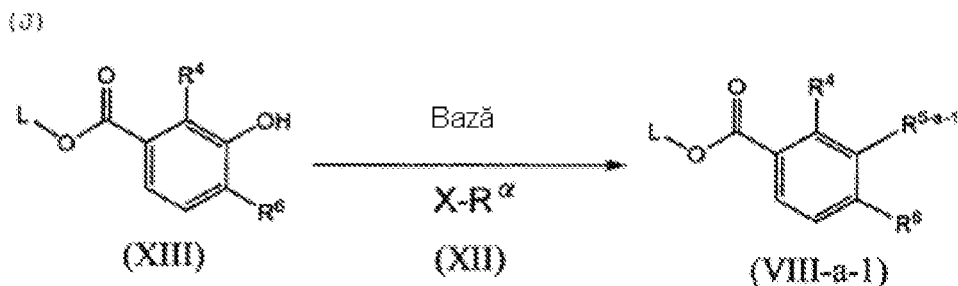
25 Baza folosită în reacția de mai sus poate fi o bază anorganică sau o bază organică. Bază organică poate fi, de exemplu, trietilamina, diizopropiletilamina, piridina, 4-(dimetilamino)piridina sau 2,6-lutidina. Bază anorganică poate fi, de exemplu, un carbonat de metal alcalin, cum ar fi carbonat de sodiu sau carbonat de potasiu; un hidroxid de metal alcalin, cum ar fi hidroxid de sodiu sau hidroxid de potasiu; sau o hidrură de metal alcalin, cum ar fi hidrura de sodiu sau hidrura de potasiu. În calitate de bază una sau mai multe din ele pot fi selectate și amestecate corespunzător pentru utilizare în cantități de la 0,5 până la 100 echivalente cu compusul cu formula (XI).

30 Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui solvent, după caz, care poate fi orice solvent inert pentru reacție, inclusiv cei aduși drept exemplu în reacția (B) de mai sus. Unul sau mai mulți dintre ei pot fi selectați corespunzător.

Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui catalizator, după caz, care poate fi, de exemplu, iodura de potasiu sau iodura de tetra-n-butilamoniu.

35 Reacția de mai sus poate fi realizată la temperatura de reacție de obicei de la 0 până la 150°C cu durata de reacție de obicei de la 1 minut până la 48 ore.

Compusul reprezentat prin formula (VIII-a-1) de mai sus poate fi preparat in conformitate cu următoarea reacție (J), diferită de metoda de mai sus:

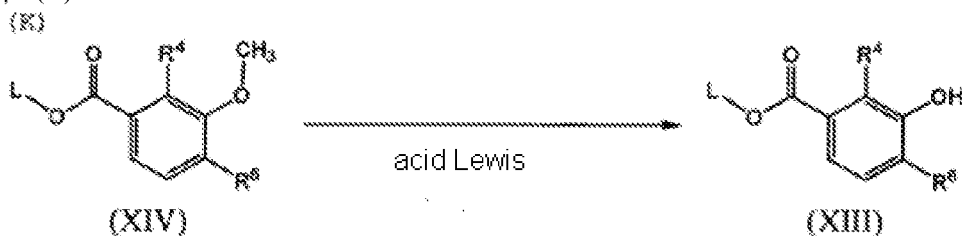


in care L, R<sup>4</sup>, R<sup>5-a-1</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>α</sup> și X sunt așa cum sunt definiți mai sus.

- 5 În special, compusul reprezentat prin formula (VIII-a-1) poate fi preparat prin reacția unui compus reprezentat prin formula (XIII) cu un compus reprezentat prin formula (XII) în prezența unei baze.

Reacția (J) poate fi realizată în același mod ca și reacția (I).

Compusul reprezentat prin formula (XIII) poate fi preparat în conformitate cu următoarea reacție (K):



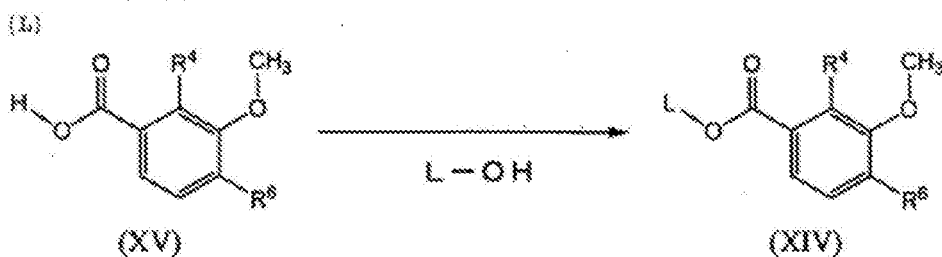
- 10 in care R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> și L sunt așa cum sunt definiți mai sus.

În special, compusul reprezentat prin formula (XIII) poate fi preparat prin reacția unui compus reprezentat prin formula (XIV) cu un acid Lewis, cum ar fi tribromura de bor, clorura de aluminiu sau bromura feroasă.

- 15 Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui solvent, după caz, care poate fi orice solvent inert pentru reacție, acesta poate fi, de exemplu, o hidrocarbură halogenată, cum ar fi clorura de metilen, cloroform, dicloretan sau tricloretan; o hidrocarbură aromatică, cum ar fi benzen, toluen sau xilen; sau un ester, cum ar fi acetat de metil, acetat de etil sau acetat de propil. În calitate de solvent, unul sau mai mulți dintre ei pot fi selectați corespunzător.

- 20 Reacția de mai sus poate fi realizată la temperatura de reacție de obicei de la 0°C până la 150°C cu durata de reacție de obicei de la 1 minut până la 48 ore.

Compusul reprezentat prin formula (XIV) de mai sus poate fi preparat în conformitate cu următoarea reacție (L):



in care R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> și L sunt așa cum sunt definiți mai sus.

- 25 În special, compusul reprezentat prin formula (XIV) poate fi preparat prin reacția de introducere a unei grupe protectoare L într-un compus reprezentat prin formula (XV).

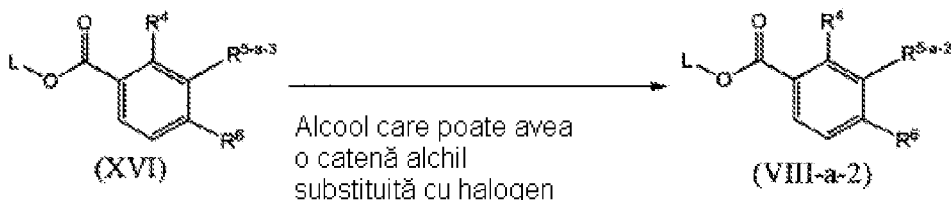
- 30 Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui solvent, după caz, care poate fi orice solvent inert pentru reacție, acesta poate fi, de exemplu, o hidrocarbură aromatică, cum ar fi benzen, toluen sau xilen; un ester, cum ar fi acetat de metil, acetat de etil sau acetat de propil; o hidrocarbură halogenată, cum ar fi clorura de metilen, cloroform, dicloretan sau tricloretan; sau un solvent aprotic polar, cum ar fi acetonitril, DMF, DMSO, DMA, HMPA sau sulfolan. În calitate de solvent, unul sau mai mulți dintre ei pot fi selectați corespunzător.

Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui acid, după caz. Acidul folosit în reacția de mai sus poate fi, de exemplu, acid clorhidric sau acid sulfuric.

Reacția de mai sus poate fi realizată la temperatura de reacție de obicei de la 0 până la 150°C cu durata de reacție de obicei de la 1 minut până la 48 ore.

- 5 Printre compușii reprezentați prin formula (VIII) de mai sus, un compus în care R<sup>5</sup> este R<sup>5-a-2</sup> poate fi preparat în conformitate cu următoarea reacție (M):

(M)



în care R<sup>5-a-2</sup> este alchil substituit cu un alcoxi, R<sup>5-a-3</sup> este bromoalchil, iar L, R<sup>4</sup> și R<sup>6</sup> sunt așa cum sunt definiți mai sus.

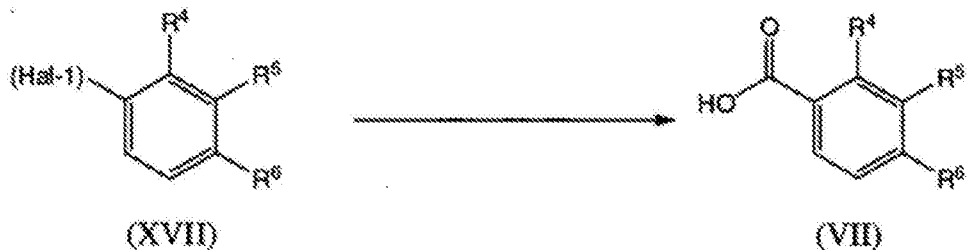
- 10 Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui solvent, după caz, care poate fi orice solvent inert pentru reacție, acesta poate fi, de exemplu, un alcool, cum ar fi metanol sau etanol; un ester, cum ar fi acetat de metil, acetat de etil sau acetat de propil; un eter, cum ar fi dietil eter, dioxan, THF sau dimetoxietan; sau un solvent aprotic polar, cum ar fi acetonitril, DMF, DMSO, DMA, HMPA sau sulfolan. În calitate de solvent, unul sau mai mulți dintre ei pot fi selectați corespunzător.

Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unei baze, după caz, care poate fi, de exemplu, o hidrură de metal alcalin, cum ar fi hidrura de sodiu sau hidrura de potasiu.

Reacția de mai sus poate fi realizată la temperatura de obicei de la 0 până la 150°C cu durata de reacție de obicei de la 1 minut până la 48 ore.

- 20 Compusul reprezentat prin formula (VII) de mai sus poate fi preparat în conformitate cu următoarea reacție (N):

(N)



în care R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> și R<sup>6</sup> sunt așa cum sunt definiți mai sus, iar Hal-1 este halogen.

- 25 În special, compusul reprezentat prin formula (VII) poate fi preparat prin reacția compusului reprezentat prin formula (XVII), monoxidului de carbon sau echivalentului său și H<sub>2</sub>O, în prezența unui catalizator și a unei baze.

- 30 Baza folosită în reacția de mai sus poate fi o bază anorganică sau o bază organică. Bază organică poate fi, de exemplu, trietilamina, tributilamina, diizobutil etilamina, piridina, 4-(dimetilamino)piridina, sau 2,6-lutidina. Bază anorganică poate fi, de exemplu, un carbonat de metal alcalin, cum ar fi carbonat de sodiu, carbonat de potasiu sau carbonat de cesiu; un hidroxid de metal alcalin, cum ar fi hidroxid de sodiu sau hidroxid de potasiu; un hidroxid de metal alcalino-teros, cum ar fi hidroxid de calciu sau hidroxid de bariu; sau un acetat de metal alcalin, cum ar fi acetat de sodiu sau acetat de potasiu. Una sau mai multe dintre aceste baze pot fi selectate sau amestecate corespunzător pentru utilizare în cantități de obicei de la 0,1 până la 100 părți echivalente, de preferință de la 0,5 până la 10 părți echivalente cu compusul reprezentat prin formula (XVII). Dintre aceste baze preferabil poate fi un carbonat de metal alcalin.

- 40 Catalizatorul folosit în reacția de mai sus poate fi, de exemplu, un catalizator metalic, de exemplu, un catalizator de paladiu, cum ar fi clorura de paladiu, acetatul de paladiu, tetrakis(trifenilfosfin)paladiu, diclorobis(trifenilfosfin)paladiu, trans-di(μ-acetat)bis[o-(di-otolilfosfino)benzil]dipaladiu sau cărbune paladat; un catalizator de ruteniu, cum ar fi triruteniu dodecacarbonil; sau un catalizator de rodium, cum ar fi clorobis(cicloocten) rodium (I). Unul sau

mai mulți dintre acești catalizatori pot fi selectați sau amestecați corespunzător pentru utilizare în cantități de obicei de la  $10^{-10}$  până la 1 parte echivalentă, de preferință de la  $10^{-5}$  până la 0,1 părți echivalente cu compusul reprezentat prin formula (XVII). Dintre acești catalizatori preferabil poate fi un catalizator de paladiu.

5 Echivalentul monoxidului de carbon folosit în reacția de mai sus poate fi, de exemplu, hexacarbonil de molibden, acid formic sau cloroform. Monoxidul de carbon sau echivalentul său poate fi supus reacției în cantități de la 1 până la 1000 părți echivalente cu compusul reprezentat prin formula (XVII), dacă e necesar, sub presiune ridicată. Presiunea poate fi selectată corespunzător în intervalul de la 1 până la 100 MPa, de preferință de la 1 până la 10 MPa.

10 Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui solvent, după caz, care poate fi orice solvent inert pentru reacție, și acesta poate fi, de exemplu, un alcool, cum ar fi metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, sec-butanol sau t-butanol; apă; o hidrocarbură halogenată, cum ar fi clorura de metilen, cloroform, dicloroetan sau tricloroetan; o hidrocarbură aromatică, cum ar fi benzen, toluen, xilen, nitrobenzen sau clorbenzen; un ester, cum ar fi acetat de metil, acetat de etil sau acetat de propil; un solvent aprotic polar, cum ar fi acetonitril, DMF, DMSO, DMA, HMPA sau sulfolan; un eter, cum ar fi dietil eter, 1,4-dioxan, THF sau 1,2-dimetoxietan. În calitate de solvent unul sau mai mulți dintre ei pot fi selectați corespunzător pentru utilizare. Dintre acești solvenți, preferabil poate fi, de exemplu, un alcool, iar suplimentar preferabil poate fi, de exemplu, un alcool  $C_4$ .

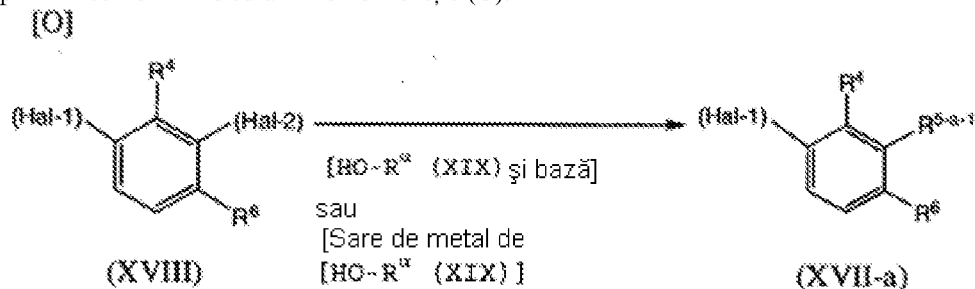
15 Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui ligand, după caz. Ligand poate fi, de exemplu, tri-*t*-butilfosfina, triciclohexilfosfina, trifenilfosfina, tri(*o*-tolil)fosfina, 1,4-bis(difenilfosfino)butan, 1,3-bis(difenilfosfino)pentan sau 1,1'-bis(difenilfosfino)ferocen. Unul sau mai mulți dintre acești liganzi pot fi selectați sau amestecați corespunzător pentru utilizare în cantități de la  $10^{-10}$  până la 1 echivalente, de preferință de la  $10^{-5}$  până la 0,1 părți echivalente cu compusul reprezentat prin formula (XVII).

20 Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui cocatalizator, după caz. Cocatalizator poate fi, de exemplu, o halogenură de metal alcalin, cum ar fi clorura de sodiu, clorura de potasiu, bromura de sodiu sau bromura de potasiu; sau o sare a bazelor cuaternare de amoniu, cum ar fi bromura de tetra(*n*-butil)amoniu. Unul sau mai mulți dintre acești cocatalizatori pot fi selectați sau amestecați corespunzător pentru utilizare în cantități de obicei de la 0,001 până la 1 echivalente, de preferință de la 0,01 până la 0,1 părți echivalente cu compusul reprezentat prin formula (XVII).

30 Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui gaz inert, după caz. Gaz inert poate fi, de exemplu, gaz de nitrogen sau gaz de argon.

Temperatura de realizare a reacției de mai sus este de obicei de la 0 până la 300°C, de preferință de la 120 până la 180°C, iar durata de reacție este de obicei de la 1 minut până la 72 ore, de preferință de la 1 oră până la 24 ore.

40 Printre compușii reprezentați prin formula (XVII), un compus în care  $R^5$  este  $R^{5-a-1}$  poate fi preparat în conformitate cu următoarea reacție (O):



in care  $R^{\alpha}$ , Hal-1,  $R^{5-a-1}$ ,  $R^{\beta}$  și  $R^{\gamma}$  sunt așa cum sunt definiți mai sus, iar Hal-2 este halogen, cu condiția că Hal-1 și Hal-2 pot fi aceiași sau diferiți.

