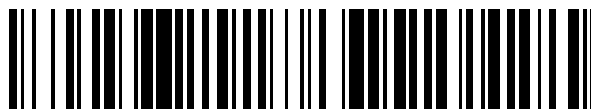


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 630**

51 Int. Cl.:

C07D 231/20 (2006.01)

A01N 43/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2009** **E 09750680 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013** **EP 2276743**

54 Título: **Compuestos de pirazol, proceso para su producción y herbicidas que los contienen**

30 Prioridad:

20.05.2008 JP 2008132190

09.01.2009 JP 2009003467

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.01.2014

73 Titular/es:

ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD. (100.0%)

3-15, Edobori 1-chome Nishi-ku

Osaka-shi Osaka 550-0002, JP

72 Inventor/es:

TSUKAMOTO, MASAMITSU;

KIKUGAWA, HIROSHI;

NAGAYAMA, SOUICHIRO;

OKITA, TATSUYA y

HATA, HIROSHI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 439 630 T3

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

DESCRIPCIÓN

Compuestos de pirazol, proceso para su producción y herbicidas que los contienen

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a nuevos compuestos de pirazol útiles como principio activo de herbicidas.

10 **Antecedentes de la técnica**

Los documentos de patente 1) y 2) divulgan compuestos de pirazol. No obstante, los compuestos de pirazol representados por la siguiente fórmula (I) no se dan a conocer específicamente en los mismos.

Documento de Patente 1): EP0352543A1

Documento de Patente 2): EP0282944A2.

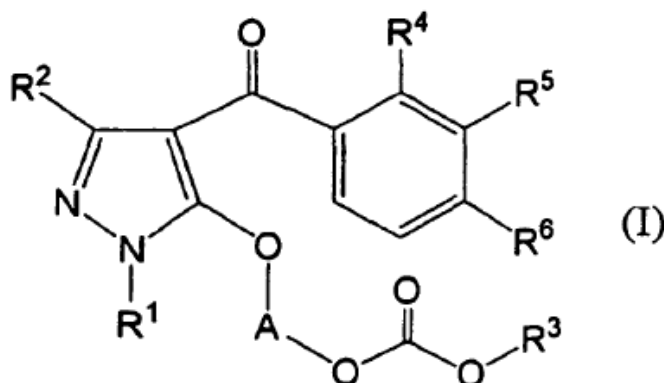
15 **Divulgación de la invención**20 **Objeto que se va a lograr mediante la invención**

Hasta la fecha, se han deseado herbicidas que tengan excelentes actividades herbicidas contra las malas hierbas y que sean seguros para las plantas de cultivo, con el fin de ahorrar trabajo en la operación de control de las malas hierbas y de mejorar la productividad de las plantas agrícolas y hortícolas. En el desarrollo los nuevos herbicidas del futuro, es deseable crear compuestos capaces de presentar las actividades herbicidas deseadas mientras se controla que sus dosis sean bajas. Además, es deseable desarrollar compuestos que no afecten negativamente al medio ambiente por permanecer en el suelo más de lo necesario mientras que presentan una eficacia residual práctica, o por el esparcimiento del principio activo por el suelo fuera de la zona de aplicación debido a la lluvia, etc. Es más, es deseable desarrollar compuestos que sean muy seguros para los animales. Sin embargo, la búsqueda de nuevos compuestos adecuados para tal objeto depende del procedimiento de prueba y error.

30 **Medios para lograr el objeto**

Los presentes inventores han realizado estudios exhaustivos sobre compuestos de pirazol con el fin de encontrar mejores herbicidas que logren el objeto anterior, y como resultado de ello, completaron la presente invención.

Concretamente, la presente invención se refiere a un compuesto de pirazol representado por la fórmula (I) o su sal:



donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, A son como se definen en la reivindicación 1; un proceso para producirlo; un herbicida que lo contiene como principio activo; y un método para controlar plantas no deseadas o inhibir su crecimiento, que comprende aplicar una cantidad herbicidamente eficaz del mismo a las plantas no deseadas o a un lugar en el que crecen.

Los compuestos de pirazol representados por la fórmula (I), o sus sales, producen una mejora notable en las actividades herbicidas contra las malas hierbas en comparación con compuestos convencionales de tipos similares, y tienen una alta seguridad para las plantas de cultivo. Además, no afectarán negativamente al medio ambiente por permanecer en el suelo más de lo necesario mientras que presentan una eficacia residual práctica, o por el esparcimiento del principio activo por el suelo fuera de la zona de aplicación debido a la lluvia, etc.

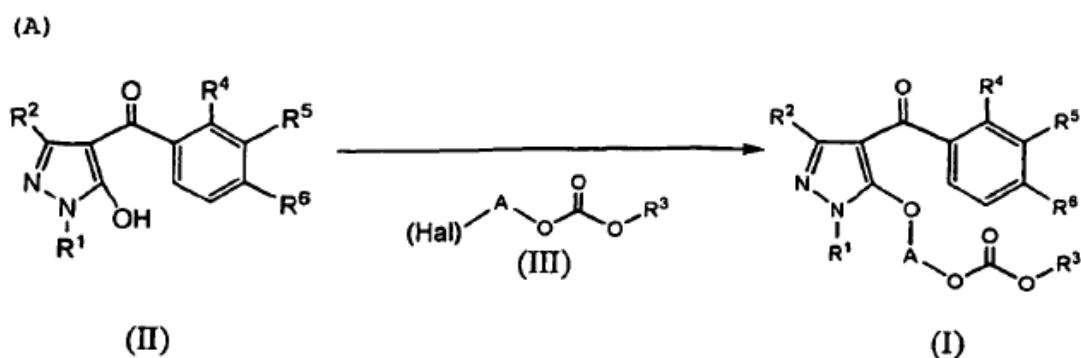
50 **Mejor modo de llevar a cabo la invención**

En la anterior fórmula anterior (I), R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, A son como se definen en la reivindicación 1.

La sal del compuesto de pirazol representado por la anterior fórmula (I) incluye todas las clases de sales siempre que sean aceptables desde el punto de vista agrícola. Los ejemplos de las mismas incluyen sales de metales alcalinos tales como una sal de sodio y una sal de potasio; sales de metales alcalinotérreos tales como una sal de magnesio y una sal de calcio; sales de aminas tales como una sal de dimetilamina y una sal de trietilamina; sales de ácidos inorgánicos tales como un clorhidrato, un perclorato, un sulfato y un nitrato; y sales de ácidos orgánicos tales como un acetato y un metanosulfonato.

Para los compuestos de pirazol representados por la anterior fórmula (I), a veces pueden estar presentes isómeros ópticos, y la presente invención incluye la totalidad de tales isómeros. En la presente memoria descriptiva, el compuesto se describe como una mezcla de isómeros, a menos que se especifique lo contrario.

El compuesto de pirazol representado por la anterior fórmula (I) o su sal (denominado de aquí en adelante simplemente compuesto de la presente invención) se puede producir mediante la siguiente reacción y de acuerdo con un método habitual para producir sales.



donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y A son como se han definido anteriormente, y Hal es halógeno.

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente, según lo requiera el caso. El disolvente puede ser cualquier disolvente siempre que sea inerte para la reacción. Puede ser, por ejemplo, una cetona tal como acetona, etilmetilcetona o dietilcetona; un hidrocarburo halogenado tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano; un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno, xileno o nitrobenzono; un éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo o acetato de propilo; un disolvente polar aprótico tal como acetonitrilo, *N,N*-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilacetamida (DMA), triamida de ácido hexametilfosfórico (HMPA) o sulfolano; o un éter tal como éter dietílico, dioxano, tetrahidrofurano (THF) o dimetoxietano. En cuanto al disolvente, se puede seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos. Entre tales disolventes, se prefieren, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos.

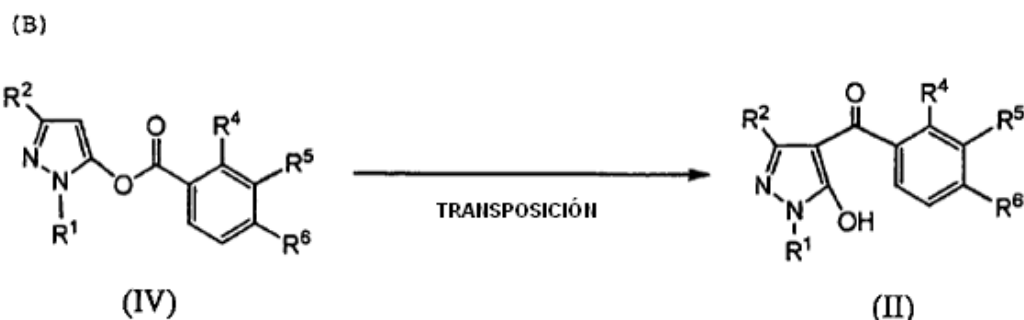
La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de una base, según lo requiera el caso. La base puede ser bien una base inorgánica o una base orgánica. La base orgánica puede ser, por ejemplo, una amina terciaria tal como trietilamina o diisopropilammina; piridina, 4-(dimetilamin)piridina o 2,6-lutidina. La base inorgánica puede ser, por ejemplo, un carbonato de metal alcalino tal como carbonato de sodio o carbonato de potasio; un bicarbonato de metal alcalino tal como bicarbonato de sodio o bicarbonato de potasio; un carbonato de metal alcalinotérreo tal como carbonato de calcio o carbonato de bario; un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio; o un cianuro de metal alcalino tal como cianuro de sodio o cianuro de potasio. Con respecto a tales bases, es posible seleccionar adecuadamente una o más de las mismas y mezclarlas para su uso, en una cantidad de 0,01 a 100, preferentemente de 0,1 a 10 equivalentes con respecto al compuesto de fórmula (II).

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador. El catalizador puede ser, por ejemplo, bromuro de *n*-butilamonio, cloruro de *n*-butilamonio, bromuro de tetra-*n*-butilfosfonio, yoduro de sodio o yoduro de potasio. Entre tales catalizadores, se prefiere, por ejemplo, el bromuro de *n*-butilamonio. Es posible seleccionar adecuadamente uno o más de tales catalizadores y mezclarlos para su uso en una cantidad de 0,0001 a 10 equivalentes, preferentemente de 0,001 a 1 equivalente.

La reacción anterior se puede llevar a cabo a una temperatura de reacción normalmente de 0 °C a 150 °C, preferentemente de 50 °C a 120 °C durante un tiempo de reacción normalmente de 1 minuto a 48 horas, preferentemente de 30 minutos a 5 horas.

Como compuesto de fórmula (II) para su uso en la reacción anterior, se puede usar uno obtenido en forma de sal mediante la siguiente reacción (B).

El compuesto de pirazol representado por la anterior fórmula (II) se puede producir de acuerdo con la siguiente reacción (B).



donde R^1 , R^2 , R^4 , R^5 y R^6 son como se han definido anteriormente.

Concretamente, el compuesto representado por la fórmula (II) se puede producir sometiendo un compuesto representado por la fórmula (IV) a una reacción de transposición.

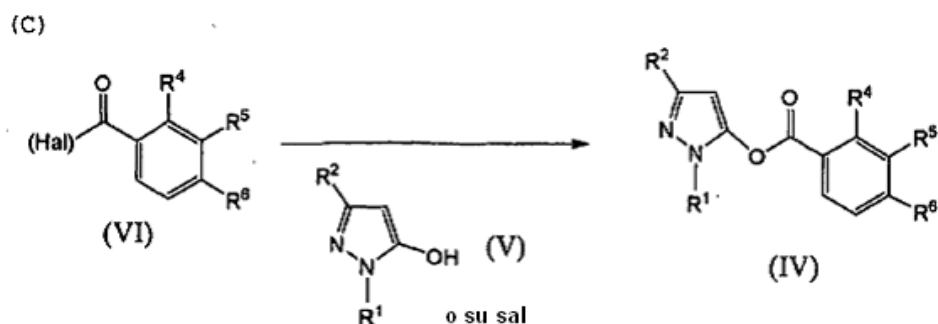
La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente, según lo requiera el caso. El disolvente puede ser cualquier disolvente siempre que sea inerte para la reacción. Puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo halogenado tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano; un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno, xileno o nitrobenzono; un éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo o acetato de propilo; un disolvente polar aprótico tal como acetonitrilo, DMF, DMSO, DMA, HMPA o sulfolano; o un éter tal como éter dietílico, dioxano, THF o dimetoxietano. En cuanto al disolvente, es posible seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos. Entre tales disolventes, se prefiere, por ejemplo, un hidrocarburo aromático o un disolvente polar aprótico, prefiriéndose más, por ejemplo, un hidrocarburo aromático con el que se mezcla un disolvente polar aprótico. Cuando se mezcla un disolvente polar aprótico con un hidrocarburo aromático, su proporción de mezcla es, por ejemplo, por lo general, de 1 a 20 partes en volumen, preferentemente de 5 a 10 partes en volumen, por cada 100 partes en volumen del hidrocarburo aromático.