45 Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unei baze, după caz. Bază poate fi, de exemplu, un carbonat de metal alcalin, cum ar fi carbonat de sodiu, carbonat de potasiu sau carbonat de cesiu; un carbonat de metal alcalino-teros, cum ar fi carbonat de calciu sau carbonat de bariu; un hidroxid de metal alcalin, cum ar fi hidroxid de litiu, hidroxid de sodiu sau hidroxid de potasiu; un hidroxid de metal alcalino-teros, cum ar fi hidroxid de calciu sau hidroxid de bariu; o hidruură de metal alcalin, cum ar fi hidruura de litiu, hidruura de sodiu sau hidruura de potasiu; un reactiv alcalin de litiu, cum ar fi *n*-butil litiu; amidură de sodiu ( $\text{NaNH}_2$ );

sau un reactiv Grignard, cum ar fi bromura de metilmagneziu sau clorura de izopropilmagneziu. Dintre aceste baze preferabil poate fi, de exemplu, un hidroxid de metal alcalin sau un carbonat de metal alcalin, iar mai preferabil poate fi, de exemplu, un hidroxid de metal alcalin. Aceste baze pot fi folosite în cantități de obicei de la 0,02 până la 200 părți echivalente, de preferință de la 0,2 până la 20 părți echivalente cu compusul reprezentat prin formula (XVIII). Suplimentar una sau mai multe dintre aceste baze pot fi selectate sau amestecate corespunzător pentru utilizare.

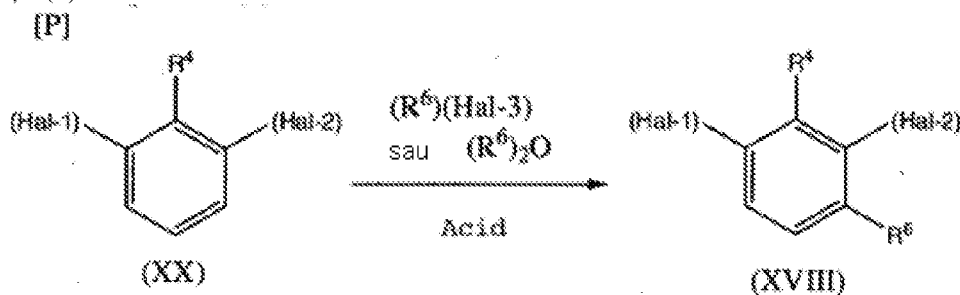
Sarea de metal a compusului reprezentat prin (XIX), folosită în reacția de mai sus, poate fi, de exemplu, o sare de metal alcalin, cum ar fi sarea de sodiu sau sarea de potasiu. Compusul cu formula (XIX) sau sarea sa de metal poate fi folosit în cantități de obicei de la 0,01 până la 100 părți echivalente, de preferință de la 0,1 până la 10 părți echivalente cu compusul cu formula (XVIII).

Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui solvent, după caz, care poate fi orice solvent inert pentru reacție, acesta poate fi, de exemplu, un alcool, cum ar fi metanol, etanol sau 2-metoxietanol; un eter, cum ar fi dietil eter, tetrahidrofuran, 1,4-dioxan, 1,2-dimetoxietan sau ciclohexilmetil eter; un solvent aprotic polar, cum ar fi DMF, DMSO, DMA sau sulfolan; sau un solvent nepolar, cum ar fi o hidrocarbură halogenată, cum ar fi clorura de metilen, cloroform, dicloroetan sau tricloroetan, sau o hidrocarbură aromatică, cum ar fi benzen, toluen, xilen, nitrobenzen sau clorbenzen. Suplimentar, compusul reprezentat prin formula (XIX) poate servi concomitent drept reactiv pentru reacție și drept solvent. În calitate de solvent, unul sau mai mulți dintre ei pot fi selectați corespunzător. Dintre acești solvenți, preferabil poate fi, de exemplu, un solvent nepolar, iar mai preferabilă poate fi, de exemplu, o hidrocarbură aromatică.

Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui gaz inert, după caz. Gaz inert poate fi, de exemplu, gaz de nitrogen sau gaz de argon.

Temperatura de realizare a reacției de mai sus este de obicei de la 0 până la 200°C, de preferință de la 70 până la 150°C, iar durata de reacție este de obicei de la 1 minut până la 48 ore, de preferință de la 30 minute până la 10 ore.

Compusul reprezentat prin formula (XVIII) poate fi preparat în conformitate cu următoarea reacție (P):



în care  $R^4$ ,  $R^6$ , Hal-1 și Hal-2 sunt așa cum sunt definiți mai sus, Hal-3 este halogen, iar Hal-1, Hal-2 și Hal-3 pot fi aceiași sau diferiți.

Acidul folosit în reacția de mai sus poate fi, de exemplu, un acid Lewis, cum ar fi clorura de zinc, bromura de zinc, clorura de aluminiu, bromura de aluminiu, clorura de fier, clorura de bismut, clorura de indiu, clorura de antimoniu, tribromura de bor sau bromura feroasă; acid metansulfonic, acid sulfuric sau acid trifluorometansulfonic, și acesta poate fi folosit în cantități de obicei de la 0,01 până la 100 părți echivalente, de preferință de la 0,1 până la 10 părți echivalente cu compusul reprezentat prin formula (XX). Unul sau mai mulți dintre acești acizi pot fi selectați corespunzător pentru utilizare. Dintre acești acizi, preferabilă poate fi, de exemplu, clorura de fier.

Halogenura de alchilsulfonil [ $(R^6)(\text{Hal-3})$ ] sau anhidrida de acid alchilsulfonic [ $(R^6)_2\text{O}$ ] folosită în reacția de mai sus poate fi luată în cantități de obicei de la 0,01 până la 100 părți echivalente, de preferință de la 0,1 până la 10 părți echivalente cu compusul reprezentat prin formula (XX). Halogen în halogenura de alchilsulfonil poate fi, de exemplu, fluor, clor, brom sau iod. Dintre halogenura de alchilsulfonil sau anhidrida de acid alchilsulfonic, preferabilă poate fi, de exemplu, halogenura de alchilsulfonil.

Reacția de mai sus poate fi realizată în prezența unui solvent, după caz, care poate fi orice solvent inert pentru reacție, acesta poate fi, de exemplu, o hidrocarbură halogenată, cum ar fi clorura de metilen, cloroform, dicloroetan sau tricloroetan; sulfura de carbon sau nitrometan.

Unul sau mai mulți dintre acești solvenți pot fi selectați corespunzător pentru utilizare. Suplimentar, compusul reprezentat prin formula (XX) poate servi concomitent drept reactiv pentru reacție și drept solvent.

5 Temperatura de realizare a reacției de mai sus este de obicei de la 0 până la 250°C, de preferință de la 100 până la 150°C, iar durata de reacție este de obicei de la 1 minut până la 48 ore, de preferință de la 30 minute până la 12 ore.

Când amestecul de reacție care conține compusul cu formula (XVIII) și acidul obținut în urma reacției de mai sus se lasă să se răcească, un acid anorganic și un solvent de alcool se adaugă treptat, prin aceasta chiar după terminarea răcirii, amestecul de reacție nu se solidifică, 10 ceea ce este avantajos din punct de vedere al eficienței tehnologice și duce la ușurarea obținerii unui produs al compusului cu formula (XVIII) cu impurități puține. Acid anorganic folosit în cazul dat, poate fi, de exemplu, acid clorhidric, acid sulfuric, acid azotic sau un amestec al lor, iar preferabil poate fi, de exemplu, acidul clorhidric. Suplimentar solvent de alcool poate fi, de exemplu, metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, sec-butanol, i-propanol sau tert- 15 butanol, iar preferabil poate fi, de exemplu, un alcool C<sub>3</sub> cum ar fi n-propanol sau i-propanol. Ordinea de adăugare a acidului anorganic și a solventului de alcool poate fi astfel încât fie unul se adaugă primul, fie ambele se adaugă concomitent. Totuși este preferabil ca acidul anorganic să se adauge treptat, iar apoi să se adauge solventul de alcool, astfel încât temperatura de reacție a amestecului de reacție să nu scadă rapid și să nu se solidifice prin adăugare.

20 Compusul conform prezentei invenții manifestă efecte erbicide excelente când este utilizat în calitate de ingredient activ al erbicidelor. Domeniul de aplicare se extinde la suprafețele agricole, cum ar fi lanurile de orez, suprafețele cu plante de cultură, livezile și plantațiile de duzi, precum și la suprafețele neagricole, cum ar fi pădurile, drumurile agricole, terenurile pentru jocuri și terenurile industriale. Metoda de aplicare poate fi selectată corespunzător din aplicare în sol, aplicare foliară, aplicare în apă, etc.

Compusul conform prezentei invenții este capabil să combată o varietate mare de buruieni nedorite din familia graminee, cum ar fi *Echinochloa crus-galli* L., *Echinochloa oryzicola* vasing., *Digitaria sanguinalis* L., *Digitaria ischaemum* Muhl., *Digitaria adscendens* Henr., 30 *Digitaria microbachne* Henr., *Digitaria horizontalis* Willd., *Setaria viridis* L., *Setaria faberi* Herrm., *Setaria lutescens* Hubb., *Eleusine indica* L., *Avena fatua* L., *Sorghum halepense* L., *Agropyron repens* L., *Brachiaria plantaginea*, *Panicum maximum* Jacq., *Panicum purpurascens*, *Leptochloa chinensis*, *Leptochloa panicea*, *Poa annua* L., *Alopecurus myosuroides* Huds., *Agropyron tsukushiense* (Honda) Ohwi, *Brachiaria platyphilla* Nash, *Cenchrus echinatus* L., *Lolium multiflorum* Lam. și *Cynodon dactylon* Pers.; ciperacee, cum ar fi 35 *Cyperus iria* L. sau *Cyperus rotundus* L., *Cyperus esculentus* L., *Scirpus juncoides*, *Cyperus serotinus*, *Cyperus difformis*, *Eleocharis acicularis* și *Eleocharis kuroguwai*; alismataceae, cum ar fi *Sagittaria pygmaea*, *Sagittaria trifolia* și *Alisma canaliculatum*; pontederiacee, cum ar fi *Monochoria vaginalis* și *Monochoria korsakowii*; scrofulariacee, cum ar fi *Lindernia pyxidaria* și *Dopatrium junceum*; lythraceae, cum ar fi *Rotala india* și *Ammannia multiflora*; elatinee, cum ar fi 40 *Elatine triandra* SCHK.; malvacee, cum ar fi *Abutilon theophrasti* MEDIC., *Sida spinosa* L.; compositae, cum ar fi *Xanthium strumarium* L., *Ambrosia elatior* L., *Breea setosa* (BIEB.) KITAM., *Galinsoga ciliata* Blake, *Matricaria chamomilla* L.; solanacee, cum ar fi *Solanum nigrum* L. și *Datura stramonium*; amarantacee, cum ar fi *Amaranthus viridis* L. și *Amaranthus retroflexus* L.; poligonacee, cum ar fi *Polygonum lapathifolium* L., *Polygonum persicaria* L., *Polygonum convolvulus* L. și *Polygonum aviculare* L.; crucifere, cum ar fi 45 *Cardamine flexuosa* WITH., *Capsella bursa-pastoris* Medik. și *Brassica juncea* Czern.; convolvulacee, cum ar fi *Ipomoea purpurea* L., *Calystegia arvensis* L. și *Ipomoea hederacea* Jacq.; chenopodiacee, cum ar fi *Chenopodium album* L. și *Kochia scoparia* Schrad.; portulacacee, cum ar fi *Portulaca oleracea* L.; leguminoase, cum ar fi *Cassia obtusifolia* L.; 50 cariofilacee, cum ar fi *Stellaria media* L.; labiate, cum ar fi *Lamium amplexicaule* L.; rubiacee, cum ar fi *Galium spurium* L.; euforbiacee, cum ar fi *Acalypha australis* L.; și commelinaceae, cum ar fi *Commelina communis* L.

De aceea el poate fi efectiv folosit pentru combaterea selectivă sau neselectivă a buruienilor dăunătoare în cultivarea culturilor folositoare, cum ar fi porumbul (*Zea mays* L.), soia (*Glycine max* Merr.), bumbacul (*Gossypium spp.*), graul (*Triticum spp.*), orezul (*Oryza sativa* L.), orzul (*Hordeum vulgare* L.), secara (*Secale cereale* L.), ovăzul (*Avena sativa* L.), sorgul (*Sorghum bicolor* Moench), rapița (*Brassica napus* L.), floarea-soarelui (*Helianthus annuus* L.), sfecla de zahăr (*Beta vulgaris* L.), trestia de zahăr (*Saccharum officinarum* L.), iarba de gazon japoneză (*Zoysia japonica* stend), arahidele (*Arachis hypogaea* L.), inul (*Linum*

*usitatissimum* L.), tutunul (*Nicotiana tabacum* L.) și cafeaua (*Coffea spp.*). În special compuşii conform prezentei invenții sunt folosiți efectiv pentru combaterea selectivă a buruienilor dăunătoare în cultivarea porumbului, soii, bumbacului, grâului, orezului, rapiței, florii-soarelui, sfeclei de zahăr, trestiei de zahăr, ierbii de gazon japoneze, arahidelor, inului, tutunului, cafelei 5 ș.a.m.d., și dintre acestea, în special a porumbului, grâului, orezului, ierbii de gazon japoneze ș.a.m.d. În cultivarea acestor plante de cultură, de exemplu, în cultivarea porumbului, printre buruienile dăunătoare menționate, gramineele și malvaceele sunt, de exemplu, buruienile dăunătoare tipice și *Setaria viridis* L., *Panicum maximum* Jacq. și *Abutilon theophrasti* MEDIC., ce se referă la acestea, pot fi, de exemplu, menționate ca buruieni greu de combătut. Fiind inofensivi pentru plantele de cultură, compuşii conform prezentei invenții pot fi folosiți 10 îndeosebi efectiv pentru combaterea buruienilor dăunătoare de mai sus, precum și pentru combaterea buruienilor dăunătoare greu de combătut, cum ar fi *Setaria viridis* L., *Panicum maximum* Jacq., *Abutilon theophrasti* MEDIC. și *Setaria faberi* Herrm.

Compusul conform prezentei invenții poate fi amestecat cu diverși aditivi agricoli și aplicat 15 sub diverse forme, cum ar fi pulberile, granulele, granulele dispersabile în apă, prafurile umectabile, comprimatele, pilulele, capsulele (inclusiv preparatele acoperite cu peliculă solubilă în apă), suspensiile pe bază de apă, suspensiile pe bază de ulei, microemulsiile, suspoemulsiile, prafurile solubile în apă, concentratele emulsionabile, concentratele solubile sau pastele. Acesta poate fi preparat în orice formă folosită uzual în acest domeniu, cu condiția 20 că prin aceasta este rezolvată problema propusă de prezenta invenție.