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de una base, según lo requiera el caso. La base puede ser bien una base orgánica o una base inorgánica, y cabe mencionar aquellas ejemplificadas en la reacción (A) anterior. Con respecto a estas bases, es posible seleccionar adecuadamente una o más de las mismas y mezclarlas para su uso en una cantidad generalmente de 0,01 a 100, preferentemente de 0,1 a 10 equivalentes con respecto al compuesto de fórmula (IV). Entre tales bases, se prefiere, por ejemplo, un carbonato de metal alcalino. Cuando se usa una base, el compuesto de fórmula (II) a veces se puede obtener en estado de sal. Incluso cuando el compuesto de fórmula (II) está en estado de sal, tal sal del compuesto de fórmula (II) se puede usar como material para la reacción (A) anterior.

Además, en la reacción anterior, se puede añadir un catalizador según lo requiera el caso. Como tal catalizador, se puede usar cianhidrina de acetona de 0,01 a 10 equivalentes con respecto al compuesto de fórmula (IV).

La reacción anterior se puede llevar a cabo a una temperatura de reacción normalmente de 0 °C a 150 °C, preferentemente de 70 °C a 150 °C durante un tiempo de reacción generalmente de 1 minuto a 48 horas, preferentemente de 30 minutos a 5 horas.

El compuesto representado por la fórmula (IV) anterior se puede preparar de acuerdo con la siguiente reacción (C).



donde R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 y Hal son como se han definido anteriormente.

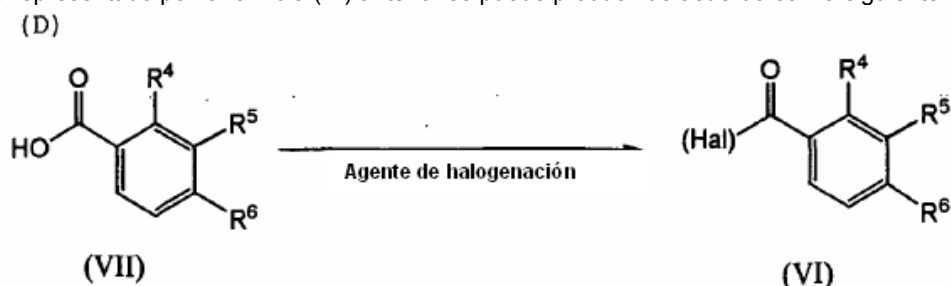
En concreto, el compuesto representado por la fórmula (IV) se puede producir haciendo reaccionar un compuesto representado por la fórmula (V) o su sal, tal como un clorhidrato, un sulfato o un nitrato, con un compuesto representado por la fórmula (VI). El compuesto de fórmula (V) o su sal se puede usar en una cantidad de 0,01 a 100, preferentemente de 0,1 a 10 equivalentes del compuesto de fórmula (VI).

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente, según lo requiera el caso. El disolvente puede ser cualquier disolvente siempre que sea inerte para la reacción, y cabe mencionar, por ejemplo, aquellos ilustrados en la reacción (B) anterior. Es posible seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos. Entre tales disolventes, se prefiere, por ejemplo, un hidrocarburo aromático.

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de una base, según lo requiera el caso. La base puede ser una base orgánica o una base inorgánica, y cabe mencionar, por ejemplo, aquellas ejemplificadas en la reacción (A) anterior. Con respecto a tales bases, es posible seleccionar adecuadamente una o más de las mismas y mezclarlas para su uso en una cantidad, normalmente, de 0,005 a 50, preferentemente de 0,05 a 5 equivalentes con respecto al compuesto de fórmula (VI). Entre tales bases, se prefiere, por ejemplo, una amina terciaria.

La temperatura de reacción para la reacción anterior es normalmente de 0 °C a 150 °C, preferentemente de 10 °C a 100 °C, y el tiempo de reacción es normalmente de 1 minuto a 48 horas, preferentemente de 30 minutos a 5 horas.

El compuesto representado por la fórmula (VI) anterior se puede producir de acuerdo con la siguiente reacción (D).



donde R^4 , R^5 , R^6 y Hal son como se han definido anteriormente.

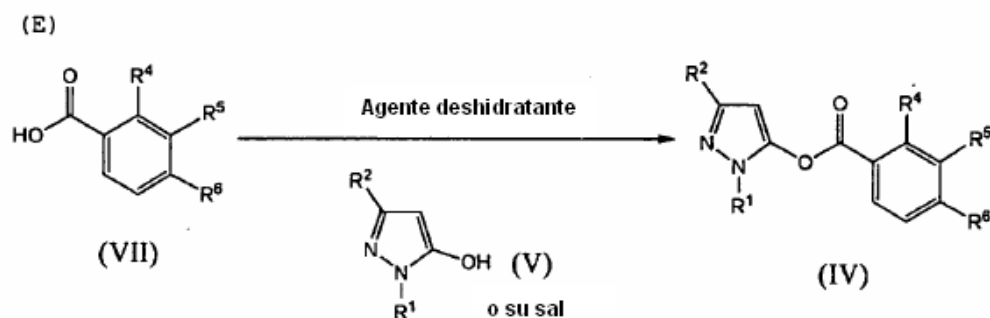
En la reacción anterior, se hace reaccionar un agente de halogenación tal como cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo en una cantidad normalmente de 0,01 a 100, preferentemente de 0,1 a 10 equivalentes con respecto al compuesto representado por la fórmula (VII). Entre tales agentes de halogenación, se prefiere, por ejemplo, cloruro de tionilo.

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente, según lo requiera el caso. El disolvente puede ser cualquier disolvente siempre que sea un disolvente inerte para la reacción, y cabe mencionar, por ejemplo, aquellos ilustrados en la reacción (B) anterior. Es posible seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos. Entre tales disolventes, se prefiere, por ejemplo, un hidrocarburo aromático o un hidrocarburo halogenado, prefiriéndose más, por ejemplo, un hidrocarburo aromático.

Para la reacción anterior, se puede usar un catalizador según lo requiera el caso. El catalizador puede ser, por ejemplo, DMF. El catalizador se puede usar en una cantidad normalmente de 0,001 a 1, preferentemente de 0,01 a 0,5 equivalentes con respecto al compuesto representado por la fórmula (VII).

La temperatura de reacción para la reacción anterior es normalmente de 0 °C a 150 °C, preferentemente de 10 °C a 120 °C, y el tiempo de reacción es usualmente de 1 minuto a 48 horas, preferentemente de 30 minutos a 5 horas.

El compuesto representado por la fórmula (IV) anterior se puede producir de acuerdo con la siguiente reacción (E), distinta de los métodos anteriormente mencionados.



donde R^1 , R^2 , R^4 , R^5 y R^6 son como se han definido anteriormente.

En concreto, el compuesto representado por la fórmula (IV) se puede producir haciendo reaccionar un compuesto representado por la fórmula (V) o su sal, tal como un clorhidrato, un sulfato o un nitrato, con un compuesto representado por la fórmula (VII) por medio de un agente deshidratante.

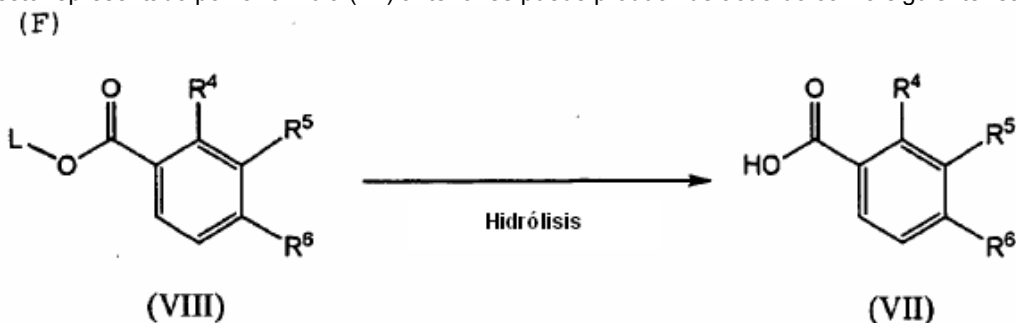
- 5 El agente deshidratante que se va a usar para la reacción anterior puede ser, por ejemplo, DCC (diciclohexilcarbodiimida) o clorhidrato de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida.

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente, según lo requiera el caso. El disolvente puede ser cualquier disolvente siempre que sea inerte para la reacción, y cabe mencionar, por ejemplo, aquellos
10 ilustrados en la reacción (B) anterior. Es posible seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos.

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de una base, según lo requiera el caso. La base puede ser, por ejemplo, una amina terciaria tal como trietilamina y diisopropiletilamina; piridina, 4-(dimetilamin)piridina o 2,6-lutidina. En cuanto a la base, es posible seleccionar adecuadamente una o más de las mismas y mezclarlas para su
15 uso en una cantidad de 1 a 100 equivalentes con respecto al compuesto representado por la fórmula (VII).

La reacción anterior se puede llevar a cabo a una temperatura de reacción usualmente de 0 °C a 150 °C durante un tiempo de reacción normalmente de 1 minuto a 48 horas.

- 20 El compuesto representado por la fórmula (VII) anterior se puede producir de acuerdo con la siguiente reacción (F).



donde R^4 , R^5 y R^6 son como se han definido anteriormente, y L es un grupo protector tal como alquilo.

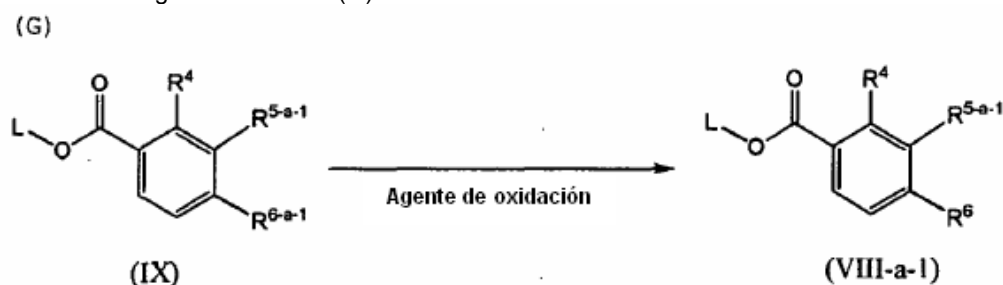
- 25 El compuesto representado por la fórmula (VII) se puede producir sometiendo un compuesto representado por la fórmula (VIII) a hidrólisis en presencia de agua.

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente, según lo requiera el caso. El disolvente puede ser cualquier disolvente siempre que sea inerte para la reacción, y éste puede ser, por ejemplo, un
30 hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno o xileno; un disolvente polar aprótico tal como acetonitrilo, DMF, DMSO, DMA, HMPA o sulfolano; un éter tal como éter dietílico, dioxano, THF o dimetoxietano; un alcohol tal como metanol o etanol; o agua. En cuanto al disolvente, es posible seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos.

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de una base o un ácido, según lo requiera el caso. La base puede ser bien una base orgánica o una base inorgánica, y cabe mencionar, por ejemplo, aquellas ejemplificadas en la reacción (A) anterior. El ácido puede ser, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido perclórico. En
35 cuanto a la base o al ácido, es posible seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos y mezclarlos para su uso en una cantidad de 1 a 100 equivalentes con respecto al compuesto representado por la fórmula (VIII).

- 40 La reacción anterior se puede llevar a cabo a una temperatura de reacción normalmente de 0 °C a 150 °C durante un tiempo de reacción usualmente de 1 minuto a 48 horas.

Entre los compuestos representados por la fórmula (VIII) anterior, es posible producir un compuesto donde R^5 sea R^{5-a-1} de acuerdo con la siguiente reacción (G).



donde R^{5-a-1} es alcoxi sustituido con un alcoxi, R^{6-a-1} es alquiltio, y L, R^4 y R^6 son como se han definido anteriormente.

En concreto, el compuesto representado por la fórmula (VIII-a-1) se puede producir haciendo reaccionar un compuesto representado por la fórmula (IX) con un agente de oxidación en presencia de un disolvente.

El agente de oxidación que se va a usar en la reacción anterior puede ser, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, ácido peracético o ácido metacloroperbenzoico.

El disolvente que se va a usar para la reacción anterior puede ser cualquier disolvente siempre que sea inerte para la reacción, y éste puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo halogenado tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano; una cetona tal como acetona o metiletilcetona; un éter tal como éter dietílico, dioxano, THF o dimetoxietano; o ácido acético. En cuanto al disolvente, es posible seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos.

La reacción anterior se puede llevar a cabo a una temperatura de reacción usualmente de 0 °C a 150 °C durante un tiempo de reacción normalmente de 1 minuto a 48 horas.

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador, según lo requiera el caso. El catalizador puede ser, por ejemplo, tungstato de sodio o su hidrato.

El compuesto representado por la fórmula (IX) anterior se puede producir de acuerdo con la siguiente reacción (H).



donde L, R^4 , R^{5-a-1} y R^{6-a-1} son como se han definido anteriormente.

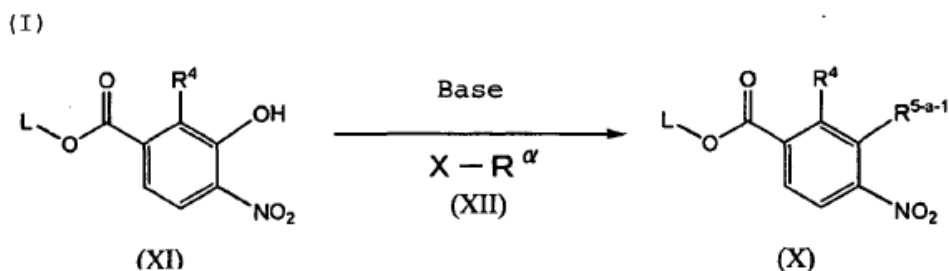
En concreto, el compuesto representado por la fórmula (IX) se puede producir haciendo reaccionar un compuesto representado por la fórmula (X) con un tioalcóxido de metal alcalino.