Aditivii folosiți la preparare includ, de exemplu, un agent solid, cum ar fi pământ de diatomee, var stins, carbonat de calciu, talc, dioxid de siliciu amorf, caolin, bentonit, amestec de caolinit și sericit, argilă, carbonat de sodiu, bicarbonat de sodiu, mirabilit, zeolit sau amidon; un solvent, cum ar fi apă, toluen, xilen, solvent naftă, dioxan, acetonă, izoforon, metilizobutil 25 cetonă, clorbenzen, ciclohexan, dimetilsulfoxid, N,N-dimetilformamidă, dimetilacetamidă, N-metil-2-pirolidon sau un alcool; un agent activ de suprafață anionic, cum ar fi o sare de acid gras, un benzoat, un alchilsulfosuccinat, un dialchilsulfosuccinat, un policarboxilat, o sare a esterului acidului alchilsulfuric, un alchilsulfat, un alchilarilsulfat, un alchidiglicoletersulfat, o sare a esterului al acidului sulfuric, un alchilsulfonat, un alchilarilsulfonat, un arilsulfonat, un 30 sulfonat de lignină, un alchidifenileter disulfonat, un polistirensulfonat, o sare a esterului acidului alchilfosforic, un alchilarilfosfat, un stirilarilfosfat, o sare a esterului de polioxietilnalchileter al acidului sulfuric, o sare a esterului de polioxietilnalchilariletersulfat, o sare a esterului de polioxietilnalchilarileter al acidului sulfuric, un polioxietilnalchileterfosfat, o sare a esterului de polioxietilnalchilaril al acidului fosforic, o sare a esterului de polioxietilenarileter al acidului fosforic, un sulfonat de naftalină condensat cu formaldehidă sau un sulfonat de alchilnaftalină condensat cu formaldehidă; un agent activ de suprafață nonionic, cum ar fi un ester de sorbitan al acidului gras, un ester de glicerină al acidului gras, o poligliceridă a acidului gras, un alcool poliglicoleter al acidului gras, un glicol acetilenic, un alcool acetilenic, un polimer bloc de oxialchilenă, un polioxietilnalchileter, un 40 polioxietilnalchilarileter, un polioxietilnstirilarileter, un polioxietilenglicolalchileter, un polietilenglicol, un ester de polioxietilen al acidului gras, un ester de polioxietilensorbitan al acidului gras, un ester de polioxietilenglicerină al acidului gras, un ulei de ricin polioxietilen hidrogenat sau un ester polioxipropilen al acidului gras; și un ulei vegetal sau mineral, cum ar fi uleiul de măsline, uleiul de capoc, uleiul de ricin, uleiul de palmier, uleiul de camelia, uleiul 45 de cocos, uleiul de susan, uleiul de porumb, uleiul de orez, uleiul de arahide, uleiul din semințe de bumbac, uleiul de soia, uleiul de rapiță, uleiul de in, uleiul de tung sau parafinele lichide. Acești aditivi pot fi selectați corespunzător pentru folosire aparte sau în combinație ca amestec din două sau mai multe din ele, cu condiția că este rezolvată problema propusă de prezenta invenție. Suplimentar, alți aditivi decât cei menționați mai sus pot fi selectați corespunzător 50 pentru folosire din rândul celor cunoscuți în acest domeniu. De exemplu, în cazul dat pot fi folosiți diverși aditivi uzuali, cum ar fi o umplutură, un îngroșător, un agent împotriva sedimentării, un aditiv anticongelant, un stabilizator al dispersiei, un safener, un agent împotriva mucegaiului, un agent antispumant, un agent de dezintegrare și un liant. Raportul de amestecare a compusului conform prezentei invenții cu acești diverși aditivi poate fi de la 0,1:99,9 până la 95:5, de preferință de la 0,2:99,8 până la 85:15 părți de masă.

Doza de erbicid ce conține compusul conform prezentei invenții nu poate fi definită în general, deoarece aceasta variază în dependență de condițiile meteorologice, starea solului, tipul formulării, tipul buruienilor ce urmează a fi combătute, anotimpul de aplicare etc. Totuși, acesta se aplică de obicei în cantități de compus conform prezentei invenții de la 0,1 până la

5,000 g, de preferință de la 0,5 până la 1000 g, mai de preferință de la 1 până la 500 g per hectar. Prezenta invenție cuprinde această metodă de combatere a buruienilor nedorite prin această aplicare a erbicidului.

5 Suplimentar, erbicidul ce conține compusul conform prezentei invenții poate fi amestecat sau folosit în combinație cu alte chimicale agricole, îngrășăminte sau agenți de reducere a fitotoxicității, prin aceasta obținându-se uneori efecte sau acțiuni sinergice. Aceste alte chimicale agricole cuprind, de exemplu, un erbicid, un fungicid, un antibiotic, un fitohormon și un insecticid. În special, cu ajutorul unei compoziții erbicide mixte ce conține un compus conform prezentei invenții folosit în combinație cu unul sau mai mulți compuși activi ai altor erbicide, varietatea buruienilor combătute, timpul de aplicare a compoziției, efectele erbicide etc. pot fi îmbunătățite în direcțiile dorite. Compusul conform prezentei invenții și compușii activi ai altor erbicide se pot formula separat, astfel încât să se poată amesteca pentru utilizare în timpul aplicării sau se pot formula împreună. Prezenta invenție cuprinde această compoziție erbicidă mixtă.

15 Raportul de amestecare a compusului conform prezentei invenții și a compușilor activi ai altor erbicide nu poate fi definit în general, deoarece acesta variază în dependență de condițiile meteorologice, starea solului, tipul formulării, timpul aplicării, metoda de aplicare etc., însă alte erbicide sunt amestecate în cantități de la 0,001 până la 10000 părți de masă, de preferință de la 0,01 până la 1000 părți de masă per un tip de compus activ, bazate pe 1 parte de masă a compusului conform prezentei invenții. Suplimentar, doza de aplicare se stabilește astfel încât cantitatea totală a compusului activ să fie de la 0,1 până la 10000 g, de preferință de la 0,2 până la 5000 g, mai de preferință de la 10 până la 3000 g, per hectar. Prezenta invenție cuprinde o metodă de combatere a buruienilor nedorite prin aplicarea acestei compoziții erbicide mixte.

25 Alt compus erbicid activ cuprinde, de exemplu, următorii compuși (denumiri comune, inclusiv unele solicitate pentru aprobare de ISO). Chiar dacă aceștia nu se menționează în mod special aici, în cazul în care compușii dați au săruri, esteri alchil etc., aceștia, desigur, sunt toți incluși.

(1) Acei care se consideră că manifestă efecte erbicide prin tulburarea activităților hormonale ale plantelor, cum ar fi grupa fenoxi, așa ca 2,4-D, 2,4-D-butolil, 2,4-D-butil, 2,4-D-dimetilamoniu, 2,4-D-diolamină, 2,4-D-etil, 2,4-D-2-etilhexil, 2,4-D-izobutil, 2,4-D-izooctil, 2,4-D-izopropil, 2,4-D-izopropilamoniu, 2,4-D-sodiu, 2,4-D-izopropanolamoniu, 2,4-D-trolamină, 2,4-DB, 2,4-DB-butil, 2,4-DB-dimetilamoniu, 2,4-DB-izooctil, 2,4-DB-potasiu, 2,4-DB-sodiu, diclorprop, diclorprop-butolil, diclorprop-dimetilamoniu, diclorprop-izooctil, diclorprop-potasiu, diclorprop-P, diclorprop-P-dimetilamoniu, diclorprop-P-potasiu, diclorprop-P-sodiu, MCPA, MCPA-butolil, MCPA-dimetilamoniu, MCPA-2-etilhexil, MCPA-potasiu, MCPA-sodiu, MCPA-tioetil, MCPB, MCPB-etil, MCPB-sodiu, mecoprop, mecoprop-butolil, mecoprop-sodiu, mecoprop-P, mecoprop-P-butolil, mecoprop-P-dimetilamoniu, mecoprop-P-2-etilhexil, mecoprop-P-potasiu, naproanilidă sau clomeprop; grupa de acizi carboxilici aromatici, așa ca 2,3,6-TBA, dicamba, dicamba-butolil, dicamba-diglicolamină, dicamba-dimetilamoniu, dicamba-diolamină, dicamba-izopropilamoniu, dicamba-potasiu, dicamba-sodiu, diclobenil, picloram, picloram-dimetilamoniu, picloram-izooctil, picloram-potasiu, picloram-triizopropanolamoniu, picloram-triizopropilamoniu, picloram-trolamină, triclopir, triclopir-butolil, triclopir-trietilamoniu, clopiralid, clopiralid-olamină, clopiralid-potasiu, clopiralid-triizopropanolamoniu sau aminopiralid; și alții așa ca naptalam, naptalam-sodiu, benazolin, benazolin-etil, quinclorac, quinmerac, diflufenzopir, diflufenzopir-sodiu, fluroxipir, fluroxipir-2-butoxi-1-metiletil, fluroxipir-meptil, clorflurenol sau clorflurenol-metil.

(2) Acei care se consideră că manifestă efecte erbicide prin inhibarea fotosintezei plantelor, cum ar fi grupa ureelor, așa ca clorotoluron, diuron, fluometuron, linuron, izoproturon, metobenzuron, tebutiuron, dimefuron, izouron, carbutilat, metabenziazuron, metoxuron, monolinuron, neburon, siduron, terbumeton sau trietazină; grupa triazinelor, așa ca simazina, atrazina, atraton, simetrin, prometrin, dimetametrin, hexazinona, metribuzin, terbutilazina, cianazina, ametrin, cibutrin, triaziflam, terbutrin, propazina, metamitron, prometon sau indaziflam; grupa uracilelor, așa ca bromacil, bromacil-litiu, lenacil sau terbacil; grupa anilidelor, așa ca propanil sau cipromid; grupa carbamaților, așa ca swep, desmedifam sau fenmedifam; grupa hidroxibenzonitrililor, așa ca bromoxinil, bromoxinil-octanoat, bromoxinil-heptanoat, ioxinil, ioxinil-octanoat, ioxinil-potasiu sau ioxinil-sodiu; și alții, așa ca piridat, bentazon, bentazon-sodiu, amicarbazon, metazol sau pentanoclor.

(3) Grupa cuaternară a sărurilor de amoniu, cum ar fi paraquat sau diquat, care se consideră că se transformă singuri în radicali liberi pentru a forma oxigen activ în organismul plantelor și dau dovadă de eficiență erbicidă rapidă.

5 (4) Acei care se consideră că manifestă efecte erbicide prin inhibarea biosintezei clorofilei plantelor și acumularea anormală a substanței fotosensibilizante de peroxid în organismul plantelor, cum ar fi grupa difenileterilor, așa ca nitrofen, clometoxifen, bifenox, acifluorfen, acifluorfen-sodiu, fomesafen, fomesafen-sodiu, oxifluorfen, lactofen, aclonifen, etoxifen-etil (HC-252), fluoroglicofen-etil sau fluoroglicofen; grupa imidelor ciclice, așa ca clorftalim, flumioxazina, flumiclorac, flumiclorac-pentil, cinidon-etil sau flutiacet-metil; și alții cum ar fi 10 oxadiargil, oxadiazon, sulfentrazon, carfentrazon-etil, tidiazimin, pentoxazon, azafenidin, izopropazol, piraflofen-etil, benzfendizon, butafenacil, flupoxam, fluazolat, profluazol, piraclonil, flufenpir-etil sau bencarbazon.

(5) Acei care se consideră că manifestă efecte erbicide caracterizate prin activități de 15 înălbire prin inhibarea cromogenezei plantelor, cum ar fi carotenoizii, grupa piridazinonilor, așa ca norflurazon, cloridazon sau metflurazon; grupa pirazolilor, așa ca pirazolinat, pirazoxifen, benzofenap, topramezon (BAS-670H) sau pirasulfotol; și alții așa ca amitrol, fluridon, flurtamon, diflufenican, metoxifenon, clomazon, sulcotrion, mesotrion, tembotrion, tefuriltrion (AVH-301), izoxaflutol, difenzoquat, difenzoquat-metilsulfat, izoxaclortol, benzobiclon, picolinafen sau beflubutamid.

20 (6) Acei care manifestă efecte erbicide puternice în special asupra plantelor ierboase, cum ar fi grupa de acizi ariloxifenoxipropionici, așa ca diclofop-metil, diclofop, pirifenop-sodiu, fluazifop-butil, fluazifop, fluazifop-P, fluazifop-P-butil, haloxifop-metil, haloxifop, haloxifop-etotil, haloxifop-P, haloxifop-P-metil, quizalofop-etil, quizalofop-P, quizalofop-P-etil, quizalofop-P-tefuril, cihalofop-butil, fenoxaprop-etil, fenoxaprop-P, fenoxaprop-P-etil, 25 metamifop-propil, metamifop, clodinafop-propargil, clodinafop sau propaquizafop; grupa ciclohexandionelor, așa ca aloxidim-sodiu, aloxidim, cletodim, setoxidim, tralkoxidim, butoxidim, tepraloxidim, profoxidim sau cicloxidim; sau alții, așa ca flamprop-M-metil, flamprop-M sau flamprop-M-izopropil.

30 (7) Acei care se consideră că manifestă efecte erbicide prin inhibarea biosintezei aminoacizilor plantelor, cum ar fi grupa sulfonilureelor, așa ca clorimuron-etil, clorimuron, sulfometuron-metil, sulfometuron, primisulfuron-metil, primisulfuron, bensulfuron-metil, bensulfuron, clorsulfuron, metsulfuron-metil, metsulfuron, cinosulfuron, pirazosulfuron-etil, pirazosulfuron, flazasulfuron, rimsulfuron, nicosulfuron, imazosulfuron, ciclosulfamuron, prosulfuron, azimsulfuron, flupirsulfuron-metil-sodiu, flupirsulfuron, triflusulfuron-metil, 35 triflusulfuron, halosulfuron-metil, halosulfuron, tifensulfuron-metil, tifensulfuron, etoxisulfuron, oxasulfuron, etametsulfuron, etametsulfuron-metil, iodisulfuron, iodisulfuron-metil-sodiu, sulfosulfuron, triasulfuron, tribenuron-metil, tribenuron, tritosulfuron, foramsulfuron, trifloxisulfuron, trifloxisulfuron-sodiu, mesosulfuron-metil, mesosulfuron, ortosulfamuron, flucetosulfuron, amidosulfuron, propirisulfuron (TH-547), NC-620, un 40 compus dezvoltat în WO2005092104; grupa triazolopirimidinasulfonamidelor, așa ca flumetsulam, metosulam, diclosulam, cloransulam-metil, florasulam, penoxsulam sau piroxsulam; grupa imidazolinonelor, așa ca imazapir, imazapir-izopropilamoniu, imazetapir, imazetapir-amoniu, imazaquin, imazaquin-amoniu, imazamox, imazamox-amoniu, imazametabenz, imazametabenz-metil sau imazapic; grupa de acizi pirimidinilsalicilici, așa ca 45 piritiobac-sodiu, bispiribac-sodiu, piriminobac-metil, piribenzoxim, piriftalid, pirimisulfan (KUH-021); grupa sulfonilaminocarboniltriaolinonelor, așa ca flucarbazon, flucarbazon-sodiu, propoxicarbazon-sodiu sau propoxicarbazon; și alții, așa ca glifosat, glifosat-sodiu, glifosat-potasiu, glifosat-amoniu, glifosat-diamoniu, glifosat-izopropilamoniu, glifosat-trimesiu, glifosat-sesquisodiu, glufosinat, glufosinat-amoniu, glufosinat-P, glufosinat-P- 50 amoniu, glufosinat-P-sodiu, bilanafos, bilanafos-sodiu sau cinmetilin.

(8) Acei care se consideră că manifestă efecte erbicide prin inhibarea mitozei celulelor 55 plantelor, cum ar fi grupa dinitroanilinelor, așa ca trifluralin, orizalin, nitratin, pendimetalin, etalfluralin, benfluralin, prodiamina, butralin sau dinitramina; grupa amidelor, așa ca bensulid, napronamida, propizamida sau pronamida; grupa fosforului organic, așa ca amiprofos-metil, butamifos, anilofos sau piperofos; grupa fenil carbamaților, așa ca profam, clorprofam, barban sau carbetamida; grupa cumilaminelor, așa ca daimuron, cumiluron, bromobutid sau metildimron; și alții, așa ca asulam, asulam-sodiu, ditiopir, tiazopir, clortal-dimetil, clortal sau difenamidă.

(9) Acei care se consideră că manifestă efecte erbicide prin inhibarea biosintezei proteice sau biosintezei lipidice a plantelor, cum ar fi grupa cloracetamidelor, așa ca alaclor, metazaclor, butaclor, pretilaclor, metolaclor, S-metolaclor, tenilclor, petoxamid, acetoclор, propaclor, dimetenamida, dimetenamida-P, propisoclor sau dimetaclor; grupa tiocarbamaților, așa ca molinat, dimepiperat, piributicarb, EPTC, butilat, vernolat, pebulat, cicloat, prosulfocarb, esprocarb, tiobencarb, dialat, tri-alat sau orbencarb; și alții, așa ca etobenzanid, mefenacet, flufenacet, tridifan, cafenstrol, fentrazamida, oxaziclomefon, indanofan, benfuresat, piroxasulfon (KIH-485), dalapon, dalapon-sodiu, TCA-sodiu sau acid tricloracetic.

(10) MSMA, DSMA, CMA, endotal, endotal-dipotasiu, endotal-sodiu, endotal-mono(N,N-dimetilalchilamoniu), etofumesat, clorat de sodiu, acid pelargonic, acid nonanoic, fosamina, fosamina-amoniu, pinoxaden, ipfencarbazon (HOK-201), aclolein, sulfamat de amoniu, borax, acid cloroacetic, cloracet de sodiu, cianamida, acid metilarsenic, acid cacodilic, dimetilarsinat de sodiu, dinoterb, dinoterb-amoniu, dinoterb-diolamina, dinoterb-acetat, DNOC, sulfat de fier, flupropanat, flupropanat-sodiu, izoxaben, mefluidida, mefluidida-diolamina, metam, metam-amoniu, metam-potasiu, metam-sodiu, izotiocianat de metil, pentaclorfenol, pentaclorfenoxid de sodiu, laurat de pentaclorfenol, quinoclamina, acid sulfuric, sulfat de uree etc.

(11) Acei care se consideră că manifestă efecte erbicide fiind parazitari pentru plante, cum ar fi *Xanthomonas campestris*, *Epicoccossirus nematosorus*, *Epicoccossirus nematosperus*, *Exserohilum monoseras* sau *Drechsrela monoceras*.

În continuare sunt prezentate exemple ale variantelor preferate de realizare a prezentei invenții, însă se subînțelege că prezenta invenție nici într-un mod nu se limitează la ele. Unele exemple nu sunt acoperite de revendicări.

(1) 1-(1-Etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonat (compusul nr. 2-1)

(2) O compoziție erbicidă ce conține un compus de pirazol conform p. (1) de mai sus sau o sare a sa, și un adjuvant agricol.

(3) O metodă de combatere a plantelor nedorite sau de inhibare a creșterii lor, care cuprinde aplicarea unei cantități efective din punct de vedere erbicid de compus de pirazol conform p. (1) de mai sus sau a sării sale asupra plantelor nedorite sau la locul creșterii lor.

(4) Metodă, conform p. (3) de mai sus, în care plantele nedorite sunt combătute sau creșterea lor este inhibată într-un lan de porumb.

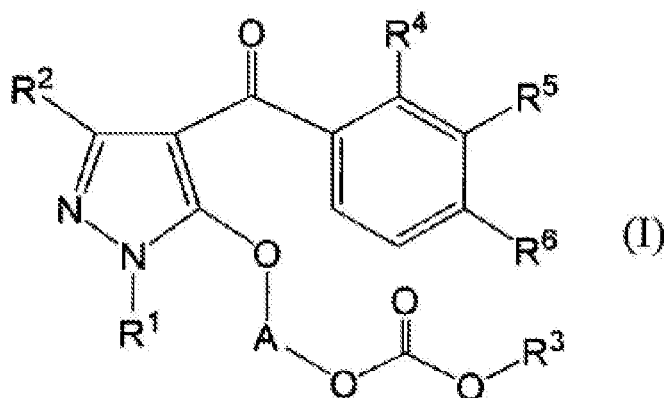
(5) Metodă conform p. (4) de mai sus, în care porumbul este modificat.

(6) Metodă conform p. (3) de mai sus, în care plantele nedorite sunt combătute sau creșterea lor este inhibată într-un lan de grâu, orz sau secară.

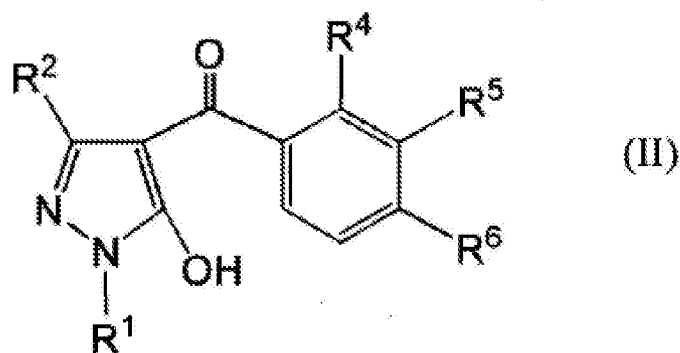
(7) Metodă conform p. (3) de mai sus, în care plantele nedorite sunt combătute sau creșterea lor este inhibată într-un lan de orez.

(8) Metodă conform p. (3) de mai sus, în care plantele nedorite sunt combătute sau creșterea lor este inhibată pe o suprafață neagrăcolă.

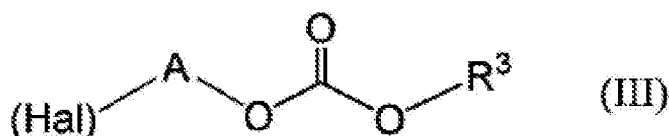
(9) Un procedeu de preparare a compusului de pirazol reprezentat prin formula (I) sau a sării sale:



în care  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  și A sunt așa cum sunt definiți mai sus, care cuprinde reacția unui compus de pirazol reprezentat prin formula (II) sau a sării sale:



in care  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  și  $R^6$  sunt așa cum sunt definiți mai sus, cu un compus reprezentat prin formula (III):

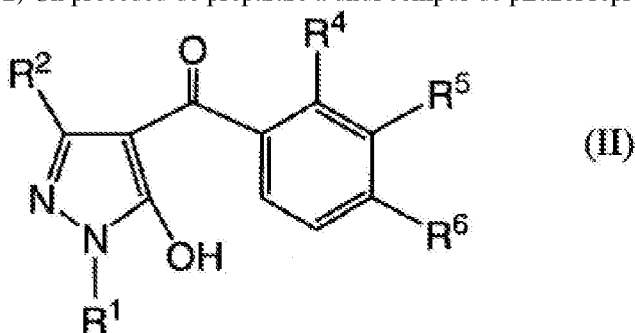


5 in care  $R^3$ , Hal și A sunt așa cum sunt definiți mai sus.

(10) Procedeu, conform p. (9) de mai sus, este realizat în prezența bromurii de n-tetrabutilamoniu și a unui solvent aromatic.

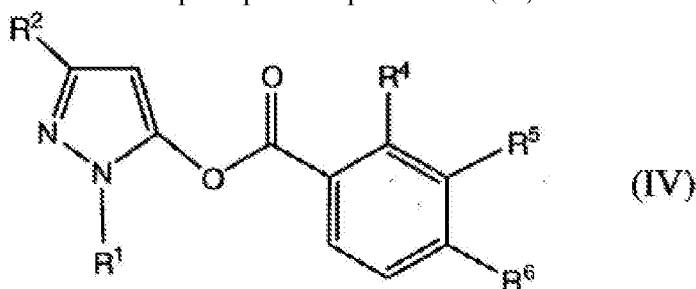
(11) Procedeu, conform p. (10) de mai sus, in care solvent aromatic este toluen.

(12) Un procedeu de preparare a unui compus de pirazol reprezentat prin formula (II):



10

in care  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  și  $R^6$  sunt așa cum sunt definiți mai sus, sau a sării sale, care cuprinde supunerea unui compus reprezentat prin formula (IV):



15

in care  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  și  $R^6$  sunt așa cum sunt definiți mai sus, reacției de regrupare în prezența unui carbonat de metal alcalin și a unui solvent aromatic.

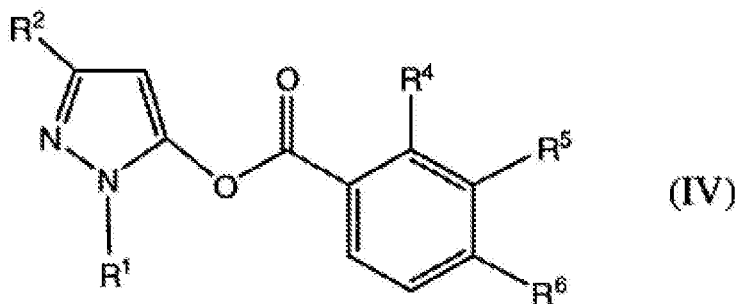
(13) Procedeu, conform p. (12) de mai sus, in care carbonat de metal alcalin este carbonat de potasiu.

(14) Procedeu, conform p. (12) de mai sus, in care solventul aromatic este toluen.

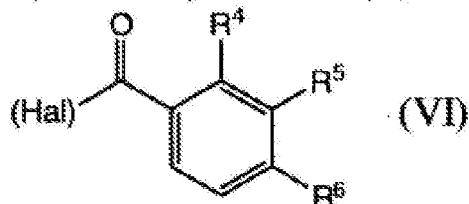
20

(15) Procedeu, conform p. (12) de mai sus, in care sarea cu formula (II) este o sare de potasiu.

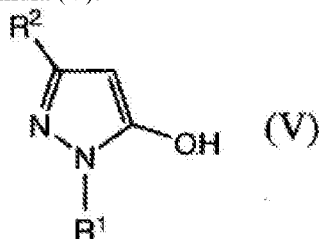
(16) Un procedeu de preparare a unui compus reprezentat prin formula (IV):



in care  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  și  $R^6$  sunt așa cum sunt definiți mai sus, care cuprinde reacția unui compus reprezentat prin formula (VI):

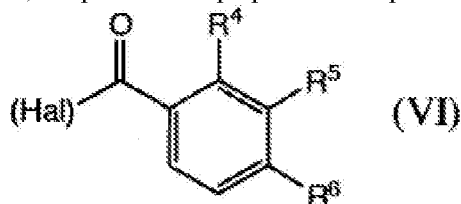


- 5 in care  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  și Hal sunt așa cum sunt definiți mai sus, cu un compus reprezentat prin formula (V):

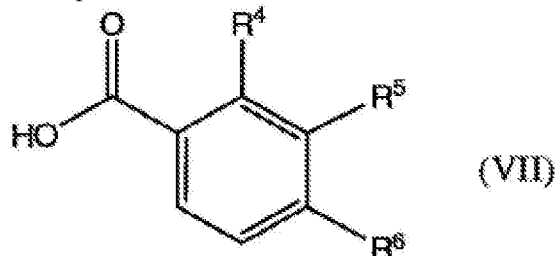


in care  $R^1$  și  $R^2$  sunt așa cum sunt definiți mai sus, sau sarea sa, în prezența unei baze și a unui solvent aromatic.

- 10 (17) Procedul, conform p. (16) de mai sus, în care bază este trietilamina.  
 (18) Procedul, conform p. (16) de mai sus, în care solventul aromatic este toluen.  
 (19) Un procedeu de preparare a compusului reprezentat prin formula (VI):

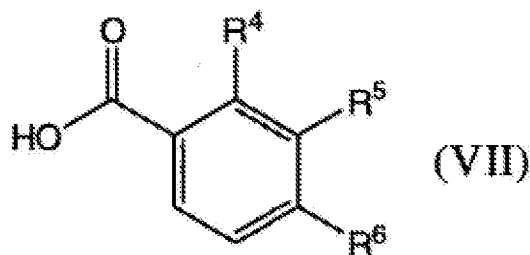


- 15 in care  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  și Hal sunt așa cum sunt definiți mai sus, care cuprinde reacția unui compus reprezentat prin formula (VII):

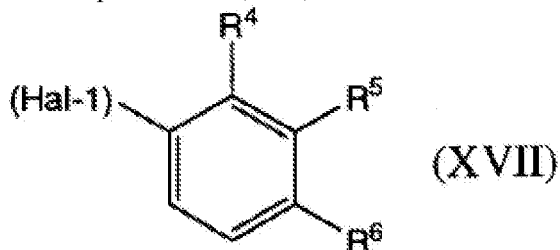


in care  $R^4$ ,  $R^5$  și  $R^6$  sunt așa cum sunt definiți mai sus, cu un agent de halogenare în prezența unui solvent aromatic.

- 20 (20) Procedul, conform p. (19) de mai sus, în care agent de halogenare este clorura de tionil.  
 (21) Procedul, conform p. (19) de mai sus, în care solventul aromatic este toluen.  
 (22) Un procedeu de preparare a compusului reprezentat prin formula (VII):



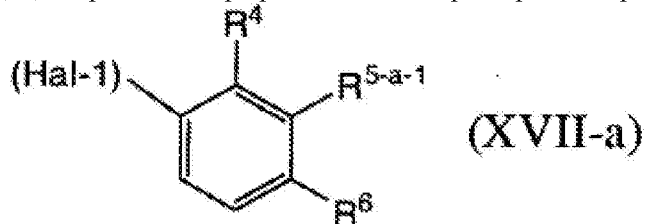
in care  $R^4$ ,  $R^5$  și  $R^6$  sunt așa cum sunt definiți mai sus, care cuprinde reacția unui compus reprezentat prin formula (XVII):



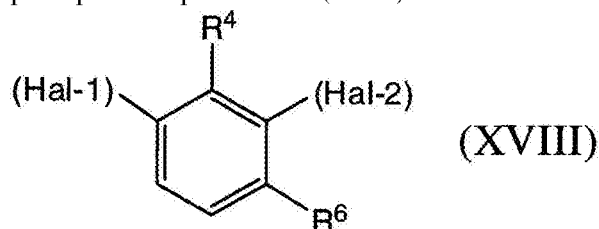
- 5 in care  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  și Hal-1 sunt așa cum sunt definiți mai sus, cu monoxid de carbon sau echivalentul său, și  $H_2O$ , în prezența unui catalizator și a unei baze prin folosire de alcool  $C_4$  în calitate de solvent.

(23) Procedul, conform p. (22) de mai sus, în care alcool  $C_4$  este terț-butanolul.

(24) Un procedeu de preparare a unui compus reprezentat prin formula (XVII-a):



- 10 in care Hal-1,  $R^4$ ,  $R^6$  și  $R^{5-a-1}$  sunt așa cum sunt definiți mai sus, care cuprinde reacția unui compus reprezentat prin formula (XVIII):

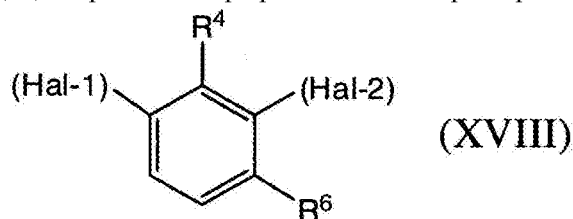


- 15 in care  $R^4$ ,  $R^6$ , Hal-1 și Hal-2 sunt așa cum sunt definiți mai sus, cu un compus reprezentat prin formula (XIX):  $HO-R^\alpha$  în care  $R^\alpha$  este așa cum este definit mai sus, în prezența unui hidroxid de metal alcalin și a unui solvent aromatic.

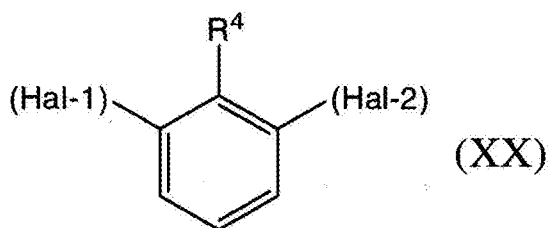
(25) Procedul, conform p. (24) de mai sus, în care hidroxid de metal alcalin este hidroxidul de sodiu.

(26) Procedul, conform p. (24) de mai sus, în care solventul aromatic este toluen.

- 20 (27) Un procedeu de preparare a unui compus reprezentat prin formula (XVIII):

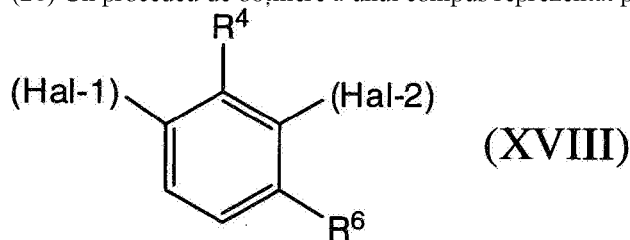


in care Hal-1, Hal-2,  $R^4$  și  $R^6$  sunt așa cum sunt definiți mai sus, care cuprinde reacția unui compus reprezentat prin formula (XX):



in care  $R^4$ , Hal-1 și Hal-2 sunt așa cum sunt definiți mai sus, cu  $(R^6)(\text{Hal-3})$ , in care  $R^6$  și Hal-3 sunt așa cum sunt definiți mai sus, în prezența clorurii de fier.

(28) Un procedeu de obținere a unui compus reprezentat prin formula (XVIII):



5

in care  $R^4$ ,  $R^6$ , Hal-1 și Hal-2 sunt așa cum sunt definiți mai sus, iar Hal-1 și Hal-2 pot fi aceiași sau diferiți, care cuprinde adăugarea unui acid anorganic și a unui solvent de alcool concomitent sau separat la amestecul care conține compusul reprezentat prin formula (XVIII) și un acid.

10 (29) Procedeu, conform p. (28) de mai sus, in care amestecul conform p. (28) de mai sus este un amestec obținut prin reacția conform p. (27).

(30) Procedeu, conform p. (28) de mai sus, in care acidul anorganic este acid clorhidric.

(31) Procedeu, conform p. (30) de mai sus, in care solvent de alcool este un alcool  $C_3$ .

15

#### EXEMPLE

In continuare prezenta invenție va fi descrisă cu referință la Exemple. Totuși, se subînțelege că prezenta invenție nici într-un mod nu se limitează la aceste Exemple specifice. Exemple de preparare a compușilor conform prezentei invenții vor fi descrise în continuare.