El tioalcóxido de metal alcalino que se va a usar para la reacción anterior puede ser, por ejemplo, tiometóxido de sodio o tioetóxido de sodio.

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente, según lo requiera el caso. El disolvente puede ser cualquier disolvente siempre que sea inerte para la reacción, y éste puede ser, por ejemplo, un disolvente polar aprótico tal como acetonitrilo, DMF, DMSO, DMA, HMPA, sulfolano o dimetoxietano. En cuanto al disolvente, es posible seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos.

La reacción anterior se puede llevar a cabo a una temperatura de reacción usualmente de 0 °C a 150 °C durante un tiempo de reacción normalmente de 1 minuto a 48 horas.

El compuesto representado por la fórmula (X) anterior se puede producir de acuerdo con la siguiente reacción (I).



donde R^{α} es alquilo sustituido con un alcoxi, X es un grupo saliente tal como halógeno o un grupo metanosulfonilo, y L, R^4 y R^{5-a-1} son como se han definido anteriormente.

En concreto, el compuesto representado por la fórmula (X) se puede producir haciendo reaccionar un compuesto representado por la fórmula (XI) con un compuesto representado por la fórmula (XII) en presencia de una base.

La base que se va a usar en la reacción anterior puede ser bien una base inorgánica o una base orgánica. La base orgánica puede ser, por ejemplo, trietilamina, diisopropiletilamina, piridina, 4-(dimetilamin)piridina o 2,6-lutidina. La base inorgánica puede ser, por ejemplo, un carbonato de metal alcalino tal como carbonato de sodio o carbonato de potasio; un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio; o un hidruro de metal alcalino tal como hidruro de sodio o hidruro de potasio. En cuanto a la base, es posible seleccionar adecuadamente una o más de las mismas y mezclarlas para su uso en una cantidad de 0,5 a 100 equivalentes con respecto al compuesto representado por la fórmula (XI).

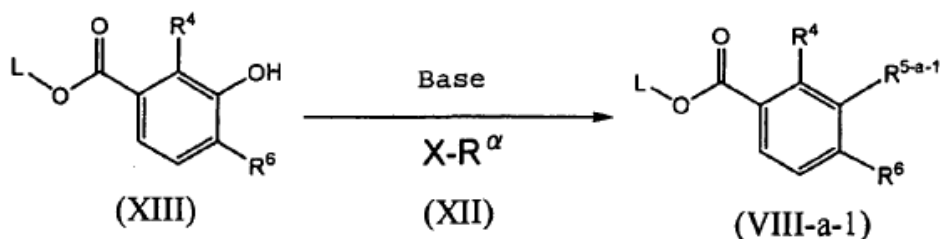
La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente, según lo requiera el caso. El disolvente puede ser cualquier disolvente siempre que sea inerte para la reacción, y cabe mencionar, por ejemplo, aquellos ilustrados en la reacción (B) anterior. Es posible seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos.

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador, según lo requiera el caso. El catalizador puede ser, por ejemplo, yoduro de potasio o yoduro de tetra-*n*-butilamonio.

La reacción anterior se puede llevar a cabo a una temperatura de reacción normalmente de 0 °C a 150 °C durante un tiempo de reacción usualmente de 1 minuto a 48 horas.

El compuesto representado por la fórmula (VIII-a-1) anterior se puede producir de acuerdo con la siguiente reacción (J), distinta del método anterior.

(J)



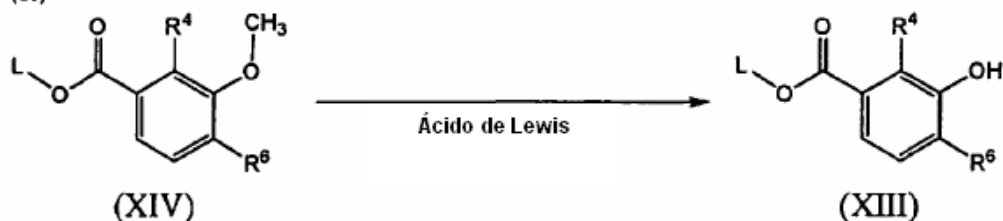
donde L, R⁴, R^{5-a-1}, R⁶, R^α y X son como se han definido anteriormente.

En concreto, el compuesto representado por la fórmula (VIII-a-1) se puede producir haciendo reaccionar un compuesto representado por la fórmula (XIII) con un compuesto representado por la fórmula (XII) en presencia de una base.

La reacción anterior se puede llevar a cabo de la misma manera que la reacción (I) anterior.

El compuesto representado por la fórmula (XIII) anterior se puede producir de acuerdo con la siguiente reacción (K).

(K)



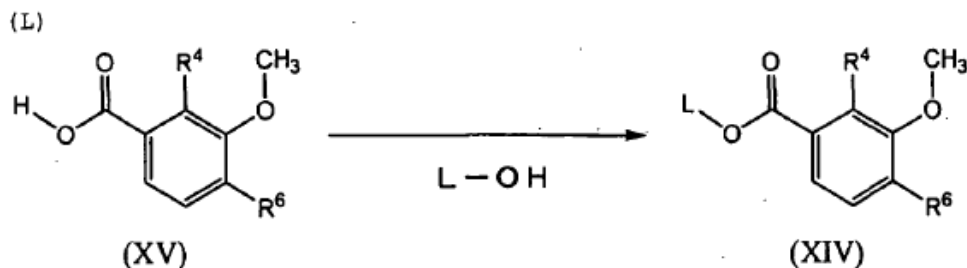
donde R⁴, R⁶ y L son como se han definido anteriormente.

En concreto, el compuesto representado por la fórmula (XIII) se puede producir haciendo reaccionar un compuesto representado por la fórmula (XIV) con un ácido de Lewis tal como tribromuro de boro, cloruro de aluminio o bromuro de hierro.

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente, según lo requiera el caso. El disolvente puede ser cualquier disolvente siempre que sea inerte para la reacción, y éste puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo halogenado tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano; un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno o xileno; o un éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo o acetato de propilo. En cuanto al disolvente, es posible seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos.

La reacción anterior se puede llevar a cabo a una temperatura de reacción usualmente de 0 °C a 150 °C durante un tiempo de reacción normalmente de 1 minuto a 48 horas.

El compuesto representado por la fórmula (XIV) anterior se puede producir de acuerdo con la siguiente reacción (L).



donde R^4 , R^6 y L son como se han definido anteriormente.

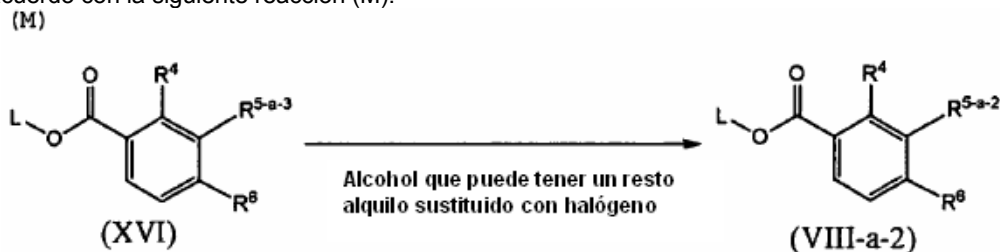
En concreto, el compuesto representado por la fórmula (XIV) se puede producir mediante una reacción de introducción de un grupo protector L en un compuesto representado por la fórmula (XV).

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente, según lo requiera el caso. El disolvente puede ser cualquier disolvente siempre que sea inerte para la reacción, y éste puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno o xileno; un éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo o acetato de propilo; un hidrocarburo halogenado tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano; o un disolvente polar aprótico tal como acetonitrilo, DMF, DMSO, DMA, HMPA o sulfolano. En cuanto al disolvente, es posible seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos.

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un ácido, según lo requiera el caso. El ácido que se va a usar para la reacción anterior puede ser, por ejemplo, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

La reacción anterior se puede llevar a cabo a una temperatura de reacción usualmente de 0 °C a 150 °C durante un tiempo de reacción normalmente de 1 minuto a 48 horas.

Entre los compuestos representados por la fórmula (VIII) anterior, se puede producir un compuesto donde R^5 es R^{5-a-2} de acuerdo con la siguiente reacción (M).



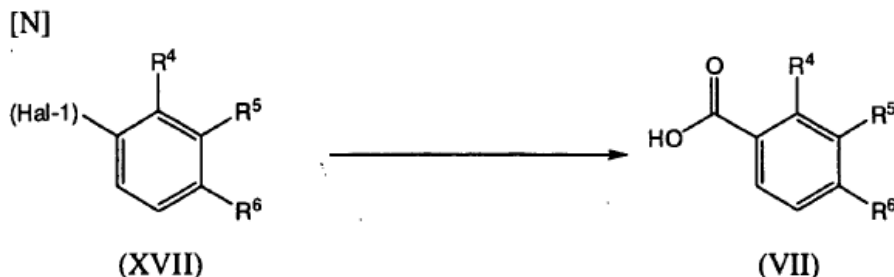
donde R^{5-a-2} es alquilo sustituido con un alcoxi, R^{5-a-3} es bromoalquilo, y L, R^4 y R^6 son como se han definido anteriormente.

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente, según lo requiera el caso. El disolvente puede ser cualquier disolvente siempre que sea inerte para la reacción, y éste puede ser, por ejemplo, un alcohol tal como metanol o etanol; un éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo o acetato de propilo; un éter tal como éter dietílico, dioxano, THF o dimetoxietano; o un disolvente polar aprótico tal como acetonitrilo, DMF, DMSO, DMA, HMPA o sulfolano. En cuanto al disolvente, es posible seleccionar adecuadamente uno o más de los mismos.

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de una base, según lo requiera el caso. La base puede ser, por ejemplo, un hidruro de metal alcalino tal como hidruro de sodio o hidruro de potasio.

La reacción anterior se puede llevar a cabo a una temperatura de reacción usualmente de 0 °C a 150 °C durante un tiempo de reacción normalmente de 1 minuto a 48 horas.

El compuesto representado por la fórmula (VII) anterior se puede producir de acuerdo con la siguiente reacción (N).



donde R^4 , R^5 y R^6 son como se han definido anteriormente, y Hal-1 es halógeno.

- 5 En concreto, el compuesto representado por la fórmula (VII) se puede producir haciendo reaccionar el compuesto representado por la fórmula (XVII), monóxido de carbono o su equivalente, y H_2O , en presencia de un catalizador o de una base.

10 La base que se va a usar en la reacción anterior puede ser una base inorgánica o una base orgánica. La base orgánica puede ser, por ejemplo, trietilamina, tributilamina, etilamina de diisobutilo, piridina, 4-(dimetilamin)piridina o 2,6-lutidina. La base inorgánica puede ser, por ejemplo, un carbonato de metal alcalino tal como carbonato de sodio, carbonato de potasio o carbonato de cesio; un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio; un hidróxido de metal alcalinotérreo tal como hidróxido de calcio o hidróxido de bario; o un acetato de metal alcalino tal como acetato de sodio o acetato de potasio. Es posible seleccionar una o más de tales bases
15 adecuadamente o mezclarlas para su uso en una cantidad de usualmente 0,1 a 100 equivalentes, preferentemente de 0,5 a 10 equivalentes, con respecto al compuesto representado por la fórmula (XVII). Entre estas bases, se puede preferir un carbonato de metal alcalino.

20 El catalizador que se va a usar en la reacción anterior puede ser, por ejemplo, un catalizador metálico, por ejemplo, un catalizador de paladio tal como cloruro de paladio, acetato de paladio, tetraquis(trifenilfosfin)paladio, diclorobis(trifenilfosfin)paladio, *trans*-di([μ -acetato)bis[o-(di-*o*-tolilfosfin)bencil]dipaladio o paladio sobre carbono; un catalizador de rutenio tal como dodecacarbonilo de trirutenio; o un catalizador de rodio tales como clorobis(cicloocteno)rodio (I). Es posible seleccionar uno o más de tales catalizadores adecuadamente o mezclarlos para su uso en una cantidad de normalmente 10^{-10} a 1 equivalente, preferentemente de 10^{-5} a 0,1 equivalentes, con
25 respecto al compuesto representado por la fórmula (XVII). Entre estos catalizadores, se puede preferir un catalizador de paladio.

30 El equivalente al monóxido de carbono para su uso en la reacción anterior puede ser, por ejemplo, hexacarbonil-molibdeno, ácido fórmico o cloroformo. El monóxido de carbono o su equivalente se puede hacer reaccionar en una cantidad de 1 hasta 1.000 equivalentes con respecto al compuesto representado por la fórmula (XVII), si es necesario, bajo presión elevada. La presión se puede seleccionar adecuadamente de un intervalo de 1 a 100 MPa, preferentemente de 1 a 10 MPa.