#### EXEMPLUL DE PREPARARE 1

20 Prepararea de 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoi)-1H-pirazol-5-iloxi)etil metil carbonat (compusul nr. 2-1)

5-Hidroxi-1-etilpirazol-4-il 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenilcetona (300 mg) s-a dizolvat in 2-butanonă (10 mL), s-a adăugat carbonat de potasiu (130 mg) și bromură de tetrabutilamoniu (15 mg). După agitare la temperatura camerei timp de 10 minute, s-a adăugat la temperatura camerei 1-cloroetilmetilcarbonat (puritate: 85%, 270 mg), după ce a urmat încălzirea și refluxul timp de 3 ore. După terminarea reacției, amestecul de reacție s-a răcit până la temperatura camerei și s-a turnat în apă, apoi s-a extras cu acetat de etil. Stratul organic s-a spălat cu 1N acid clorhidric și soluție apoasă de clorură de sodiu saturată și s-a uscat pe sulfat de sodiu anhidru. Solventul s-a distilat sub presiune redusă. Reziduul obținut s-a purificat prin cromatografie pe coloană cu n-hexan:acetat de etil = 1:1, pentru a obține produsul dorit (180 mg), care reprezintă un solid galben-pal.

#### EXEMPLUL DE PREPARARE 2

35 Prepararea de 1-(1,3-dimetil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoi)-1H-pirazol-5-iloxi)etil metilcarbonat (compusul nr. 1-6)

(1) Acidul 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoic (1 g) s-a dizolvat in cloroform (20 mL), s-a adăugat clorură de oxalil (500 mg), apoi o cantitate catalitică de dimetilformamidă, după care a urmat agitarea la temperatura camerei timp de 3 ore. Apoi solventul s-a distilat sub presiune redusă. Reziduul obținut s-a dizolvat in tetrahidrofuran (5 mL), apoi s-a adăugat încet soluția ce conține 5-hidroxi-1,3-dimetilpirazol (450 mg) dizolvată în tetrahidrofuran (15 mL) și trietilamină (0,65 mL), a urmat încălzirea și refluxul timp de 5 ore. După terminarea reacției, amestecul de reacție s-a răcit până la temperatura camerei și s-a turnat în apă, s-a acidulat cu acid clorhidric diluat, apoi s-a extras cu acetat de etil. Stratul organic s-a spălat cu soluție apoasă de clorură de sodiu saturată și s-a uscat pe sulfat de magneziu. Solventul s-a distilat sub presiune redusă.

40

Reziduul obținut s-a dizolvat în acetonitril (20 mL), iar în timpul răcirii în o baie de gheață s-a adăugat trietilamina (0,65 mL) și cianhidrina de acetonă (100 mg), după care a urmat agitarea la temperatura camerei timp de 18 ore. Soluția de reacție s-a turnat în apă și s-a spălat cu o cantitate mică de acetat de etil. Apoi stratul apos s-a acidulat cu acid clorhidric diluat.

5 Acesta s-a extras cu acetat de etil, iar stratul organic s-a spălat cu soluție apoasă de clorură de sodiu saturată, s-a uscat pe sulfat de magneziu. Solventul s-a distilat sub presiune redusă. Reziduul obținut s-a purificat prin cromatografie pe coloană (solvent de dezvoltare: acetat de etil) pentru a obține 5-hidroxi-1,3-dimetilpirazol-4-il 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-

10 (metilsulfonil)fenil cetona (500 mg, compusul nr. 5-2) sub formă de un solid galben-pal.  
(2) 5-Hidroxi-1,3-dimetilpirazol-4-il 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil cetona (300 mg) s-a dizolvat în 2-butanonă (10 mL), s-a adăugat carbonat de potasiu (130 mg) și bromură de tetrabutil amoniu (15 mg). După agitare la temperatura camerei timp de 10 minute, s-a adăugat la temperatura camerei 1-cloroetilmetilcarbonat (puritate: 85%, 270 mg), apoi a urmat încălzirea și refluxul timp de 3 ore. După terminarea reacției, soluția de reacție s-a răcit până la temperatura camerei și s-a turnat în apă, s-a extras cu acetat de etil. Stratul organic s-a spălat cu 1N soluție clorhidrică și soluție apoasă de clorură de sodiu saturată și s-a uscat pe sulfat de sodiu anhidru. Solventul s-a distilat sub presiune redusă. Reziduul obținut s-a purificat prin cromatografie pe coloană (n-hexan:acetat de etil=1:1) pentru a obține produsul dorit (200 mg) sub formă de un solid galben-pal.

20 EXEMPLUL DE PREPARARE 3

Prepararea de 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1H-pirazol-5-iloxi)etilmetilcarbonat

(1) 2,6-Diclorotoluenul (100 g) s-a amestecat cu clorură de metansulfonil (85,3 g) și s-a încălzit până la 80°C. Apoi s-a adăugat clorura de fier(III) (101 g), amestecul s-a încălzit ulterior până la 120°C și s-a agitat la cald timp de 6 ore. După terminarea reacției, amestecul de reacție s-a răcit până la 90°C, apoi s-a adăugat încet acid clorhidric de 10% (230 mL), astfel încât temperatura amestecului de reacție să nu scadă rapid și să nu se solidifice, la 80°C s-a adăugat suplimentar încet izopropanol (230 mL). Amestecul s-a răcit până la temperatura camerei, apoi, la agitare energetică, s-au adăugat cristale de însămânțare de 1,3-dicloro-2-metil-4-(metilsulfonil)benzen pentru a obține precipitarea solidului. Solidul precipitat s-a colectat prin filtrare și s-a spălat cu un solvent (apă:izopropanol=1:1, 300 mL). Solidul obținut s-a dizolvat în acetat de etil (600 mL) la cald, urmat de filtrare pentru îndepărtarea impurităților insolubile. Filtratul s-a concentrat pentru a obține 1,3-dicloro-2-metil-4-(metilsulfonil)benzen (105 g) sub formă de un solid galben-pal.

35 <sup>1</sup>H-RMN 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 2,57(3H, s), 3,28(3H, s), 7,50(1H, d, J=8,4 Hz), 7,97(1H, d, J=8,4 Hz).

(2) 1,3-Dicloro-2-metil-4-(metilsulfonil)benzenul (13,1 g) s-a amestecat cu toluen (40 mL), s-a adăugat 2-metoxietanol (4,49 g) și hidroxid de sodiu (4,55 g), după care a urmat încălzirea și refluxul timp de 3 ore. După terminarea reacției, amestecul de reacție s-a răcit până la temperatura camerei, iar solventul s-a distilat sub presiune redusă. La reziduul obținut s-a adăugat un solvent mixt de metanol (12 mL) și apă (48 mL), a urmat agitarea pentru catva timp. Apoi solidul format s-a colectat prin filtrare, ulterior s-a spălat cu apă și s-a uscat pentru a obține 1-cloro-3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzen (12,4 g) sub formă de solid galben-pal.

45 <sup>1</sup>H-RMN 300 MHz (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 2,41(3H, s), 3,25 (3H, s), 3,48 (3H, s), 3,78-3,81 (2H, m), 4,20-4,22 (2H, m), 7,33 (1H, d, J=8,4 Hz), 7,76 (1H, d, J=8,7 Hz).

(3) 12,5 mL de apă s-au adăugat la 237,5 mL de terț-butanol, apoi s-a suflat gaz de nitrogen timp de 5 minute pentru a îndepărta oxigenul dizolvat, preparând astfel solventul de reacție. În autoclava de 500 mL, s-au introdus 50,0 g de 1-cloro-3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzen, 28,5 g de carbonat de sodiu, 1,5 g de 1,4-bis(difenilfosfino)butan, solventul de reacție de mai sus și 1,5 g de Pd/C de 5%, s-a închis autoclava. Prin agitare, s-a spălat cu nitrogen (5,0 MPa) de două ori, apoi cu monoxid de carbon (5,0 MPa) de două ori. La sfârșit s-a introdus monoxid de carbon (2,5 MPa). Autoclava s-a încălzit într-un cuptor electric până la 160°C, după care a urmat agitarea timp de 7 ore (300 rps). După răcire până la temperatura camerei, gazul de monoxid de carbon rămas în autoclavă s-a înlăturat. Conținutul s-a turnat în apă și acetat de etil, iar impuritățile insolubile s-au filtrat cu celit. Apoi filtratul s-a supus separării lichidului și stratul apos s-a spălat de două ori cu acetat de etil. Stratul apos s-a acidulat cu acid clorhidric (pH=1), apoi s-a extras cu acetat de etil. Stratul organic s-a spălat cu soluție apoasă de clorură de sodiu saturată și s-a uscat pe sulfat de sodiu, apoi solventul s-a

distilat sub presiune redusă pentru a obține acidul 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoic (50.1 g). Ulterior solidul obținut s-a spălat cu 150 mL de hexan, apoi s-a colectat prin filtrare și s-a uscat sub presiune redusă pentru a obține acidul 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoic (48.1 g) sub formă de solid alb.

5  $^1\text{H-RMN}$  300 MHz ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 2,63 (3H, s), 3,31 (3H, s), 3,50 (3H, s), 3,82-3,85 (2H, m), 4,22-4,25 (2H, m), 7,92 (2H, s).

(4) Acidul 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoic (100 g) s-a amestecat cu toluen (300 mL), s-a adăugat clorură de tionil (47,5 g) și DMF (2,5 g), după care a urmat încălzirea și agitarea la 100°C timp de 2 ore. După terminarea reacției, 180 mL de toluen s-au distilat sub presiune redusă pentru a obține soluție de clorură de 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil.

(5) La 1-etil-5-hidroxipirazol (42,8 g) s-a adăugat toluen (150 mL) și trietilamină (38,6 g) pentru a obține o soluție omogenă, în soluția menținută la temperatura de cel mult 30°C s-a adăugat picătură cu picătură soluție de clorură acidă obținută în p. (4) de mai sus. Ulterior interiorul recipientului s-a spălat cu toluen (20 mL), iar soluția de clorură acidă rămasă s-a adăugat picătură cu picătură în soluția de reacție. După agitare la temperatura camerei timp de 1 oră, agitarea s-a produs ulterior la 80°C timp de 0,5 ore. Soluția de reacție s-a răcit până la temperatura camerei, apoi s-a turnat în apă (150 mL) pentru separarea lichidului. După separarea lichidului, stratul apos s-a extras cu toluen (200 mL) și s-a spălat cu o cantitate mică de soluție apoasă de clorură de sodiu saturată. Apoi stratul organic s-a adunat și s-a uscat pe sulfat de magneziu. Sulfatul de magneziu s-a filtrat, după care a urmat spălarea cu toluen (50 mL) pentru a obține soluție de toluen de 1-etil-1H-pirazol-5-il 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoat.

Din soluția de toluen s-a prelevat o cantitate foarte mică, s-a distilat toluenul din soluție, spectrul  $^1\text{H-RMN}$  a confirmat formarea sa.

$^1\text{H-RMN}$  400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 1,46(3H, t,  $J=7,6$  Hz), 2,64(3H, s), 3,31(3H, s), 3,48(3H, s), 3,81 (2H, t,  $J=4,4$  Hz), 4,16(2H, q,  $J=7,6$  Hz), 4,24(2H, t,  $J=4,4$  Hz), 6,30(1H, d,  $J=2,0$  Hz), 7,53(1H, d,  $J=2,0$  Hz), 7,95(1H, d,  $J=8,4$  Hz), 7,97(1H, d,  $J=8,4$  Hz).

(6) Soluția de toluen obținută în p.(5) s-a transferat într-un recipient dotat cu un aparat de uscare azeotropică, unde o parte de toluen (cca 100 mL) s-a distilat împreună cu apa inclusă. Soluția s-a răcit până la 80°C, apoi s-au adăugat DMF (40 mL) și carbonat de potasiu sub formă de pulbere (33,6 g). Prin agitare energetică, s-au efectuat încălzirea și refluxul, iar toluenul (cca 100 mL) s-a distilat prin distilare azeotropică. Distilarea azeotropă s-a efectuat timp de 3 ore, apoi o parte din solvent s-a distilat sub presiune redusă pentru a obține soluția de toluen ce conține sare de potasiu de (5-hidroxi-1-etilpirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)cetonă.

(7) 1-Cloretilesterul acidului cloroformic (250 g) s-a dizolvat în eter dietilic (1 L), în timpul răcirii cu gheață s-a adăugat consecutiv picătură cu picătură metanol (59 g) și trietilamină (195 g), după care s-a efectuat agitarea la temperatura camerei timp de 1 oră. Pentru separarea lichidului în sistem s-a adăugat apă (250 mL), stratul organic s-a spălat cu acid clorhidric diluat. Reziduu obținut prin distilarea solventului s-a supus distilării sub presiune redusă pentru a obține 1-cloretilmetilcarbonat (217,6 g, b.p. 85-90°C/0,085-0,093 MPa).

$^1\text{H-RMN}$  400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 1,79(3H, d,  $J=4,4$  Hz), 3,82(3H, s), 6,39(1H, q,  $J=6,0$  Hz).

(8) Soluția de toluen obținută în p.(6) s-a răcit până la 90°C, s-a adăugat bromură de tetra-n-butilamoniu (5,6 g), apoi s-a adăugat încet picătură cu picătură 1-cloretil metil carbonat (62,5 g). După aceasta, soluția de reacție s-a agitat la 100°C timp de 3 ore, apoi s-a răcit până la 50°C. S-a adăugat hexan (150 mL), a urmat agitarea timp de 30 minute. Ulterior s-au adăugat consecutiv apă (100 mL) și acid clorhidric 3N (100 mL), apoi s-a agitat la temperatura camerei timp de 30 minute. Cristalele precipitate s-au colectat prin filtrare, s-au spălat cu apă și suplimentar cu un amestec (300 mL) de hexan:toluen=1:2, pentru a obține produsul dorit uscat (120,9 g) sub formă de un solid cafeniu.

#### EXEMPLUL DE PREPARARE 4

Prepararea de 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1H-pirazol-5-iloxi)etilmetilcarbonat

(1) În metanol (20 mL) s-au amestecat 5-hidroxi-1-etilpirazol-4-il 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenilcetonă (1 g) și hidroxid de potasiu (180 mg), a urmat încălzirea și refluxul timp de 1 oră. Soluția obținută s-a răcit până la temperatura camerei, apoi solventul s-a

distilat sub presiune redusă pentru a obține sare de potasiu de (1-etil-5-hidroxi-pirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)etonă (1 g) sub formă de ulei cafeniu-pal.

<sup>1</sup>H-RMN 400 MHz (CD<sub>3</sub> OD δ ppm): 1,21 (3H, t, J=7,2 Hz), 2,27(3H, s), 3,27(3H, s), 3,42(3H, s), 3,76(4H, m), 4,19(2H, m), 7,15(1H, d, J=7,6 Hz), 7,75(1H, d, J=7,6 Hz).

- 5 (2) Sarea de potasiu de (5-hidroxi-1-etilpirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)etonă (1 g) obținută în p. (1) se dizolvă în 2-butanonă (10 mL), se adaugă bromură de tetrabutilamoniu (15 mg). După aceasta reacția se realizează în aceeași manieră ca și în Exemplul de Preparare 1 pentru a obține produsul dorit.

#### EXEMPLUL DE PREPARARE 5

- 10 Prepararea de 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1H-pirazol-5-iloxi)etilmetilcarbonat

(1) Sarea de sodiu de (1-etil-5-hidroxi-pirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)etonă (1 g) s-a obținut prin realizarea reacției în aceeași manieră ca și în Exemplul de Preparare 4, cu excepția faptului că hidroxidul de potasiu din Exemplul de

- 15 Preparare 4 a fost înlocuit cu hidroxid de sodiu.

<sup>1</sup>H-RMN 400 MHz (CD<sub>3</sub>OD δ ppm): 1,20(3H, t, J=7,2 Hz), 2,27(3H, s), 3,26(3H, s), 3,42(3H, s), 3,74(2H, q, J=7,2 Hz), 3,77(2H, m), 4,18(2H, m), 7,16(1H, d, J=8,4 Hz), 7,74(1H, d, J=8,4 Hz).

- 20 (2) Sarea de sodiu (300 mg) de (1-etil-5-hidroxi-pirazol-4-il)(3-(2-metoxietoxi-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil)etonă (1 g) obținută în p. (1) s-a supus reacției în aceeași manieră ca și în Exemplul de Preparare 4(2) pentru a obține produsul dorit.