35 La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente, según lo requiera el caso. El disolvente puede ser cualquier disolvente siempre que sea inerte para la reacción, y puede ser, por ejemplo, un alcohol tal como metanol, etanol, *n*-propanol, *i*-propanol, alcohol *n*-butilico, alcohol *i*-butilico, alcohol *sec*-butilico o alcohol *t*-butilico; agua; un hidrocarburo halogenado tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano; un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno, xileno, nitrobenceno o clorobenceno; un éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo o acetato de propilo; un disolvente polar aprótico tal como acetonitrilo, DMF, DMSO, DMA, HMPA o sulfolano; o un éter tal como éter dimetilico, 1,4-dioxano, THF o 1,2-dimetoxietano. Como disolvente, es
40 posible seleccionar uno o más de tales disolventes adecuadamente para su uso. Entre estos disolventes, se pueden preferir, por ejemplo, un alcohol, y se pueden preferir más, por ejemplo, un alcohol C_4 .

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un ligando, según lo requiera el caso.

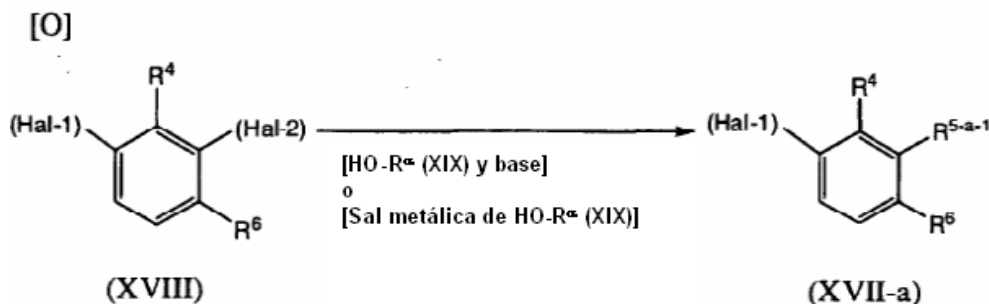
45 El ligando puede ser, por ejemplo, tri-*t*-butilfosfina, triciclohexilfosfina, trifenilfosfina, tri(*o*-tolil)fosfina, 1,4-bis(difenilfosfin)butano, 1,3-bis(difenilfosfin)pentano o 1,1'-bis(difenilfosfin)ferroceno. Es posible seleccionar uno o más de tales ligandos adecuadamente o mezclarlos para su uso en una cantidad de 10^{-10} a 1 equivalente, preferentemente de 10^{-5} a 1 equivalente, con respecto al compuesto representado por la fórmula (XVII).

50 La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un cocatalizador, según lo requiera el caso. El cocatalizador puede ser, por ejemplo, un haluro de metal alcalino tal como cloruro de sodio, cloruro de potasio, bromuro de sodio o bromuro de potasio; o una sal de amonio cuaternario tal como bromuro de tetra(*n*-butil)amonio. Es posible seleccionar uno o más de tales cocatalizadores adecuadamente o mezclarlos para su uso en una
55 cantidad de normalmente 0,001 a 1 equivalente, preferentemente de 0,01 a 0,1 equivalentes, con respecto al compuesto representado por la fórmula (XVII).

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un gas inerte según lo requiera el caso. El gas inerte puede ser, por ejemplo, un gas nitrógeno o un gas argón.

La temperatura de reacción para la reacción anterior es normalmente de 0 °C a 300 °C, preferentemente de 120 °C a 180 °C, y el tiempo de reacción es normalmente de 1 minuto a 72 horas, preferentemente de 1 hora a 24 horas.

Entre los compuestos representados por la fórmula (XVII) anterior, se puede producir un compuesto donde R⁵ sea R^{5-a-1} de acuerdo con la siguiente reacción (O):



donde R^α, Hal-1, R^{5-a-1}, R⁴ y R⁶ son como se han definido anteriormente, y Hal-2 es halógeno, siempre que Hal-1 y Hal-2 puedan ser iguales o diferentes entre sí.

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de una base, según lo requiera el caso. La base puede ser, por ejemplo, un carbonato de metal alcalino tal como carbonato de sodio, carbonato de potasio o carbonato de cesio; un carbonato de metal alcalinotérreo tal como carbonato de calcio o carbonato de bario; un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de litio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio; un hidróxido de metal alcalinotérreo tal como hidróxido de calcio o hidróxido de bario; un hidruro de metal alcalino tal como hidruro de litio, hidruro de sodio o hidruro de potasio; un reactivo de litio alcalino tal como *n*-butil-litio; amida de sodio (NaNH₂); o un reactivo de Grignard tal como bromuro de metilmagnesio o cloruro de isopropilmagnesio. Entre estas bases, se puede preferir, por ejemplo, un hidróxido de metal alcalino o un carbonato de metal alcalino, prefiriéndose más, por ejemplo, un hidróxido de metal alcalino. Estas bases se pueden usar en una cantidad de generalmente 0,02 a 200 equivalentes, preferentemente de 0,2 a 20 equivalentes, con respecto al compuesto representado por la fórmula (XVIII). Además, es posible seleccionar una o más de estas bases adecuadamente o mezclarlas para su uso.

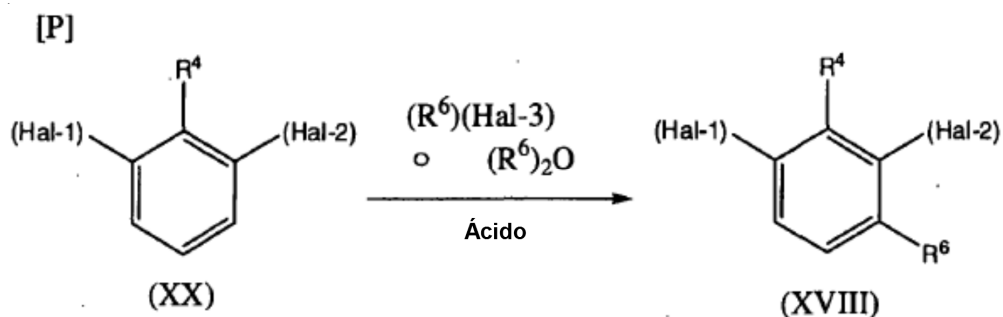
La sal metálica del compuesto representado por la fórmula (XIX) que se puede usar en la reacción anterior, puede ser, por ejemplo, una sal de metal alcalino tal como una sal de sodio o una sal de potasio. El compuesto de fórmula (XIX) o su sal metálica se puede emplear dentro de un intervalo normalmente de 0,01 a 100 equivalentes, preferentemente de 0,1 a 10 equivalentes, con respecto al compuesto de fórmula (XVIII).

La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente según lo requiera el caso. El disolvente puede ser cualquier disolvente siempre que sea inerte para la reacción, y puede ser, por ejemplo, un alcohol tal como metanol, etanol o 2-metoxietanol; un éter tal como éter dietílico, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano o éter ciclohexilmetílico, un disolvente polar aprótico tal como DMF, DMSO, DMA o sulfolano; o un disolvente no polar tal como un hidrocarburo halogenado tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano, o un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno, xileno, nitrobenceno o clorobenceno. Además, el compuesto representado por la fórmula (XIX) puede servir como reactivo de reacción y como disolvente al mismo tiempo. En cuanto al disolvente, es posible seleccionar uno o más de ellos adecuadamente. Entre estos disolventes, se pueden preferir, por ejemplo, un disolvente no polar, pudiéndose preferir más, por ejemplo, un hidrocarburo aromático.

La reacción anterior se puede llevar a cabo en un gas inerte, según lo requiera el caso. El gas inerte puede ser, por ejemplo, gas nitrógeno o gas argón.

La temperatura de reacción de la reacción anterior es normalmente de 0 °C a 200 °C, preferentemente de 70 °C a 150 °C, y el tiempo de reacción es normalmente de 1 minuto a 48 horas, preferentemente de 30 minutos a 10 horas.

El compuesto representado por la fórmula (XVIII) anterior se puede producir de acuerdo con la siguiente reacción (P).



donde R^4 , R^6 , Hal-1 y Hal-2 son como se han definido anteriormente, Hal-3 es halógeno, y Hal-1, Hal-2 y Hal-3 pueden ser iguales o diferentes entre sí.

- 5 El ácido que se va a usar en la reacción anterior puede ser, por ejemplo, un ácido de Lewis tal como cloruro de cinc, bromuro de cinc, cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, cloruro de hierro, cloruro de bismuto, cloruro de indio, cloruro de antimonio, tribromuro de boro o bromuro de hierro; ácido metanosulfónico, ácido sulfúrico o ácido trifluorometanosulfónico, y se pueden usar dentro de un intervalo usualmente de 0,01 a 100 equivalentes, preferentemente de 0,1 a 10 equivalentes, con respecto al compuesto representado por la fórmula (XX). Es posible
10 seleccionar uno o más de tales ácidos adecuadamente para su uso. Entre estos ácidos, se puede preferir, por ejemplo, cloruro de hierro.

- El haluro de alquilsulfonilo $[R^6](\text{Hal-3})$ o el anhídrido de ácido alquilsulfónico $[(R^6)_2O]$ para su uso en la reacción anterior se puede usar en un intervalo de normalmente 0,01 a 100 equivalentes, preferentemente de 0,1 a 10 equivalentes, con respecto al compuesto representado por la fórmula (XX). El halógeno del haluro de alquilsulfonilo
15 puede, por ejemplo, flúor, cloro, bromo o yodo. Entre tal haluro de alquilsulfonilo o anhídrido de ácido alquilsulfónico, se puede preferir, por ejemplo, un haluro de alquilsulfonilo.

- La reacción anterior se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente, según lo requiera el caso. El disolvente
20 puede ser cualquier disolvente siempre que sea inerte para la reacción, y puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo halogenado tal como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano o tricloroetano; disulfuro de carbono o nitrometano. Es posible seleccionar uno o más de tales disolventes adecuadamente para su uso. Además, el compuesto representado por la fórmula (XX) puede servir como reactivo de reacción y disolvente al mismo tiempo.

- 25 La temperatura de reacción para la reacción anterior es normalmente de 0 °C a 250 °C, preferentemente de 100 °C a 150 °C, y el tiempo de reacción es normalmente de 1 minuto a 48 horas, preferentemente de 30 minutos a 12 horas.

- Cuando se deja enfriar la mezcla de reacción que contiene el compuesto de fórmula (XVIII) y el ácido, obtenida tras la reacción anterior, se añaden gradualmente un ácido inorgánico y un disolvente de alcohol, mediante lo cual,
30 incluso una vez finalizado el enfriamiento, la mezcla de reacción no solidificará, lo que es ventajoso desde el punto de vista de la eficiencia de la manipulación, y tiende a facilitar la obtención de un producto del compuesto de fórmula (XVIII) con pequeñas impurezas. El ácido inorgánico para su uso en este caso puede ser, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o una mezcla de los mismos, pudiéndose preferir, por ejemplo, el ácido clorhídrico. Además, el disolvente alcohólico puede ser, por ejemplo, metanol, etanol, *n*-propanol, *i*-propanol, *n*-butanol, *sec*-butanol, *i*-propanol o *terc*-butanol, pudiéndose preferir, por ejemplo, un alcohol C_3 tal como *n*-propanol o *i*-propanol. El orden de adición del ácido inorgánico y del disolvente alcohólico puede ser de modo que se añada cualquiera de ellos en primer lugar, o se pueden añadir ambos simultáneamente. Sin embargo, se prefiere añadir gradualmente el ácido inorgánico y luego añadir el disolvente alcohólico, de manera que la temperatura de la mezcla de reacción no disminuya rápidamente ni solidifique por la adición.
40

- Los compuestos de la presente invención tienen excelentes efectos herbicidas cuando se usan como principio activo de herbicidas. El intervalo de aplicación se extiende a campos agrícolas tales como arrozales, campos de cultivo, huertos y cultivos de morera, y campos no agrícolas tales como terrenos forestales, caminos de granjas, terrenos de juego y recintos de fábricas. El método de aplicación se puede seleccionar apropiadamente de entre aplicación en el
45 suelo, aplicación foliar, aplicación en el agua, etc.