#### EXEMPLUL DE PREPARARE 6

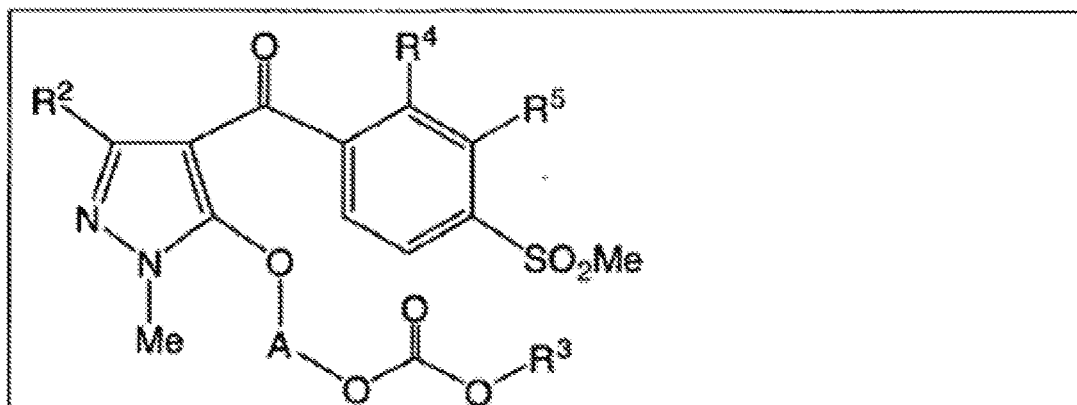
Prepararea de 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1H-pirazol-5-iloxi)etilmetilcarbonat

- 25 (1) Acidul 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoic (500 mg) s-a dizolvat în cloroform (20 mL), s-a adăugat clorură de oxalil (500 mg) și o cantitate catalitică de DMF, a urmat agitarea la temperatura camerei timp de 3 ore. Sub presiune redusă solvenții și excesul de reactiv s-au distilat pentru a obține clorură de 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil (520 mg) sub formă de produs uleios.

- 30 <sup>1</sup>H-RMN 400 MHz (CDCl<sub>3</sub> δ ppm): 2,50(3H, s), 3,26(3H, s), 3,44(3H, s), 3,77(2H, m), 4,18(2H, m), 7,92(1H, d, J=8,8 Hz), 7,96(1H, d, J=8,8 Hz).

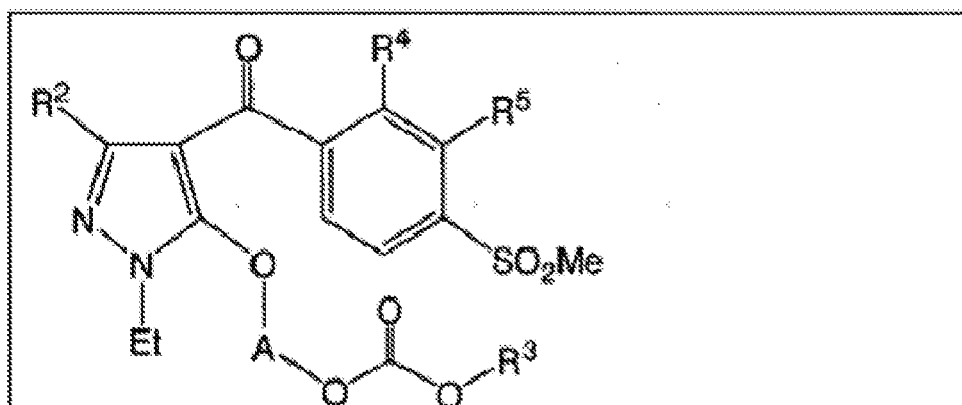
(2) Din clorura de 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil obținută în p. (1) de mai sus se prepară o soluție de toluen și se supune reacției în aceeași manieră ca și în Exemplul de Preparare de mai sus 3(5) pentru a obține produsul dorit.

- 35 In continuare sunt prezentate în Tabelele 1-8, pe lângă compusul revendicat 2-1, și exemple de compuși de referință, iar datele lor de spectru <sup>1</sup>H-RMN sunt prezentate în Tabelul 9. Acești compuși pot fi preparați în conformitate cu Exemplele de Preparare de mai sus sau cu diverse procedee menționate mai sus. În Tabelele 1-9, No. reprezintă numărul compusului. Suplimentar, în tabele, Me reprezintă o grupă metil, Et reprezintă o grupă etil, n-Pr reprezintă o grupă n-propil, i-Pr reprezintă o grupă izopropil. Suplimentar, partea stângă a -A- este legată de
- 40 partea pirazol, iar partea dreaptă a -A- este legată de partea carbonat.



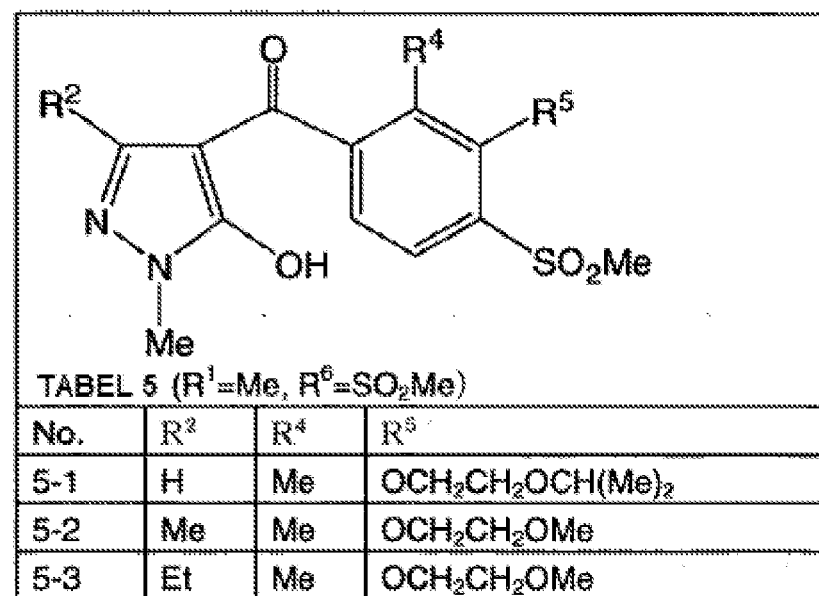
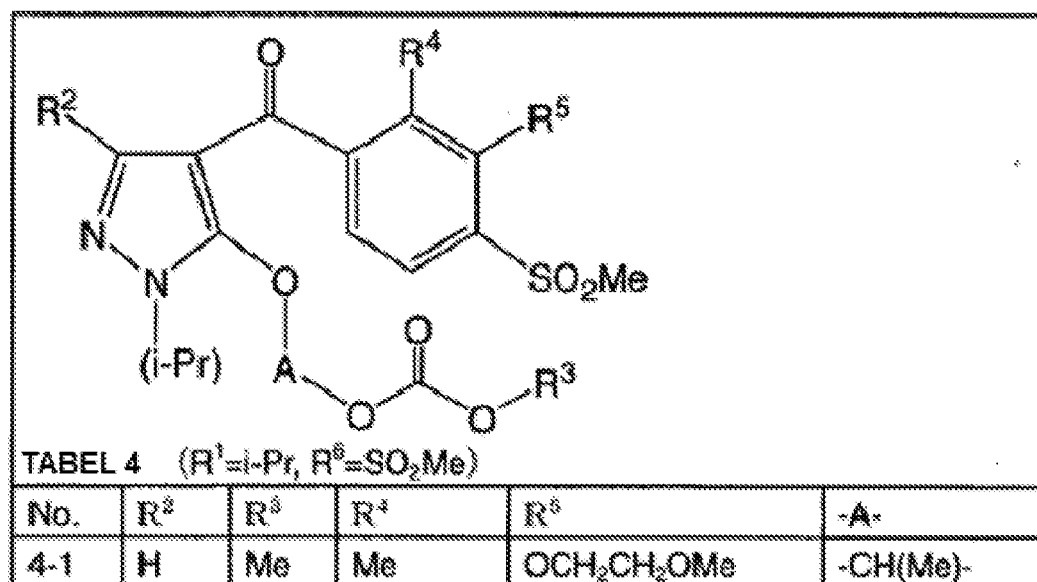
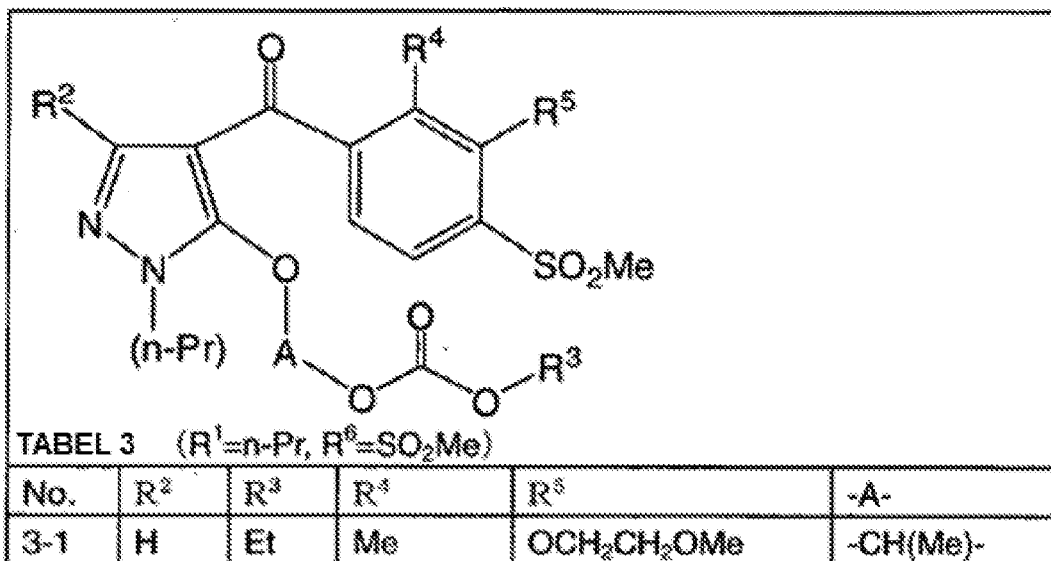
TABEL 1 ( $R^1=Me$ ,  $R^6=SO_2Me$ )

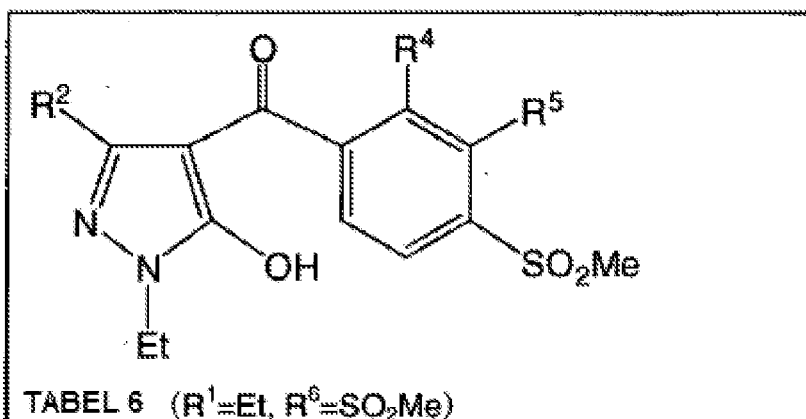
No.	$R^2$	$R^3$	$R^4$	$R^5$	-A-
1-1	H	Me	Me	CH <sub>2</sub> OEt	-CH(Me)-
1-2	H	Me	Me	C(O)OMe	-CH(Me)-
1-3	H	Me	Me	CH <sub>2</sub> OMe	-CH(Me)-
1-4	H	Et	Me	CH <sub>2</sub> OEt	-CH(Me)-
1-5	H	Et	Me	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH(Me) <sub>2</sub>	-CH(Me)-
1-6	Me	Me	Me	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	-CH(Me)-



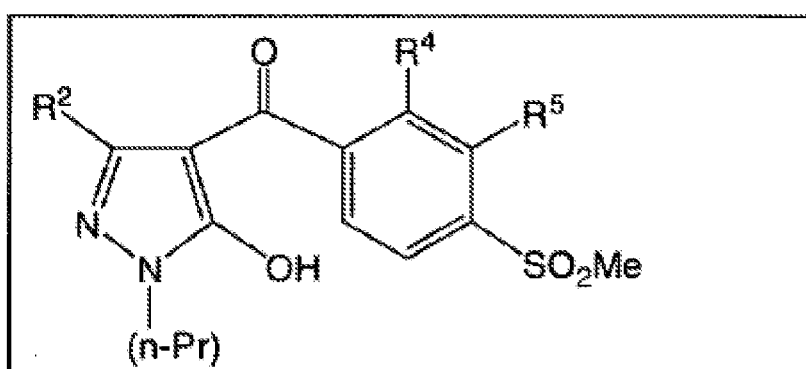
TABEL 2 ( $R^1=Et$ ,  $R^6=SO_2Me$ )

No.	$R^2$	$R^3$	$R^4$	$R^5$	-A-
2-1	H	Me	Me	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	-CH(Me)-
2-2	H	Et	Me	C(O)OMe	-CH(Me)-
2-3	Me	Et	Me	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	-CH(Me)-

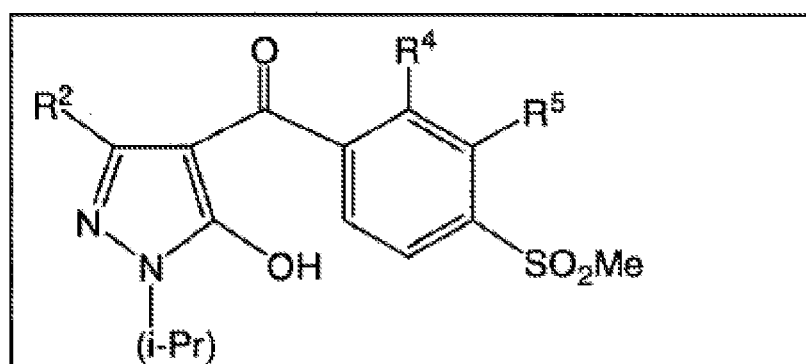




No.	$R^2$	$R^4$	$R^5$
6-1	Me	Me	$OCH_2CH_2OMe$



No.	$R^2$	$R^4$	$R^5$
7-1	H	Me	$OCH_2CH_2OMe$



No.	$R^2$	$R^4$	$R^5$
8-1	H	Me	$OCH_2CH_2OMe$
8-2	Me	Me	$OCH_2CH_2OMe$

# MD 4264 B1 2013.12.31

TABELUL 9

Nr.	<sup>1</sup> H-RMN δ ppm (Aparatul de măsurare: JEOL-GSX(400 MHz)(Solvent: CDCL <sub>3</sub> dacă nu se specifică altfel, și în cazul în care s-a folosit acetonă deuterizată, se identifică ca „în Acetonă-d <sub>6</sub> ”)
1-1	1,25(3H, t, J=7,0 Hz), 1,76(3H, d, J=5,2 Hz), 2,42(3H, s), 3,24(3H, s), 3,68(1 H, q, J=7,0 Hz), 3,69(3H, s), 3,72(3H, s), 4,99(2H, br s), 6,74(1H, q, J=5,2 Hz), 7,26(1H, s), 7,42(1H, d, J=8,0 Hz), 8,04(1H, d, J=8,0 Hz).
1-2	1,77(3H, d, J=5,02 Hz), 2,32(3H, s), 3,18(3H, s), 3,69(3H, s), 3,71(3H, s), 3,98(3H, s), 6,73(1H, q, J=5,2 Hz), 7,27(1H, s), 7,52(1H, d, J=8,0 Hz), 7,94(1H, d, J=8,0 Hz).
1-3	1,77(3H, d, J=5,2 Hz), 2,41(3H, s), 3,21(3H, s), 3,49(3H, s), 3,69(3H, s), 3,71 (3H, s), 4,95(2H, br s), 6,74(1H, q, J=5,2 Hz), 7,25(1H, s), 7,42(1H, d, J=8,4 Hz), 8,04(1H, d, J=8,4 Hz).
1-4	1,24(6H, m), 1,76(3H, d, J=5,6 Hz), 2,42(3H, s), 2,23(3H, s), 3,68(2H, q, J=6,8 Hz), 3,69(3H, s), 4,11(2H, q, J=7,2 Hz), 4,99(2H, br s), 6,73(1H, q, J=5,6 Hz), 7,26(1H, s), 7,42(1H, d, J=8,0 Hz), 8,04(1H, d, J=8,0 Hz).
1-5	1,19(6H, d, J=6,0 Hz), 1,24(3H, t, J=7,2 Hz), 1,76(3H, d, J=5,2 Hz), 2,35(3H, s), 3,29(3H, s), 3,68(1H, m), 3,69(3H, s), 3,81(2H, m), 4,11(2H, q, J=7,2 Hz), 4,21(2H, m), 6,70(1H, q, J=5,2 Hz), 7,23(1H, d, J=8,0 Hz), 7,28(1H, s), 7,87(1H, d, J=8,0 Hz).
1-6	1,44(3H, d, J=6,4 Hz), 1,93(3H, s), 2,32(3H, s), 3,27(3H, s), 3,45(3H, s), 3,62(3H, s), 3,71(3H, s), 3,79(2H, t, J=4,8 Hz), 4,22(2H, t, J=4,8 Hz), 6,21(1H, q, J=6,4 Hz), 7,20(1H, d, J=8,0 Hz), 7,88(1H, d, J=8,0 Hz).
2-1	1,40(3H, t, J=7,2 Hz), 1,77(3H, d, J=5,2 Hz), 2,35(3H, s), 2,94(3H, s), 3,46(3H, s), 3,71(3H, s), 3,80(2H, t, J=4,4 Hz), 4,05 (2H, m), 4,24(2H, t, J=4,4 Hz), 6,78(1H, q, J=5,2 Hz), 7,26(1H, d, J=7,6 Hz), 7,28(1 H, s), 7,88(1H, d, J=7,6 Hz).
2-2	1,23(3H, t, J=7,0 Hz), 1,40(3H, t, J=7,4 Hz), 1,76(3H, d, J=5,6 Hz), 2,33(3H, s), 3,18(3H, s), 3,97(3H, s), 4,04,1(4H, m), 6,79(1H, q, J=5,6 Hz), 7,27(1H, s), 7,52(1H, d, J=8,0 Hz), 7,94(1H, d, J=8,0 Hz).
2-3	1,18(3H, t, J=7,2 Hz), 1,35(3H, t, J=7,2 Hz), 1,96(3H, d, J=5,2 Hz), 2,33(3H, s), 2,79(3H, s), 3,35 (3H, s), 3,42(3H, s), 3,80(2H, t, J=4,4 Hz), 3,96(2H, q, J=7,2 Hz), 4,10(2H, m), 4,25(2H, t, J=4,4 Hz), 6,20(1H, q, J=5,2 Hz), 7,30(1H, d, J=7,6 Hz), 7,85(1H, d, J=7,6 Hz).
3-1	0,87(3H, t, J=7,2 Hz), 1,19(3H, t, J=7,2 Hz), 1,27(2H, m), 1,70(3H, d, J=5,2 Hz), 2,33(3H, s), 3,32(3H, s), 3,41 (3H, s), 3,80(2H, t, J=7,2 Hz), 4,04(2H, q), 4,27(2H, q, J=7,2 Hz), 6,77(1H, q, J=5,2 Hz), 7,32(1H, d, J=8 Hz), 7,38(1H, s), 7,83(1H, d, J=8 Hz).
4-1	1,40(3H, d, J=6,4 Hz), 1,42(3H, d, J=6,4 Hz), 1,77(3H, d, J=5,2 Hz), 2,35(3H, s), 3,29(3H, s), 3,46(3H, s), 3,70(3H, s), 3,80(2H, t, J=4,4 Hz), 4,24(2H, t, J=4,4 Hz), 4,65(1H, m), 6,76(1H, q, J=5,2 Hz), 7,26(1H, d, J=8,4 Hz), 7,28(1H, s), 7,88(1H, d, J=8,4 Hz).
5-1	1,17(6H, d, J=6,0 Hz), 2,38(3H, s), 3,33(3H, s), 3,67(3H, s), 3,69(1H, m), 3,84(2H, m), 3,23(2H, m), 7,44(1 H, d, J=8,4 Hz), 7,81(1H, s), 7,85(1H, d, J=8,4 Hz); (în acetonă-d <sub>6</sub> ).
5-2	1,61 (3H, s), 2,26(3H, s), 3,25(3H, s), 3,42(3H, s), 3,58(3H, s), 3,78(2H, t, J=4,4 Hz), 4,19(2H, t, J=4,4 Hz), 7,11(1H, d, J=8,0 Hz), 7,87(1H, d, J=8,0 Hz), 10,01(1H, bs).
5-3	0,85(3H, t, J=7,2 Hz), 1,99(2H, q, J=7,2 Hz), 2,30(3H, s), 3,28(3H, s), 3,45(3H, s), 3,63(3H, s), 3,79(2H, t, J=4,4 Hz), 4,22(2H, t, J=4,4 Hz), 7,16(1 H, d, J=8,0 Hz), 7,90(1H, d, J=8,0 Hz).
6-1	1,35(3H, t, J=7,2 Hz), 1,66(3H, s), 2,30(3H, s), 3,20(3H, s), 3,41(3H, s), 3,79(2H, t, J=4,4 Hz), 3,97(2H, q, J=7,2 Hz), 4,26(2H, t, J=4,4 Hz), 7,30(1H, d, J=8,0 Hz), 7,86(1H, d, J=8,0); (în acetonă-d <sub>6</sub> ).
7-1	0,92(3H, t, J=7,2 Hz), 1,56(3H, s), 1,84(2H, q, J=7,2 Hz), 2,38(3H, s), 3,30(3H, s), 3,41 (3H, s), 3,80(2H, t, J=4,4 Hz), 3,97(2H, t, J=7,2 Hz), 4,19(2H, t, J=4,4 Hz), 7,40(1H, s), 7,46(1H, d, J=7,2 Hz), 7,86(1H, d, J=7,2 Hz); (în acetonă-d <sub>6</sub> ).
8-1	1,48(6H, d, J=7,2 Hz), 2,40(3H, s), 3,30(3H, s), 3,46(3H, s), 3,80(2H, t, J=4,4 Hz), 4,24(2H, t, J=4,4 Hz), 4,57(1H, m), 7,34(1H, s), 7,36(1H, d, J=8,0 Hz), 7,91(1H, d, J=8,0 Hz).
8-2	1,4(6H, d, J=7,2 Hz), 1,67(3H, s), 2,32(3H, s), 3,29(3H, s), 3,46(3H, s), 3,79(2H, t, J=4,4 Hz), 4,23(2H, t, J=4,4 Hz), 4,54(1 H, m), 7,16(1H, d, J=8,0 Hz), 7,91(1H, d, J=8,0 Hz).

In continuare sunt descrise Exemplele Test.

EXEMPLUL TEST 1

- Intr-un ghiveci de 1/170000 ha cu sol de pe un teren muntos s-au semnat semințe de diverse plante. Cand plantele respective au ajuns la stadiile predeterminate ale frunzelor ((1) *Echinochloa crus-galli* L.: stadiul de 1,2 până la 3,0 frunze, (2) *Digitaria sanguinalis* L.: stadiul de 1,0 până la 3,0 frunze, (3) *Setaria viridis* L.: stadiul de 1,5 până la 3,0 frunze, (4) *Amaranthus retroflexus* L.: stadiul de cotiledon până la 1,5 frunze, (5) *Sida spinosa* L.: stadiul de cotiledon până la 2,0 frunze, (6) *Abutilon theophrasti* MEDIC.: stadiul de cotiledon până la 1,3 frunze, (7) *Oryza sativa* L.: stadiul de 1,2 până la 2,5 frunze, (8) *Zea mays* L.: stadiul de 2,0 până la 3,3 frunze, (9) *Glycine max* Merr.: stadiul frunzei primare până la 0,3 frunze) și *Triticum* spp.: stadiul de 2,0 până la 3,0 frunze, prafurile umectabile sau concentratele emulsionabile ale compușilor, preparate conform prezentei invenții astfel încât ingredientele active să fie în cantități prescrise, s-au diluat cu apă în cantitate corespunzătoare cu 500 litri per hectar (cu conținut de 0,1% vol. de umplutură agricolă ("KUSARINOH" fabricată de NIHON NOHYAKU CO., LTD.). Soluțiile de pulverizare preparate astfel s-au aplicat pentru tratament foliar cu un pulverizator mic.

In zilele 20-22 după aplicare s-a observat vizual starea creșterii plantelor respective, iar efectul erbicid s-a evaluat prin rata de inhibare a creșterii (%) de la 0% (echivalent cu suprafața netratată) până la 100% (distrugere completă). Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 10.

20

TABELUL 10

Compusul nr.	Cantitatea de ingredient activ (g/ha)	Rata de inhibare a creșterii (%)										Ziua observării
		<i>Echinochloa crus-galli</i> L.	<i>Digitaria sanguinalis</i> L.	<i>Setaria viridis</i> L.	<i>Amaranthus retroflexus</i> L.	<i>Sida spinosa</i> L.	<i>Abutilon theophrasti</i> MEDIC.	<i>Oryza sativa</i> L.	<i>Zea mays</i> L.	<i>Glycine max</i> Merr.	<i>Triticum</i> spp.	
1-1	7	95	90	60	60	-	50	20	-	70	0	21
1-2	7	100	90	100	95	-	80	70	0	95	0	21
1-3	7	90	95	80	80	-	75	60	-	70	0	21
1-4	7	95	95	75	80	-	80	-	0	80	0	21
1-5	7	95	90	80	80	0	80	20	10	-	0	21
1-6	7	90	90	95	90	70	98	70	0	80	0	20
2-1	7	95	100	100	90	60	100	70	0	95	0	20
2-2	7	98	80	80	98	70	95	50	0	-	0	22
3-1	7	70	70	30	80	0	60	0	0	-	0	22
4-1	7	90	90	95	85	60	100	80	0	95	0	20
5-1	7	30	50	50	60	40	10	0	0	-	0	22
5-2	7	90	90	100	90	40	70	50	0	70	-	21
5-3	7	90	90	90	95	30	80	50	0	0	-	21
6-1	7	10	50	60	60	0	50	20	0	-	0	22
7-1	7	60	70	70	70	20	75	10	0	60	0	22
8-1	7	60	95	90	90	30	80	10	0	40	0	21
8-2	7	20	40	50	60	20	60	0	0	10	0	21

EXEMPLUL TEST 2

- Intr-un ghiveci de 1/170000 ha cu sol de pe un teren muntos s-au semănat semințe de diverse plante (*Echinochloa crus-galli* L., *Digitaria sanguinalis* L., *Setaria viridis* L., *Amaranthus retroflexus* L., *Sida spinosa* L., *Abutilon theophrasti* MEDIC., *Oryza sativa* L., *Zea mays* L., *Glycine max* Merr.) și *Triticum* spp. În ziua următoare după semănare prafurile umectabile sau concentratele emulsionabile ale compușilor preparați, conform prezentei invenții astfel încât ingredientele active să fie în cantități prescrise, s-au diluat cu apă în cantitate corespunzătoare cu 500 litri per 1hectar. Soluțiile preparate au fost aplicate în sol cu un pulverizator mic.
- În zilele 21 și 22 după aplicare s-a observat vizual starea creșterii plantelor respective, iar efectul erbicid s-a evaluat prin rata de inhibare a creșterii (%) de la 0% (echivalent cu suprafața netratată) până la 100% (distrugere completă). Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 11.

TABELUL 11

Compusul Nr.	Cantitatea de ingredient activ (g/ha)	Rata de inhibare a creșterii (%)										Ziua observării
		<i>Echinochloa crus-galli</i> L.	<i>Digitaria sanguinalis</i> L.	<i>Setaria viridis</i> L.	<i>Amaranthus retroflexus</i> L.	<i>Sida spinosa</i> L.	<i>Abutilon theophrasti</i> MEDIC.	<i>Oryza sativa</i> L.	<i>Zea mays</i> L.	<i>Glycine max</i> Merr.	<i>Triticum</i> spp.	
1-1	250	100	100	98	90	90	98	95	10	20	20	21
1-2	250	100	100	100	100	98	100	100	0	70	20	21
1-3	250	98	98	98	98	95	100	98	20	60	10	21
1-4	250	98	80	80	98	90	100	60	0	40	0	21
1-5	250	100	95	100	100	90	100	80	10	10	0	21
1-6	250	100	100	70	100	99	100	98	0	0	5	21
2-1	250	95	100	100	100	90	100	98	0	0	0	21
3-1	250	60	80	60	40	80	80	20	0	0	10	21
4-1	250	100	100	100	100	95	100	98	0	0	10	21
5-1	250	98	98	95	100	98	100	98	10	0	20	21
5-2	250	10	100	60	90	0	70	10	0	20	0	21
5-3	250	50	95	60	100	20	30	20	20	0	0	21
6-1	250	100	100	98	100	80	80	100	0	60	20	21
7-1	250	98	100	90	100	80	95	98	0	20	40	21
8-1	250	100	100	100	100	40	100	80	0	0	0	21
8-2	250	100	100	100	100	60	70	100	60	-	20	22

EXEMPLUL TEST 3

Intr-un ghiveci de 1/1000000 ha cu sol de pe un lan de orez s-au semănat semințe de *Echinochloa oryzicola* vasing. și *Scirpus juncooides* și s-au acoperit puțin cu sol. Apoi ghiveciul a fost lăsat în seră în stare de irigare cu apă la adâncimea de la 0,5 până la 1 cm, iar în ziua următoare sau peste două zile s-au plantat tuberculi de *Sagittaria pygmaea*. Adancimea apei de irigare s-a menținut la nivelul de la 3 până la 4 cm, iar când *Echinochloa oryzicola* vasing. și *Scirpus juncooides* au ajuns la stadiul de 0,5 frunze, iar *Sagittaria pygmaea* a ajuns la stadiul de o frunză primară, o soluție diluată cu apă de praf umectabil sau de concentrat emulsionabil de compus conform prezentei invenții, preparat în conformitate cu o metodă convențională de preparare, s-a aplicat uniform picătură cu picătură astfel încât cantitatea ingredientelor active să fie o cantitate prescrisă. Suplimentar, sol de pe un lan de orez s-a pus într-un ghiveci de 1/1000000 ha, a urmat tasarea solului la adâncimea apei de irigare de la 3 până la 4 cm. În ziua următoare *Oryza sativa* L.) (var.: Nihonbare) în stadiul de două frunze s-a transplantat la adancimea de transplantare de 3 cm. În ziua a 4 după transplantare, compusul conform prezentei invenții s-a aplicat in modul descris mai sus.

In zilele 13-17 după aplicare s-a observat vizual starea creșterii *Echinochloa oryzicola* vasing., *Scirpus juncooides* și *Sagittaria pygmaea*, iar in zilele 20-23 după aplicare s-a observat vizual starea creșterii *Oryza sativa* L., efectul erbicid s-a evaluat prin rata de inhibare a creșterii (%) de la 0% (echivalent cu suprafața netratată) până la 100% (distrugere completă). Rezultatele sunt prezentate in Tabelul 12.

TABELUL 12

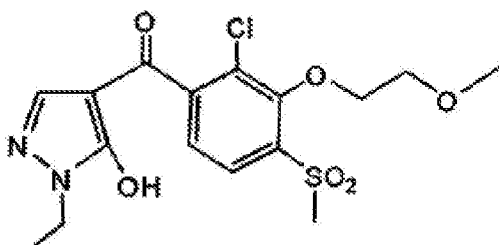
Compusul Nr.	Cantitatea de ingredient activ (g/ha)	Rata de inhibare a creșterii (%)			
		<i>Echinochloa oryzicola</i> vasing.	<i>Scirpus juncooides</i>	<i>Sagittaria pygmaea</i>	<i>Oryza sativa</i> L.
1-1	63	100	70	90	10
1-2	63	100	70	95	40
1-3	63	100	70	70	40
1-4	63	100	60	70	20
1-5	63	100	20	90	30
1-6	63	100	70	60	30
2-1	63	100	80	80	20
2-2	63	100	80	90	80
3-1	63	100	90	95	30
4-1	63	100	98	70	40
5-1	63	60	20	95	30
5-2	63	80	70	80	20
5-3	63	60	50	50	20
6-1	63	60	80	60	40
7-1	63	30	70	90	20
8-1	63	95	95	95	60
8-2	63	40	70	-	10

## EXEMPLUL TEST 4

Intr-un ghiveci de 1/1000000 ha cu sol de pe un teren muntos s-au semănat semințe de diverse plante. Cand plantele respective au ajuns la stadiile predeterminate ale frunzelor ((1) *Abutilon theophrasti* MEDIC., (2) *Panicum maximum* Jacq., (3) *Setaria viridis* L. și (4) *Zea mays* L.), un praf umectabil de compusul Nr. 2-1 conform prezentei invenții, un concentrat emulsionabil de Compusul de Referință 1 și un praf umectabil de Compusul de Referință 2, preparate în conformitate cu o metodă convențională de preparare astfel încât ingredientele active să fie în cantități prescrise de 3,5 până la 15 g/ha, s-au diluat cu apă în cantitate corespunzătoare cu 300 litri per hectar (cu conținut de 0,5% vol. de umplutură agricolă (concentrat MSO, fabricat de Cognis Corporation). Soluțiile de pulverizare preparate astfel s-au aplicat foliar cu un pulverizator mic.