- Los compuestos de la presente invención son capaces de controlar una amplia selección de malas hierbas no deseadas tales como gramíneas tales como el cerreig (*Echinochloa crus-galli* L., *Echinochloa oryzicola* vasing.), garranchuelo (*Digitaria sanguinalis* L., *Digitaria ischaemum* Muhl., *Digitaria adscendens* Henr., *Digitaria microbachne* Henr., *Digitaria horizontalis* Willd.), almorojo verde (*Setaria viridis* L.), cola de zorra gigante (*Setaria faberi* Herrm.), cola de zorra amarilla (*Setaria lutescens* Hubb.), pata de gallina (*Eleusine indica* L.), avena loca (*Avena fatua* L.), sorgo (*Sorghum halepense* L.), agrópiro invasor (*Agropyron repens* L.), braquiaria (*Brachiaria plantaginea*), hierba de guinea (*Panicum maximum* Jacq.), pasto pará (*Panicum purpurascens*), pasto chino (*Leptochloa chinensis*), pasto morado (*Leptochloa panicea*), poa de los prados (*Poa annua* L.), pasto negro (*Alopecurus myosuroides* Huds.),
50 agrópiro de colorado (*Agropyron tsukushiense* (Honda) Ohwi), braquiaria de hoja ancha (*Brachiaria platyphylla* Nash),
55

- cadillo (*Cenchrus echinatus* L.), ballico (*Lolium multiflorum* Lam.) y gramón (*Cynodon dactylon* Pers.); ciperáceas tales como juncia de los arrozales (*Cyperus iria* L.), juncia redonda (*Cyperus rotundus* L.), chufa (*Cyperus esculentus* L.), junco japonés (*Scirpus juncooides*), juncia de tierras bajas (*Cyperus serotinus*), coquito (*Cyperus difformis*), junco acicular (*Eleocharis acicularis*) y castaña de agua (*Eleocharis kuroguwai*); alismatáceas tales como punta de flecha enana (*Sagittaria pygmaea*), cola de golondrina (*Sagittaria trifolia*) y alisma de hoja estrecha (*Alisma canaliculatum*); pontederiáceas tales como la monocoria (*Monochoria vaginalis*) y especies de monocoria (*Monochoria korsakowii*); escrofulariáceas tales como falsa pamplina (*Lindernia pyxidaria*) y abunoma (*Dopatrium junceum*); litráceas tales como rotala (*Rotala india*) y amania de tallo rojo (*Ammannia multiflora*); elatináceas tales como hierba de agua de tallo largo (*Elatine triandra* SCHK.); malváceas tales como abutilón (*Abutilon theophrasti* MEDIC.) y sida espinosa (*Sida spinosa* L.); compuestas tales como cadillo común (*Xanthium strumarium* L.), ambrosía común (*Ambrosia elatior* L.), cardo (*Breea setosa* (BIEB.) KITAM.), guasca (*Galinoga ciliata* Blake), manzanilla silvestre (*Matricaria chamomilla* L.); solanáceas tales como hierbamora (*Solanum nigrum* L.) y estramonio (*Datura stramonium*); amarantáceas tales como el bleo verde (*Amaranthus viridis* L.) y bleo (*Amaranthus retroflexus* L.); poligonáceas tales como poligono pata de perdiz (*Polygonum lapathifolium* L.), poligono peiguera (*Polygonum persicaria* L.), enredadera anual (*Polygonum convolvulus* L.) y sanguinaria (*Polygonum aviculare* L.); crucíferas tales como cardamina (*Cardamina flexuosa* WITH.), zurrón de pasto (*Capsella bursa-pastoris* Medik.) y mostaza india (*Brassica juncea* Czern.); convolvuláceas tales como la campanilla (*Ipomoea purpurea* L.), correhuela (*Calystegia arvensis* L.), y dondiego de día trepador (*Ipomoea hederacea* Jacq.); Chenopodiáceas tales como el cenizo (*Chenopodium album* L.) y morenita (*Kochia scoparia* Schrad.); Portulacáceas tales como verdolaga (*Portulaca oleracea* L.); Leguminosas tales como la casia falcada (*Cassia obtusifolia* L.); cariofiláceas tales como hierba de los canarios (*Stellaria media* L.); Labiadas tales como ortiga mansa (*Lamium amplexicaule* L.); rubiáceas tales como amor de hortelano (*Galium spurium* L.); euforbiáceas tales como hoja de cobre (*Acalypha australis* L.); y Comelináceas tales como flor de un día asiática (*Commelina communis* L.).
- Por lo tanto, se pueden usar eficazmente para controlar selectivamente malas hierbas nocivas o controlar de manera no selectiva malas hierbas al cultivar cultivos útiles tales como maíz (*Zea mays* L.), soja (*Glycine max* Merr.), algodón (*Gossypium* sp.), trigo (*Triticum* sp.), arroz (*Oryza sativa* L.), cebada (*Hordeum vulgare* L.), centeno (*Secale cereale* L.), avena (*Avena sativa* L.), sorgo (*Sorghum bicolor* Moench), colza (*Brassica napus* L.), girasol (*Helianthus annuus* L.), remolacha azucarera (*Beta vulgaris* L.), caña de azúcar (*Saccharum officinarum* L.), zoísia japónica (*Zoysia japonica* stend), cacahuete (*Arachis hypogaea* L.), lino (*Linum usitatissimum* L.), tabaco (*Nicotiana tabacum* L.) y café (*Coffea* sp.). Concretamente, los compuestos de la presente invención se usan eficazmente para controlar selectivamente malas hierbas nocivas en el cultivo de maíz, soja, algodón, trigo, arroz, colza, girasol, remolacha azucarera, caña de azúcar, zoísia japónica, cacahuete, lino, tabaco, café, y similares, y entre estos, especialmente maíz, trigo, arroz, zoísia japónica y similares. En el cultivo de tales plantas de cultivo, por ejemplo, en el cultivo de maíz, entre las malas hierbas nocivas anteriormente mencionadas, las gramíneas y las malváceas son, por ejemplo, malas hierbas nocivas típicas, y cabe mencionar, por ejemplo, el almorejo verde, la hierba de guinea y el abutilón pertenecientes a las mismas, como malas hierbas difícilmente controlables. Mientras sean seguras para las plantas de cultivo, los compuestos de la presente invención se pueden usar de una manera particularmente eficaz, no solo para controlar las anteriores malas hierbas nocivas, sino también para controlar malas hierbas nocivas difícilmente controlables tales como el almorejo verde, la hierba de guinea y el abutilón.
- El compuesto de la presente invención se puede mezclar con diversos aditivos agrícolas y aplicar en forma de diversas formulaciones tales como polvos finos, gránulos, gránulos hidrodispersables, polvos humectantes, comprimidos, píldoras, cápsulas (incluyendo una formulación empaquetada con una película hidrosoluble), suspensiones con una base acuosa, suspensiones con una base oleosa, microemulsiones, suspoemulsiones, polvos hidrosolubles, concentrados emulsionables, concentrados solubles o pastas. Estas se pueden formar en cualquier formulación que se use normalmente en este campo, siempre que se pueda cumplir el objeto de la presente invención.
- Los aditivos que se pueden usar para la formulación incluyen, por ejemplo, un vehículo sólido tal como tierra de diatomeas, cal apagada, carbonato de calcio, talco, hulla blanca, caolín, bentonita, una mezcla de caolinita y sericita, arcilla, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, mirabilita, zeolita o almidón; un disolvente tal como agua, tolueno, xileno, nafta disolvente, dioxano, acetona, isoforona, metilisobutilcetona, clorobenceno, ciclohexano, dimetilsulfóxido, *N,N*-dimetilformamida, dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona o un alcohol; un tensioactivo aniónico tal como un sal de ácido graso, un benzoato, un alquilsulfosuccinato, un dialquilsulfosuccinato, un policarboxilato, una sal de éster de ácido alquilsulfúrico, un alquilsulfato, un alquilarilsulfato, un alquildiglicoléter sulfato, una sal de éster de alcohol y ácido sulfúrico, un alquilsulfonato, un alquilarilsulfonato, un arilsulfonato, un lignosulfonato, un alquildifeniléterdisulfonato, un poliestirensulfonato, una sal de éster alquilsulfúrico, un alquilarilfosfato, un estirilarilfosfato, una sal de éster de ácido polioxietilentalquiletersulfúrico, un polioxietilentalquilariletersulfato, una sal de éster de ácido polioxietilentalquilariletersulfúrico, un polioxietilentalquileterfosfato, una sal de éster de ácido polioxietilentalquilarilfosfórico, una sal de éster de ácido polioxietilentalquileterfosfórico, un naftalenosulfonato condensado con formaldehído o un alquilnaftalenosulfonato condensado con formaldehído; un tensioactivo no iónico tal como un éster de ácido graso y sorbitán, un éster de ácido graso y glicerina, un poliglicérido de ácido graso, un poliglicoléter de alcohol de ácido graso, glicol de acetileno, alcohol de acetileno, un copolímero de bloques de oxalquileno, un polioxietilentalquileter, un polioxietilentalquilariléter, un polioxietilentalquilariléter, un polioxietilenglicolalquileter, polietilenglicol, un éster de ácido graso y polioxietileno, un éster de ácido graso y

polioxietilensorbitán, un éster de ácido graso polioxietilenglicerina, un aceite de ricino hidrogenado con polioxietileno o un éster de ácido graso y polioxipropileno; y un aceite vegetal o aceite mineral tal como aceite de oliva, aceite de kapok, aceite de ricino, aceite de palma, aceite de camelia, aceite de coco, aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite de salvado de arroz, aceite de cacahuete, aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceite de colza, aceite de linaza, aceite de tung o parafinas líquidas. Estos aditivos se pueden seleccionar apropiadamente para su uso solos o combinados en forma de una mezcla de dos o más de los mismos, siempre que se logre el objeto de la presente invención. Además, es posible seleccionar adecuadamente aditivos distintos de los anteriormente mencionados para su uso entre los conocidos en este campo. Por ejemplo, se pueden usar diversos aditivos usados comúnmente tales como una carga, un espesante, un agente antisedimentación, un agente anticongelante, un estabilizador de la dispersión, un protector, un agente anti-moho, un agente espumante, un disgregante y un aglutinante. La proporción en peso en la mezcla del compuesto de la presente invención con respecto a tales diversos aditivos puede ser de 0,1:99,9 a 95:5, preferentemente de 0,2:99,8 a 85:15.

La dosis del herbicida que contiene el compuesto de la presente invención no se puede definir en general, pues varía dependiendo de las condiciones meteorológicas, las condiciones del suelo, el tipo de formulación, el tipo de malas hierbas que se vayan a controlar, la estación de aplicación, etc. Sin embargo, normalmente se aplica en una cantidad del compuesto de la presente invención de 0,1 a 5.000 g, preferentemente de 0,5 a 1.000 g, más preferentemente de 1 a 500 g por hectárea. La presente invención incluye tal método para controlar las malas hierbas no deseadas mediante tales aplicaciones del herbicida.

Además, el herbicida que contiene el compuesto de la presente invención se puede mezclar con o se puede usar combinado con otros productos químicos agrícolas, fertilizantes o agentes reductores de la fitotoxicidad, por medio de lo cual, a veces, se pueden obtener efectos o actividades sinérgicos. Tales otros productos agrícolas incluyen, por ejemplo, un herbicida, un fungicida, un antibiótico, una hormona vegetal y un insecticida. Especialmente, con una composición herbicida mixta que tenga un compuesto de la presente invención mezclado con o usado en combinación con uno o más compuestos activos de otros herbicidas, es posible mejorar en las direcciones preferidas la selección de malas hierbas que se vaya a controlar, el tiempo de aplicación de la composición, las actividades herbicidas, etc. El compuesto de la presente invención y los compuestos activos de otros herbicidas se pueden formular por separado de manera que se puedan mezclar para su uso en el momento de la aplicación, o se pueden formular conjuntamente. La presente invención incluye tal composición herbicida mixta.

La proporción en la mezcla del compuesto de la presente invención con respecto a los compuestos activos de los otros herbicidas no se puede definir en general, pues varía dependiendo de las condiciones meteorológicas, las condiciones del suelo, los tipos de formulaciones, el tiempo de aplicación, el método de aplicación, etc., pero los otros herbicidas se mezclan en una cantidad de 0,001 a 10.000 partes en peso, preferentemente de 0,01 a 1.000 partes en peso por tipo de compuesto activo, basándose en 1 parte en peso del compuesto de la presente invención. Además, la dosis para la aplicación es tal que la cantidad total de los compuestos activos es de 0,1 a 10.000 g, preferentemente de 0,2 a 5.000 g, más preferentemente de 10 a 3.000 g por hectárea. La presente invención incluye un método para controlar malas hierbas no deseadas mediante la aplicación de tal composición herbicida mixta.

Otro compuesto herbicidamente activo incluye, por ejemplo, los siguientes compuestos (incluyendo los nombres comunes los que están en vías de aprobación por la ISO). Es obvio que, incluso cuando no se mencione específicamente en el presente documento, en caso de que tales compuestos tengan sales, ésteres alquílicos, etc., todos ellos están incluidos.

(1) Aquellos que se cree que presentan efectos herbicidas mediante la alteración de las actividades hormonales de las plantas, tales como un tipo fenoxi tal como 2,4-D, 2,4-D-butotilo, 2,4-D-butilo, 2,4-D-dimetilamonio, 2,4-D-diolamina, 2,4-D-etilo, 2,4-D-2-etilhexilo, 2,4-D-isobutilo, 2,4-D-isocitilo, 2,4-D-isopropilo, 2,4-D-isopropilamonio, 2,4-D-sodio, 2,4-D-isopropanolamonio, 2,4-D-trolamina, 2,4-DB, 2,4-DB-butilo, 2,4-DB-dimetilamonio, 2,4-DB-isocitilo, 2,4-DB-potasio, 2,4-DB-sodio, diclorprop, diclorpropbutotilo, diclorprop-dimetilamonio, diclorprop-isocitilo, diclorprop-potasio, diclorprop-P, diclorprop-P-dimetilamonio, diclorprop-P-potasio, diclorprop-P-sodio, MCPA, MCPA-butotilo, MCPA-dimetilamonio, MCPA-2-etilhexilo, MCPA-potasio, MCPA-sodio, MCPA-tioetilo, MCPB, MCPB-etilo, MCPB-sodio, mecoprop, mecoprop-butotilo, mecoprop-sodio, mecoprop-P, mecoprop-P-butotilo, mecoprop-P-dimetilamonio, mecoprop-P-2-etilhexilo, mecoprop-P-potasio, naproanilida o clomeprop; un tipo de ácido carboxílico aromático tal como 2,3,6-TBA, dicamba, dicambabutotilo, dicamba-diglicolamina, dicamba-dimetilamonio, dicambadiolamina, dicamba-isopropilamonio, dicamba-potasio, dicamba-sodio, diclobenilo, picloram, picloram-dimetilamonio, picloram-isocitilo, picloram-potasio, picloram-triisopropanolamonio, picloram-triisopropilamonio, picloram-trolamina, triclopir, triclopir-butotilo, triclopir-trietilamonio, clopiralida, clopiralida-olamina, clopiralida-potasio, clopiralida-triisopropanolamonio o aminopirialida; y otros tales como naptalam, naptalam-sodio, benazolina, benazolina-etilo, quinclorac, quinmerac, diflufenzopir, diflufenzopir-sodio, fluroxipir, fluroxipir-2-butoxi-1-metiletilo, fluroxipir-meptilo, clorflurenol o clorflurenol-metilo.

(2) Aquellos que se cree que presentan efectos herbicidas mediante la inhibición de la fotosíntesis de las plantas, tales como un tipo urea tal como clorotolurón, diurón, fluometurón, linurón, isoproturón, metobenzurón, tebutiurón, dimefurón, isourón, karbutilato, metabenztiázurón, metoxurón, monolinurón, neburón, sidurón, terbutometón o trietazina; un tipo triazina tal como simazina, atrazina, atratona, simetrina, prometrina, dimetametrina, hexazinona, metribuzina, terbutilazina, cianazina, ametrina, cibutrina, triaziflam, terbutrina,

propazina, metamitrón, prometón o indaziflam; un tipo uracilo tal como bromacilo, bromacil-litio, lenacilo o terbacilo; un tipo anilida tal como propanilo o cipromida; un tipo carbamato tal como swep, desmedifam o fenmedifam; un tipo hidroxibenzonitrilo tal como bromoxinilo, octanoato de bromoxinilo, heptanoato de bromoxinilo, ioxinilo, octanoato de ioxinilo, ioxinil-potasio o ioxinil-sodio; y otros tales como piridato, bentazona, bentazona-sodio, amicarbazona, metazol o pentanoclor.

(3) Tipo sal de amonio cuaternario tal como paraquat o diquat, que se cree que se convierte en radicales libres por sí mismo, formando oxígeno activo en el cuerpo de la planta y muestra una rápida eficacia herbicida.

(4) Aquellos que se cree que presentan efectos herbicidas mediante la inhibición de la biosíntesis de la clorofila de las plantas y la acumulación anómala de una sustancia de peróxido fotosintetizante en el cuerpo de la planta, tal como un tipo difeniléter tal como nitrofenol, clometoxifenol, bifenox, acifluorfenol, acifluorfenol-sodio, fomesafenol, fomesafenol-sodio, oxifluorfenol, lactofenol, aclonifenol, etoxifenol-etil(HC-252), fluoroglicofenol-etilo o fluoroglicofenol; un tipo imida cíclica tal como clorftalim, flumioxazina, flumiclorac, flumiclorac-pentilo, cinidon-etilo o flutiacet-metilo; y otros tales como oxadiargilo, oxadiazona, sulfentrazona, carfentrazona-etilo, tidiazimina, pentoxazona, azafenidina, isopropazol, piraflufeno-etilo, benzfendizona, butafenacilo, flupoxam, fluzoloto, profluzol, piraclonilo, flufenpir-etilo o bencarbazona.

(5) Aquellos que se cree que presentan efectos herbicidas caracterizados por actividades blanqueantes mediante la inhibición de la cromogénesis de plantas tales como carotenoides, tal como un tipo piridazinona tal como norflurazona, cloridazona o metflurazona; un tipo pirazol tal como pirazolinato, pirazoxifenol, benzofenap, topamezona (BAS-670H) o pirasulfotol; y otros tales como amitrol, fluridon, flurtamona, diflufenican, metoxifenona, clomazona, sulcotriona, mesotriona, tembotriona, tefuriltriona (AVH-301), isoxaflutol, difenzoquat, metilsulfato de difenzoquat, isoxaclorol, benzobiclon, picolinafeno o beflubutamida.

(6) Aquellos que presentan fuertes efectos herbicidas específicamente contra plantas gramíneas, tales como un tipo ácido ariloxifenoxipropiónico tal como diclofop-metilo, diclofop, pirifenop-sodio, fluzifop-butilo, fluzifop, fluzifop-P, fluzifop-P-butilo, haloxifop-metilo, haloxifop, haloxifop-etotilo, haloxifop-P, haloxifop-P-metilo, quizalofop-etilo, quizalofop-P, quizalofop-P-etilo, quizalofop-P-tefurilo, cihalofop-butilo, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-P, fenoxaprop-P-etilo, metamifop-propilo, metamifop, clodinafop-propargilo, clodinafop o propaquizafop; un tipo ciclohexanediona tal como aloxídim-sodio, aloxídim, cletodim, setoxídim, tralcoxídim, butroxídim, tepraloxídim, profoxídim o cicloxídim; u otros tales como flamprop-M-metilo, flamprop-M o flamprop-M-isopropilo.

(7) Aquellos que se cree que presentan efectos herbicidas mediante la inhibición de la biosíntesis de aminoácidos de plantas, tales como un tipo sulfonilurea tal como clorimurón-etilo, clorimurón, sulfometurón-metilo, sulfometurón, primisulfuron-metilo, primisulfurón, bensulfuron-metilo, bensulfurón, clorsulfurón, metsulfuron-metilo, metsulfurón, cinosulfurón, pirazosulfuron-etilo, pirazosulfurón, flazasulfurón, rimsulfurón, nicosulfurón, imazosulfurón, ciclosulfamurón, prosulfurón, azimsulfurón, flupirsulfuron-metil-sodio, flupirsulfurón, triflursulfuron-metilo, triflursulfurón, halosulfurón-metilo, halosulfurón, tifensulfurón-metilo, tifensulfurón, etoxisulfurón, oxasulfurón, etametsulfurón, etametsulfurón-metilo, yodosulfurón, yodosulfurón-metil-sodio, sulfosulfurón, triasulfurón, tribenurón-metilo, tribenurón, tritosulfurón, foramsulfurón, trifloxisulfurón, trifloxisulfurón-sodio, mesosulfurón-metilo, mesosulfurón, ortosulfamurón, flucetosulfurón, amidosulfurón (TH-547), NC-620, un compuesto desvelado en el documento WO 2005092104; un tipo triazolopirimidinsulfonamida tal como flumetsulam, metosulam, diclosulam, cloransulam-metilo, florasulam, penoxsulam o piroxsulam; un tipo imidazolinona tal como imazapir, imazapir-isopropilamonio, imazetapir, imazetapir-amonio, imazaquina, imazaquin-amonio, imazamox, imazamox-amonio, imazametabenz, imazametabenz-metilo o imazapic; un tipo ácido pirimidinilsalicílico tal como piritiobac-sodio, bispiribac-sodio, piriminobac-metilo, piribenzoxima, piriftalid, pirimisulfán (KUH-021); un tipo sulfonilaminocarboniltriaolinona tal como flucarbazona, flucarbazona-sodio, propoxycarbazona-sodio o propoxycarbazona; y otros tales como glifosato, glifosato-sodio, glifosato-potasio, glifosato-amonio, glifosato-diamonio, glifosato-isopropilamonio, glifosato-trimesio, glifosato-sesquisodio, glufosinato, glufosinato-amonio, glufosinato-P, glufosinato-P-amonio, glufosinato-P-sodio, bilanafos, bilanafos-sodio o cinmetilina.

(8) Aquellos que se cree que presentan efectos herbicidas mediante la inhibición de las mitosis celular de las plantas, tales como un tipo dinitroanilina tal como trifluralina, orizalina, nitalina, pendimetilina, etalfuralina, benfluralina, prodiamina, butralina o dinitramina; un tipo amida tal como bensulida, napropamida, propizamida o pronamida; un tipo fósforo orgánico tal como amiprofós-metilo, butamifós, anilofós o piperofós; un tipo fenilcarbamato tal como profam, clorprofam, barban o carbetamida; un tipo cumilamina tal como daimurón, cumilurón, bromobutida o metildimurón; y otros tales como asulam, asulam-sodio, ditiopir, tiazopir, clortal-dimetilo, clortal o difenamida.

(9) Aquellos que se cree que presentan sus efectos herbicidas mediante la inhibición de la biosíntesis de proteínas o la biosíntesis de lípidos de plantas, tal como un tipo cloroacetamida tal como alaclor, metazaclor, butaclor, pretilaclor, metolaclor, S-metolaclor, tenilclor, petoxamida, acetoclор, propaclor, dimetenamida, dimetenamida-P, propisoclor o dimetaclor; un tipo tiocarbamato tal como molinato, dimepiperato, piributicarb, EPTC, butilato, vernolato, pebulato, cicloato, prosulfocarb, esprocarb, tiobencarb, dialato, tri-alato o orbencarb; y otros tales como etobenzanida, mefenacet, flufenacet, tridifano, cafenstrol, fentrazamida, oxaziclomefona, indanofano, benfuresato, piroxasulfona (KIH-485), dalapon, dalapon-sodio, TCA-sodio o ácido tricloroacético.

(10) MSMA, DSMA, CMA, endothall, endothall-dipotasio, endothall-sodio, endothall-mono (*N,N*-dimetilalquilamonio), etofumesato, clorato de sodio, ácido pelargónico, ácido nonanoico, fosamina, fosamina-amonio, pinoxadeno, ipfencarbazona (HOK201), acloleína, sulfamato de amonio, bórax, ácido cloroacético, cloroacetato de sodio, cianamida, ácido metilarsónico, ácido dimetilarsínico, dimetilarsinato de sodio, dinoterb,

dinoterb-amonio, dinoterb-diolamina, dinoterba-cetato, DNOC, sulfato ferroso, flupropanato, flupropanato-sodio, isoxaben, mefluidida, mefluidida-diolamina, metam, metam-amonio, metam-potasio, metam-sodio, isotiocianato de metilo, pentaclorofenol, pentaclorofenóxido de sodio, laurato de pentaclorofenol, quinoclamina, ácido sulfúrico, urea-sulfato, etc.

(11) Aquellos que se cree que presentan efectos herbicidas siendo parásitos de plantas, tales como *Xanthomonas campestris*, *Epicoccossirus nematosorus*, *Epicoccossirus nematosperus*, *Exserohilum monoseras* o *Drechsrela monoceras*.

A continuación, se ofrecerán los ejemplos de las realizaciones preferidas de la presente invención, pero se ha de entender que la presente invención no se restringe en ningún caso a los mismos.

Algunas de las siguientes realizaciones no están cubiertas por las reivindicaciones.

(1) Carbonato 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonyl)benzoil)-1*H*-pirazol-5-iloxi)etil-metilico (el siguiente Compuesto N° 2-1);

(2) Una composición herbicida que comprende un compuesto de pirazol de (1) anterior o su sal y un adyuvante agrícola.

(3) Un método para controlar plantas no deseadas o inhibir su crecimiento que comprende aplicar una cantidad herbicidamente eficaz del compuesto de pirazol de (1) anterior o su sal en las plantas no deseadas o en el lugar donde crecen.

(4) El método de (3) anterior, donde las plantas no deseadas se controlan, o se inhibe su crecimiento, en una plantación de maíz.

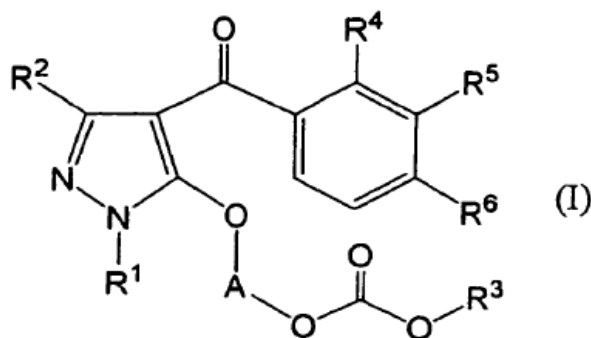
(5) El método de (4) anterior, donde el maíz es uno transformado.

(6) El método de (3) anterior, donde las plantas no deseadas se controlan, o se inhibe su crecimiento, en una plantación de trigo, cebada o centeno.

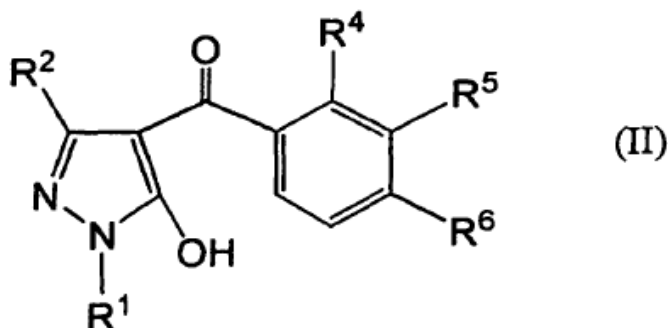
(7) El método de (3) anterior, donde las plantas no deseadas se controlan, o se inhibe su crecimiento, en una plantación de arroz.