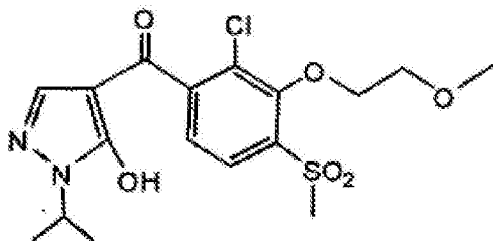
În zilele 14-28 după aplicare s-a observat vizual starea creșterii plantelor respective, iar efectul erbicid s-a evaluat prin rata de inhibare a creșterii (%) de la 0% (echivalent cu suprafața netratată) până la 100% (distrugere completă). Compusul nr. 2-1 conform prezentei invenții manifestă efecte erbicide mai bune și o inofensivitate excelentă pentru plante în comparație cu Compușii de Referință.

Compusul de referință 1:



(Compusul Nr. 1 dezvăluit pe pagina 18 din EP0352543A1)

Compusul de referință 2 :



(Compusul Nr. 20 dezvăluit pe pagina 21 din EP0352543A1)

## EXEMPLUL TEST 5

Intr-un ghiveci de 1/1000000 ha cu sol de pe un teren muntos s-au semănat semințe de diverse plante. Cand plantele respective au ajuns la stadiile predeterminate ale frunzelor ((1) *Abutilon theophrasti* MEDIC.: stadiul de 3,0 până la 3,5 frunze, (2) *Setaria faberi* Herrm.: stadiul de 4,0 până la 4,5 frunze, (3) *Setaria viridis* L.: stadiul de 5,0 până la 5,5 frunze și (4) *Zea mays* L.: stadiul de 4,0 până la 4,3 frunze), un praf umectabil de compusul nr. 2-1 conform prezentei invenții, un praf umectabil de Compusul de Referință 1 menționat mai sus și un praf umectabil de Compusul de Referință 2 preparate în conformitate cu o metodă convențională de preparare s-au cântărit astfel încât ingredientele active să fie în cantități prescrise și s-au diluat cu apă în cantitate corespunzătoare cu 300 litri per hectar (cu conținut de 0,5% vol. de umplutură agricolă (Destiny HC: WINFIELD SOLUTIONS de LLC). Soluțiile de pulverizare preparate astfel s-au aplicat pentru tratament foliar cu un pulverizator mic.

În zilele 7-20 după aplicare s-a observat vizual starea creșterii plantelor respective, iar efectul erbicid s-a evaluat prin rata de inhibare a creșterii (%) de la 0% (echivalent cu suprafața netratată) până la 100% (distrugere completă). Rezultatele sunt prezentate în Tabelele 13-16.

TABELUL 13

Compusul Nr.	Cantitatea de ingredient activ (g/ha)	Rata de inhibare a creșterii (%) (ziua 20 după aplicare)
		<i>Abutilon theophrasti</i> MEDIC.
2-1	3,5	80
Compusul de referință 1	3,5	45
Compusul de referință 2	3,5	50

TABELUL 14

Compusul Nr.	Cantitatea de ingredient activ (g/ha)	Rata de inhibare a creșterii (%) (ziua 20 după aplicare)
		<i>Setaria faberi</i> Herrm.
2-1	3,5	83
Compusul de referință 1	3,5	30
Compusul de referință 2	3,5	0

5

TABELUL 15

Compusul Nr.	Cantitatea de ingredient activ (g/ha)	Rata de inhibare a creșterii (%) (ziua 18 după aplicare)
		<i>Setaria viridis</i> L.
2-1	7	70
Compusul de referință 1	7	40
Compusul de referință 2	7	35

TABELUL 16

Compusul Nr.	Cantitatea de ingredient activ (g/ha)	Rata de inhibare a creșterii (%) (ziua 7 după aplicare)
		<i>Zea mays</i> L.
2-1	90	0
Compusul de referință 2	90	25

## EXEMPLUL TEST 6

- 10 Intr-o coloană (9,5 cm în diametru x 40 cm în înălțime, s-a introdus sol (sol sterilizat:nisip=3:1) (4 L, suprafața de aplicare: 0,007 m<sup>2</sup>) și apă de robinet prin picurare de sus cu ajutorul unei pompe peristaltice înainte de aplicarea erbicidului în scopul menținerii umidității uniforme a solului. Apoi 10 mL de soluție de pulverizare, preparată astfel încât
- 15 fiecare agent (Compusul Nr. 2-1, Compușii de Referință 1 și 2 de mai sus) să aibă concentrația corespunzătoare cu 250 g/ha, s-a aplicat picătură cu picătură cu o pipetă. După aplicare apa s-a picurat din nou cu viteza de 400 mL/h timp de 3 ore cu ajutorul pompei peristaltice. După picurare coloana a fost lăsată o zi, apoi a fost divizată vertical egal și s-au semănat într-un rand semințe de *Sorghum bicolor* Moench (var.: Lucky Sorgo). În ziua 14 după semănare, starea creșterii plantei s-a observat vizual la intervale de 3 cm de la punctul de aplicare a agentului,
- 20 germinarea și gradul de creștere s-au evaluat prin rata de inhibare a creșterii (%) de la 0% (echivalent cu suprafața netratată) până la 100% (distrugere completă) obținându-se rezultatele din Tabelul 17.

25

30

TABELUL 17

Rata de inhibare a creșterii <i>Sorghum bicolor</i> Moench										
Adâncimea de la suprafața de aplicare (cm)	0-3	3-6	6-9	9-12	12-15	15-18	18-21	21-24	24-27	27-30
Ingredient activ										
Compusul Nr. 2-1	70	19	10	5	3	3	2	1	0	0
Compusul de referință Nr. 1	58	58	58	60	53	35	28	30	28	15
Compusul de referință Nr. 2	48	45	47	43	58	55	61	63	35	8

- Ținând cont de rezultatele de mai sus, putem menționa că ratele de inhibare a creșterii ale Compușilor de Referință Nr. 1 și 2 se observă la adâncimi mai mari decât cele ale Compusului Nr. 2-1. Astfel, este evident că în Compușii de Referință Nr. 1 și Nr. 2 ingredientul activ s-a deplasat la adâncimi mai mari. Pe cand Compusul Nr. 2-1 a rămas în porțiunea solului mai puțin adâncă (în stratul de la 0 până la 9 cm). În baza rezultatelor obținute, se poate conchide că Compusul nr. 2-1 este un compus excelent care s-a deplasat nesemnificativ în jos de la porțiunea de aplicare în urma, de exemplu, a ploii sau a stropirii cu apă și prin aceasta
- 5
- 10
- posibilitatea de influență asupra mediului înconjurător, cum ar fi contaminarea apelor freatice, este foarte joasă în comparație cu Compușii de Referință Nr. 1 și Nr. 2.

În continuare vor fi descrise Exemple de Formulare conform prezentei invenții.

#### EXEMPLUL DE FORMULARE 1

- (1) Compusul conform prezentei invenții 75 părți de masă
- (2) Geropon T-77 (denumire comercială, fabricat de Rhone-Poulenc) 14,5 părți de masă
- (3) NaCl 10 părți de masă
- (4) Dextrină 0,5 părți de masă
- 15
- Componentele de mai sus se pun în mixer granulator de înaltă viteză, se amestecă cu 20% din greutatea de apă, se granulează și se uscă pentru a obține granulele dispersabile în apă.

#### EXEMPLUL DE FORMULARE 2

- (1) Caolin 78 părți de masă
- (2) Laveline FAN (denumire comercială, fabricat de DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 2 părți de masă
- (3) Sorpol 5039 (denumire comercială, fabricat de TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) 5 părți de masă
- (4) Carplex (denumire comercială, fabricat de DSL. Japan Co., Ltd.) 15 părți de masă

Componentele (1) - (4) de mai sus și compusul conform prezentei invenții se amestecă în raport de greutate de 9:1 pentru a obține un praf umectabil.

#### EXEMPLUL DE FORMULARE 3

- (1) Hi-Filler No. 10 (denumire comercială, fabricat de Matsumura Sangyo Co., Ltd.) 33 părți de masă
- (2) Sorpol 5050 (denumire comercială, fabricat de TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) 3 părți de masă
- (3) Sorpol 5073 (denumire comercială, fabricat de TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) 4 părți de masă
- (4) Compusul conform prezentei invenții 60 părți de masă
- 20
- Compușii (1) - (4) de mai sus se amestecă pentru a obține un praf umectabil.

#### EXEMPLUL DE FORMULARE 4

- (1) Compusul conform prezentei invenții 4 părți de masă
- (2) Bentonit 30 părți de masă
- (3) Carbonat de calciu 61,5 părți de masă
- (4) Toxanon GR-31A (denumire comercială, fabricat de Sanyo Chemical Industries Co., Ltd.) 3 părți de masă
- (5) Ligninsulfonat de calciu 1,5 părți de masă

Componentul pulverizat (1) și componentele (2) și (3) se amestecă în prealabil, apoi componentele (4) și (5) și apa se amestecă cu acestea. Amestecul se extrudează și se granulează, după care urmează uscarea și cernerea pentru a obține granule.

#### EXEMPLUL DE FORMULARE 5

(1) Compusul conform prezentei invenții	30 părți de masă
(2) Zieclite (denumire comercială, fabricat de Zieclite Co., Ltd.)	60 părți de masă
(3) New Kalgen WG-1 (denumire comercială, fabricat de TAKEMOTO OIL & FAT CO., LTD.)	5 părți de masă
(4) New Kalgen FS-7 (denumire comercială, fabricat de TAKEMOTO OIL & FAT CO., LTD.)	5 părți de masă

- 5 Componentele (1), (2) și (3) se amestecă și se trec printr-o moară pentru măcinare fină, apoi componentul (4) se adaugă la acestea. Amestecul se malaxează, iar apoi se extrudează și se granulează, după ce urmează uscarea și cernerea pentru a obține granule dispersabile în apă.

#### EXEMPLUL DE FORMULARE 6

(1) Compusul conform prezentei invenții	28 părți de masă
(2) Soprophor FL (denumire comercială, fabricat de Rhone-Poulenc)	2 părți de masă
(3) Sorpol 335 (denumire comercială, fabricat de TOHO Chemical Industry Co., Ltd.)	1 parte de masă
(4) IP solvent 1620 (denumire comercială, fabricat de Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.)	32 părți de masă
(5) Etilenglicol	6 părți de masă
(6) Apă	31 părți de masă

- 10 Componentele (1) - (6) de mai sus se amestecă și se pulverizează cu ajutorul unui malaxor umed (Dyno-mill) pentru a obține un concentrat de suspensie pe bază de apă.

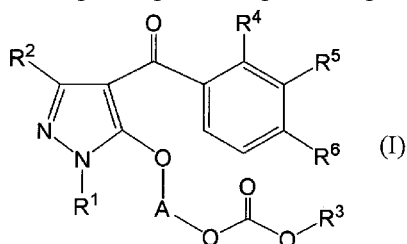
Dezvăluirea Cererii de Brevet a Japoniei Nr. 2008-132190 depuse la data de 20 mai 2008 și a Cererii de Brevet a Japoniei Nr. 2009-003467 depuse la data de 9 ianuarie 2009 inclusiv descrierile, revendicările și rezumatele sunt incluse prin referință în acest document.

#### (56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. EP 0352543 A1 1990.01.31
2. EP 0282944 A2 1988.09.21

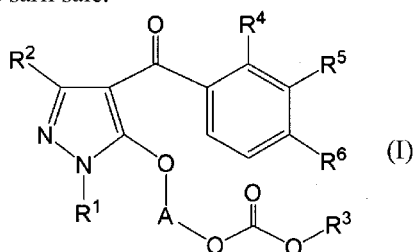
**(57) Revendicări:**

1. Compus de pirazol, reprezentat prin formula (I), sau o sare a sa:

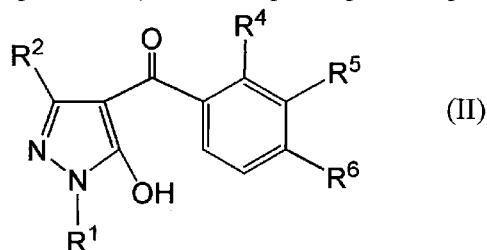


in care R<sup>1</sup> este etil, R<sup>2</sup> – un atom de hidrogen, R<sup>3</sup> – metil, R<sup>4</sup> – metil, R<sup>5</sup> – metoxietoxi, R<sup>6</sup> – metilsulfonil, iar A – -CH(Me)-.

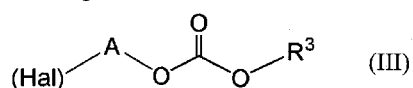
2. Procedeu de preparare a compusului de pirazol cu formula (I), definit in revendicarea 1, sau a sării sale:



care cuprinde reacția unui compus de pirazol reprezentat prin formula (II) sau a sării sale:



in care R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> și R<sup>6</sup> sunt așa cum sunt definiți în revendicarea 1, cu un compus reprezentat prin formula (III):



in care Hal este halogen, iar R<sup>3</sup> și A sunt așa cum sunt definiți mai sus.

3. Erbicid care conține compusul de pirazol sau sarea sa, definit in revendicarea 1, in calitate de ingredient activ.

4. Metodă de combatere a plantelor nedorite sau de inhibare a creșterii lor, care cuprinde aplicarea asupra plantelor nedorite sau la locul creșterii lor a unei cantități efective din punct de vedere erbicid a compusului de pirazol sau a sării sale definit în revendicarea 1.

**Șef secție:**

IUSTIN Viorel

**Examinator:**

JOVMIR Tudor

**Redactor:**

LOZOVANU Maria

**RAPORT DE DOCUMENTARE SUPLIMENTAR la „International S.R.”**

I. Datele de identificare a cererii		
(21) Nr. depozit: a 2010 0122 (32) Data de prioritate recunoscută: 2008.05.20; 2009.01.09		
(22) Data depozit: 2009.05.19 Raport de documentare internațională: <b>DA</b>		
(54) <b>Titlul: Compuși de pirazol, procedeu de obținere a lor și erbicide care îi conțin</b>		
(71) Solicitant: <b>ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD, JP</b>		
(51) (Int.Cl): <b>Int.Cl: C07D 231/20</b> (2006.01) <b>A01N 43/56</b> (2006.01) <b>C07C 49/792</b> (2006.01) <b>A01P 13/00</b> (2006.01) <b>C07C 69/96</b> (2006.01)		
II. Condiții de unitate a invenției: <input checked="" type="checkbox"/> satisface <input type="checkbox"/> nu satisface		
Note:		
III.Revendicări: claritatea, susținerea de descriere		
Note: <input checked="" type="checkbox"/> satisface <input type="checkbox"/> nu satisface		
IV. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)		
<b>MD - Intern « Documentare Invenții » (inclusiv cereri nepublicate; <u>trunchiere automată stanga/dreapta!</u>):</b>		
pirazol AND A01N ; solicitant = ISHIHARA ; full-text : benzoilpirazol		
<b>EA, ( DB Eapatis ) : (WO2008065907\WO) ; (ИСИХАРА\NM) ; (ISHIHARA\NM) ;</b>		
V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate		
VI. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
X	WO 2008/065907 A1 2008-06-05 vezi intregul document	1-9
X, &	MD 20090049 A vezi intregul document	1-9
* <b>categoriile speciale ale documentelor citate:</b>		
A – document care definește stadiul anterior general		T – document publicat după data depozitului sau a

	priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
<b>X</b> – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	<b>E</b> – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
<b>Y</b> – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	<b>D</b> – document menționat în descrierea cererii de brevet
<b>O</b> - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	<b>C</b> – document considerat ca cea mai apropiată soluție
	<b>&amp;</b> – document, care face parte din aceeași familie de brevete
<b>P</b> - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	<b>L</b> – document citat cu alte scopuri
Data finalizării documentării 2013.07.16	
Examinator JOVMIR Tudor	