(8) El método de (3) anterior, donde las plantas no deseadas se controlan, o se inhibe su crecimiento, en un terreno no agrícola.

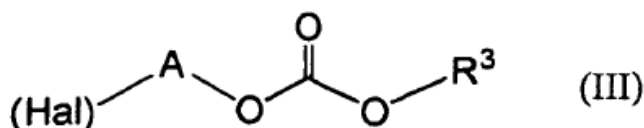
(9) un proceso para la producción de un compuesto de pirazol representado por la fórmula (II) o su sal:



donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y A son como se han definido en la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar un compuesto de pirazol representado por la fórmula (II) o su sal:



donde R¹, R², R⁴, R⁵ y R⁶ son como se han definido anteriormente, con un compuesto representado por la fórmula (III)

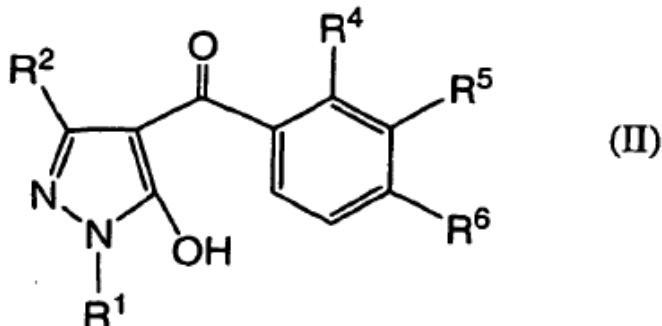


donde R^3 , Hal y A son como se han definido anteriormente.

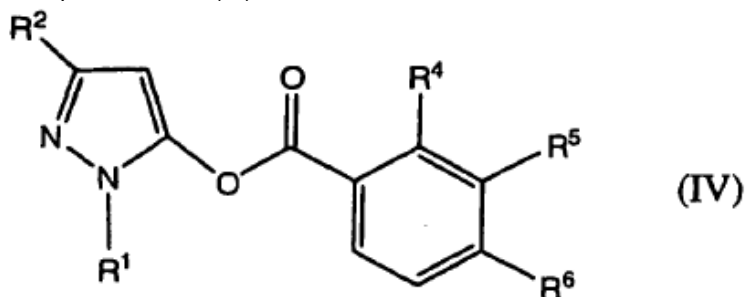
(10) El proceso de (9) anterior, que se lleva a cabo en presencia de bromuro de *n*-tetrabutilamonio y un disolvente aromático.

(11) El proceso de (10) anterior donde el disolvente aromático es tolueno.

5 (12) Un proceso para la producción de un compuesto de pirazol representado por la fórmula (II):



donde R^1 , R^2 , R^4 , R^5 y R^6 son como se han definido anteriormente, o su sal, que comprende someter un compuesto representado por la fórmula (IV):



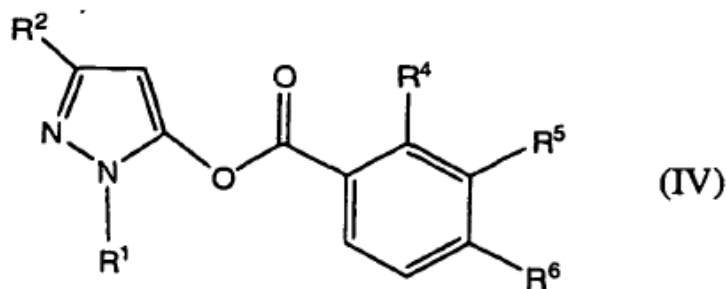
10 donde R^1 , R^2 , R^4 , R^5 y R^6 son como se han definido anteriormente, a una reacción de transposición en presencia de un carbonato de metal alcalino y un disolvente aromático.

(13) El proceso de (12) anterior, donde el carbonato de metal alcalino es carbonato de potasio.

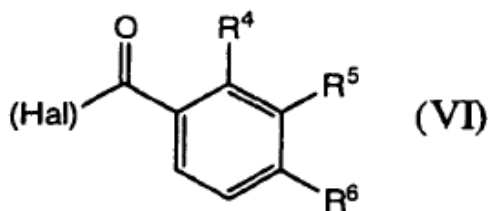
(14) El proceso de (12) anterior, donde el disolvente aromático es tolueno.

(15) El proceso de (12), donde la sal de fórmula (II) es una sal de potasio.

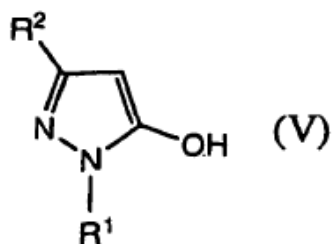
15 (16) Un proceso para la producción de un compuesto representado por la fórmula (IV):



donde R^1 , R^2 , R^4 , R^5 y R^6 son como se han definido anteriormente, que comprende hacer reaccionar un compuesto representado por la fórmula (VI):



20 donde R^4 , R^5 , R^6 y Hal son como se han definido anteriormente, con un compuesto representado por la fórmula (V):

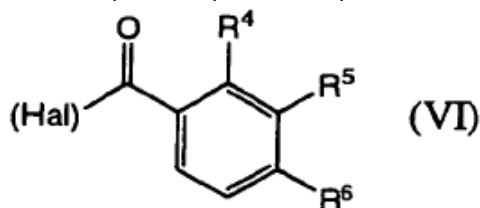


donde R^1 y R^2 son como se han definido anteriormente, o su sal, en presencia de una base y un disolvente aromático.

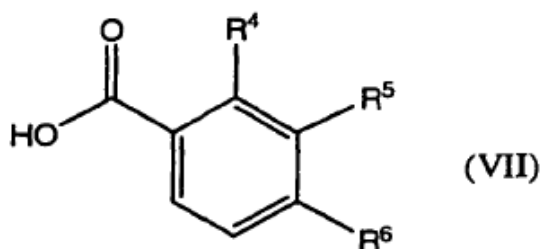
(17) El proceso de (16) anterior, donde la base es trietilamina.

5 (18) El proceso de (16) anterior, donde el disolvente aromático es tolueno.

(19) Un proceso para la producción del compuesto representado por la fórmula (VI):



donde R^4 , R^5 , R^6 y Hal se han definido anteriormente, que comprende hacer reaccionar un compuesto representado por la fórmula (VII):

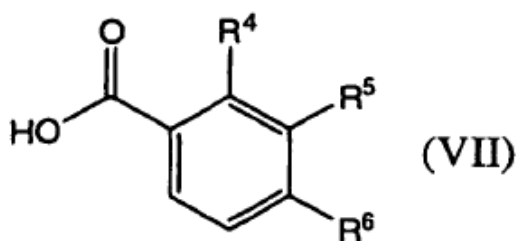


10 donde R^4 , R^5 y R^6 son como se han definido anteriormente, con un agente de halogenación en presencia de un disolvente aromático.

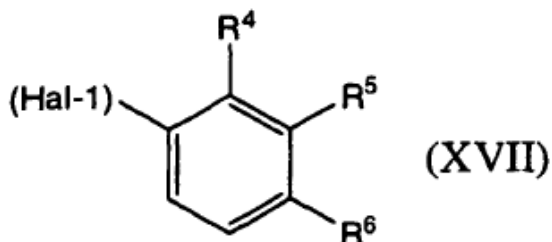
(20) El proceso de (19) anterior, donde el agente de halogenación es cloruro de tionilo.

(21) El proceso de (19) anterior, donde el disolvente aromático es tolueno.

15 (22) Un proceso para la producción del compuesto representado por la fórmula (VII):



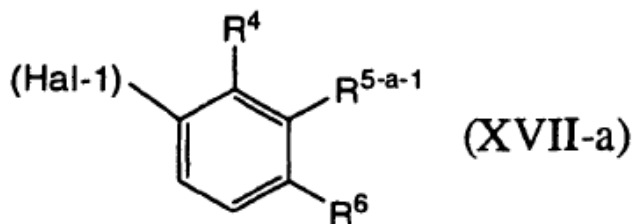
donde R^4 , R^5 y R^6 son como se han definido anteriormente, que comprende hacer reaccionar un compuesto representado por la fórmula (XVII):



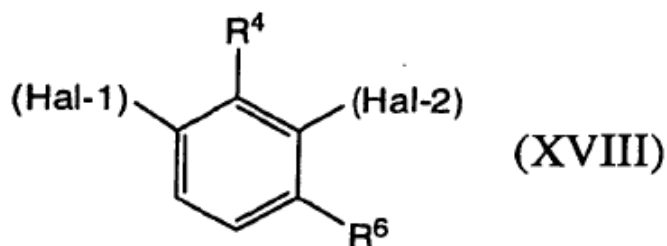
20 donde R^4 , R^5 , R^6 y Hal-1 son como se han definido anteriormente, con monóxido de carbono o su equivalente y H_2O , en presencia de un catalizador y una base usando un alcohol C_4 como disolvente.

(23) El proceso de (22) anterior, donde el alcohol C_4 es alcohol *terc*-butilico.

(24) Un proceso para la producción de un compuesto representado por la fórmula (XVII-a):



donde Hal-1, R^4 , R^6 y R^{5-a-1} son como se han definido anteriormente, que comprende hacer reaccionar un compuesto representado por la fórmula (XVIII):

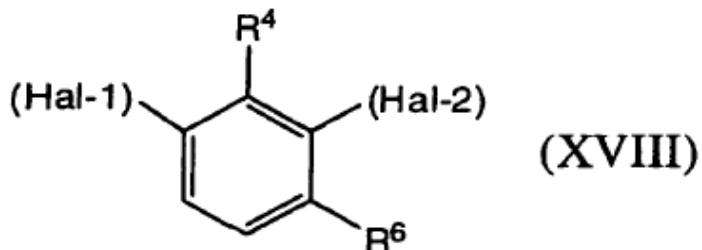


5 donde R^4 , R^6 , Hal-1 y Hal-2 son como se han definido anteriormente, con un compuesto representado por la fórmula (XIX): $HO-R^a$, donde R^a es como se ha definido anteriormente, en presencia de un hidróxido de metal alcalino y un disolvente aromático.

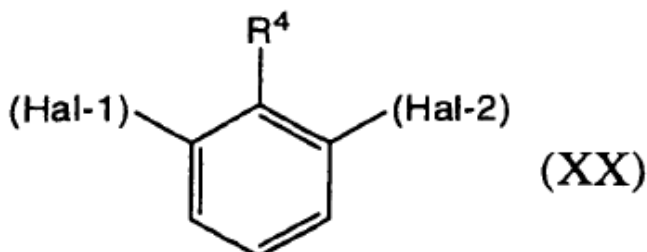
(25) El proceso de (24) anterior, donde el hidróxido de metal alcalino es hidróxido de sodio.

(26) El proceso de (24) anterior, donde el disolvente aromático es tolueno.

10 (27) Un proceso para la producción de un compuesto representado por la fórmula (XVIII):

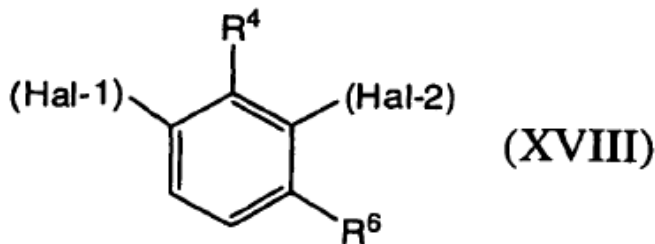


donde Hal-1, Hal-2, R^4 y R^6 son como se han definido anteriormente, que comprende hacer reaccionar un compuesto representado por la fórmula (XX):



15 donde R^4 , Hal-1 y Hal-2 son como se han definido anteriormente, con $(R^6)(Hal-3)$, donde R^6 y Hal-3 son como se han definido anteriormente, en presencia de cloruro de hierro.

(28) Un proceso para la obtención de un producto de un compuesto representado por la fórmula (XVIII):



20 donde R^4 , R^6 , Hal-1 y Hal-2 son como se han definido anteriormente, y Hal-1 y Hal-2 pueden ser iguales o diferentes entre sí, que comprende añadir un ácido inorgánico y un disolvente alcohólico simultáneamente o por

separado de una mezcla que comprende el compuesto representado por la fórmula (XVIII) y un ácido.

(29) El proceso de (28) anterior, donde la mezcla de (48) anterior es una mezcla obtenida mediante la reacción de (47).

(30) El proceso de (28) anterior, donde el ácido inorgánico es ácido clorhídrico.

5 (31) El proceso de (30) anterior, donde el disolvente alcohólico es alcohol C₃.

Ejemplos

10 Ahora, se describirá la presente invención con referencia a los ejemplos y ejemplos de referencia. Sin embargo, se ha de entender que la presente invención no se restringe, en ningún modo, a tales ejemplos específicos. A continuación, se describirán los ejemplos de preparación de los compuestos de la presente invención.

EJEMPLO DE PREPARACIÓN 1

15 Preparación de carbonato 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1*H*-pirazol-5-iloxi)etil-metílico (el siguiente Compuesto N° 2-1)

Se disolvió 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil-cetona de 5-hidroxi-1-etilpirazol-4-ilo (300 mg) en 2-butanona (10 ml), y se añadieron carbonato de potasio (130 mg) y bromuro de tetrabutilamonio (15 mg). Tras agitar a temperatura ambiente durante 10 minutos, se añadió carbonato 1-cloroetil-metílico (pureza: 85 %, 270 mg) a temperatura ambiente, seguido de calentamiento y reflujo durante 3 horas. Una vez completada la reacción, se enfrió la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente y se vertió en agua, y después se extrajo con acetato de etilo. Se lavó la capa orgánica con ácido clorhídrico 1 N y una solución acuosa saturada de cloruro sódico, tras lo que se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se separó el disolvente por destilación a presión reducida. Se purificó el residuo obtenido por cromatografía en columna con *n*-hexano:acetato de etilo = 1:1, obteniéndose el producto deseado (180 mg) en forma de un sólido ligeramente amarillo.

EJEMPLO DE PREPARACIÓN 2 (EJEMPLO DE REFERENCIA)

30 Preparación de carbonato 1-(1,3-dimetil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1*H*-pirazol-5-iloxi)etil-metílico (el siguiente compuesto N° 1-6)

(1) Se disolvió ácido 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoico (1 g) en cloroformo (20 ml), y se añadió cloruro de oxalilo (500 mg). Se añadió una cantidad catalítica de dimetilformamida, seguida de agitación a temperatura ambiente durante 3 horas. A continuación, se separó el disolvente por destilación a presión reducida. Se disolvió el residuo obtenido en tetrahidrofurano (5 ml), y luego se añadió lentamente una solución con 5-hidroxi-1,3-dimetilpirazol (450 mg) disuelta en tetrahidrofurano (15 ml). Se añadió trietilamina (0,65 ml), seguida de calentamiento y reflujo durante 5 horas. Una vez completada la reacción, se enfrió la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente y se vertió en agua, después se acidificó con ácido clorhídrico diluido y luego se extrajo con acetato de etilo. Se lavó la capa orgánica con una solución acuosa saturada de cloruro sódico y después se secó sobre sulfato de magnesio. Se separó el disolvente por destilación a presión reducida.

Se disolvió el residuo obtenido en acetonitrilo (20 ml), y con refrigeración en un baño de hielo, se añadieron trietilamina (0,65 ml) y cianhidrina de acetona (100 mg), seguidas de agitación a temperatura ambiente durante 18 horas. Se vertió la solución de reacción en agua y se lavó con una pequeña cantidad de acetato de etilo. A continuación, se acidificó la capa acuosa con ácido clorhídrico diluido. Se extrajo con acetato de etilo y, a continuación, se lavó la capa orgánica con una solución acuosa saturada de cloruro sódico y después se secó sobre sulfato de magnesio. Se separó el disolvente por destilación a presión reducida. Se purificó el residuo obtenido por cromatografía en columna (disolvente de revelado:acetato de etilo), obteniéndose 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenilcetona de 5-hidroxi-1,3-dimetilpirazol-4-ilo (500 mg, el siguiente compuesto N° 5-2) en forma de un sólido de color ligeramente amarillo.

(2) Se disolvió 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)fenilcetona de 5-hidroxi-1,3-dimetilpirazol-4-ilo (300 mg) en 2-butanona (10 ml), y se añadieron carbonato de potasio (130 mg) y bromuro de tetrabutilamonio (15 mg). Tras agitar a temperatura ambiente durante 10 minutos, se añadió carbonato 1-cloroetil-metílico (pureza: 85 %, 270 mg) a temperatura ambiente, seguido de calentamiento y reflujo durante 3 horas. Una vez completada la reacción, se enfrió la solución de reacción hasta la temperatura ambiente y se vertió en agua, y después se extrajo con acetato de etilo. Se lavó la capa orgánica con una solución de ácido clorhídrico 1 N y una solución acuosa saturada de cloruro sódico, y después se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se separó el disolvente por destilación a presión reducida. Se purificó el residuo obtenido por cromatografía en columna (*n*-hexano:acetato de etilo = 1:1), obteniéndose el producto deseado (200 mg) en forma de un sólido ligeramente amarillo.

EJEMPLO DE PREPARACIÓN 3

65 Preparación de carbonato 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1*H*-pirazol-5-iloxi)etil-metílico

(1) Se mezclaron 2,6-diclorotolueno (100 g) y cloruro de metanosulfonilo (85,3 g), y se calentó hasta 80 °C. A continuación, se añadió cloruro de hierro (III) (101 g), y se volvió a calentar la mezcla hasta 120 °C y se agitó bajo calentamiento durante 6 horas. Una vez completada la reacción, se enfrió la mezcla de reacción hasta 90 °C, y luego se añadió lentamente ácido clorhídrico al 10 % (230 ml) de modo que la temperatura de la mezcla de reacción no bajara rápidamente y solidificara, y a 80 °C, además se añadió lentamente isopropanol (230 ml). Se enfrió la mezcla hasta la temperatura ambiente, y luego, con agitación vigorosa, se añadieron cristales de siembra de 1,3-dicloro-2-metil-4-(metilsulfonil)benceno para que precipitara el sólido. Se recogió el sólido precipitado por filtración y se lavó con un disolvente (agua:isopropanol = 1:1, 300 ml). Se disolvió el sólido obtenido en acetato de etilo (600 ml) bajo calentamiento, seguido de filtración para eliminar las sustancias insolubles. Se concentró el filtrado, obteniéndose 1,3-dicloro-2-metil-4-(metilsulfonil)benceno (105 g) en forma de un sólido de color ligeramente amarillo.

RMN de ^1H 400 MHz (CDCl_3 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) Se mezclaron 1,3-dicloro-2-metil-4-(metilsulfonil)benceno (13,1 g) y tolueno (40 ml), y se añadieron 2-metoxietanol (4,49 g) e hidróxido de sodio (4,55 g), seguidos de calentamiento y reflujo durante 3 horas. Una vez completada la reacción, se enfrió la mezcla hasta la temperatura ambiente, y se separó el disolvente por destilación a presión reducida. Al residuo obtenido, se añadió un disolvente mixto de metanol (12 ml) y agua (48 ml), seguido de agitación durante un tiempo. Luego, se recogió el sólido formado por filtración, se volvió a lavar con agua y se secó, obteniéndose 1-cloro-3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benceno (12,4 g) en forma de sólido ligeramente amarillo.

RMN de ^1H 300 MHz (CDCl_3 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) Se añadieron 12,5 ml de agua a 237,5 ml de *tert*-butanol, y a continuación, se sopló gas de nitrógeno en su interior durante 5 minutos para eliminar el oxígeno disuelto, preparando de este modo un disolvente de reacción. En un autoclave de 500 ml, se introdujeron 50,0 g de 1-cloro-3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benceno, 28,5 g de carbonato de sodio, 1,5 g de 1,4-bis(difenilfosfin)butano, el disolvente de reacción anterior y 1,5 g de Pd/C al 5 %, y se cerró el autoclave. Con agitación, se lavó abundantemente con nitrógeno (5,0 MPa) dos veces, tras lo que se lavó abundantemente con monóxido de carbono (5,0 MPa) dos veces. Por último, se llenó con monóxido de carbono (2,5 MPa). Con un horno eléctrico, se calentó el autoclave hasta 160 °C, seguido de agitación durante 7 horas (300 rps). Tras enfriar hasta la temperatura ambiente, se eliminó el gas de monóxido de carbono restante del autoclave. Se vertió el contenido en agua y acetato de etilo, y se separó la materia insoluble por filtración con celite. Entonces, se sometió el filtrado a separación de líquidos, y se lavó la capa acuosa dos veces con acetato de etilo. Se acidificó la capa acuosa con ácido clorhídrico (pH = 1) y después se extrajo con acetato de etilo. Se lavó la capa orgánica con una solución acuosa saturada de cloruro sódico y se secó sobre sulfato de sodio y, a continuación, se separó el disolvente por destilación a presión reducida, obteniéndose ácido 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoico (50,1 g). Además, se lavó el sólido obtenido con 150 ml de hexano, y luego se recogió por filtración y se secó a presión reducida, obteniéndose ácido 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoico (48,1 g) en forma de un sólido blanco.

RMN de ^1H 300 MHz (CDCl_3 δ 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) Se mezclaron ácido 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoico (100 g) y tolueno (300 ml), y se añadieron cloruro de tionilo (47,5 g) y DMF (2,5 g), seguidos de calentamiento y agitación a 100 °C durante 2 horas. Una vez completada la reacción, se separaron 180 ml de tolueno por destilación a presión reducida, obteniéndose una solución de cloruro de 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoilo.

(5) A 1-etil-5-hidroxipirazol (42,8 g), se añadieron tolueno (150 ml) y trietilamina (38,6 g), obteniéndose una solución uniforme, y manteniendo al mismo tiempo la solución a una temperatura como máximo de 30 °C, se añadió gota a gota la solución de cloruro de ácido obtenida en (4) anterior. Se lavó el interior del recipiente adicionalmente con tolueno (20 ml), y se añadió gota a gota la solución de cloruro de ácido restante a la solución de reacción. Tras agitar a temperatura ambiente durante 1 hora, se volvió a agitar a 80 °C durante 0,5 horas. Se enfrió la solución de reacción a temperatura ambiente y luego se vertió en agua (150 ml) para la separación de los líquidos. Se extrajo la capa acuosa tras la separación de los líquidos una vez con tolueno (200 ml) y se lavó con una pequeña cantidad de una solución acuosa saturada de cloruro sódico. Entonces, se unió la capa orgánica y se secó sobre sulfato de magnesio. Se separó el sulfato de magnesio por filtración, seguido de lavado con tolueno (50 ml), obteniéndose una solución de tolueno de 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoato de 1-etil-1*H*-pirazol-5-ilo.

Se tomó una cantidad muy pequeña de muestra de la solución de tolueno, y se separó el tolueno por destilación de la solución, y se midió su espectro de RMN de ^1H para confirmar su formación.

RMN de ^1H 400 MHz (CDCl_3 δ ppm): 1,46 (3H, t, J = 7,6 Hz), 2,64 (3H, s), 3,31 (3H, s), 3,48 (3H, s), 5,31 (2H, t, J = 4,4 Hz), 4,16 (2H, c, 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) Se transfirió la solución de tolueno obtenida en (5) a un recipiente dotado de un aparato de deshidratación azeotrópica, y se separó una parte de tolueno (aproximadamente 100 ml) por destilación junto con el agua incluida. Se enfrió la solución hasta 80 °C, y luego se añadió DMF (40 ml) y carbonato de potasio en polvo (33,6 g). Con

agitación vigorosa, se sometió a calentamiento y a reflujo, y se separó el tolueno (aproximadamente 100 ml) por destilación mediante deshidratación azeotrópica. La deshidratación azeotrópica se llevó a cabo durante 3 horas, y luego se separó una parte del disolvente por destilación bajo presión reducida, obteniéndose una solución en tolueno que contenía una sal de potasio de (3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil) fenil) cetona de 5-hidroxi-1-etilpirazol-4-ilo.

(7) Se disolvió 1-cloroetiléster de ácido clorofórmico (250 g) en éter dietílico (1 l), y con refrigeración con hielo, se añadieron gota a gota secuencialmente metanol (59 g) y trietilamina (195 g). Una vez completada la adición gota a gota, se llevó a cabo la agitación a temperatura ambiente durante 1 hora. En el sistema, se añadió agua (250 ml) para la separación de los líquidos, y se lavó la capa orgánica con ácido clorhídrico diluido. Se sometió el residuo obtenido separando el disolvente por destilación a destilación bajo presión reducida, obteniéndose carbonato 1-cloroetil-metílico (217,6 g, p.e.: 85-90 °C/0,085-0,093 MPa).

RMN de ^1H 400 MHz (CDCl_3 δ ppm): 1,79 (3H, d, J = 4,4 Hz), 3,82 (3H, s), 6,39 (1 H, c, J = 6,0 Hz).

(8) Se enfrió la solución de tolueno obtenida en (6) hasta 90 °C, y se añadió bromuro de tetra-*n*-butilamonio (5,6 g), y luego se añadió lentamente carbonato 1-cloroetil-metílico (62,5 g) gota a gota. Una vez completada la adición gota a gota, se agitó la solución de reacción a 100 °C durante 3 horas, y después se enfrió hasta 50 °C. A esto, se añadió hexano (150 ml), seguido de agitación durante 30 minutos. Además, se añadieron secuencialmente agua (100 ml) y ácido clorhídrico 3 N (100 ml), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se recogieron los cristales precipitados por filtración, se lavaron con agua y se volvieron a lavar con un líquido mixto (300 ml) de hexano:tolueno = 1:2, obteniéndose el producto deseado seco (120,9 g) en forma de un sólido ligeramente marrón.

EJEMPLO DE PREPARACIÓN 4

Preparación de carbonato 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1*H*-pirazol-5-ilo)etil-metílico

(1) En metanol (20 ml), se mezclaron 3-(2-metoxietoxi-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil) cetona de 5-hidroxi-1-etilpirazol-4-ilo (1 g) e hidróxido de potasio (180 mg), tras lo que se calentaron y sometieron a reflujo durante 1 hora. Se enfrió la solución obtenida hasta la temperatura ambiente, y después se separó el disolvente por destilación a presión reducida, obteniéndose una sal de potasio de (3-(2-metoxietoxi-2-metil-4-(metilsulfonil) fenil) cetona de (1-etil-5-hidroxipirazol-4-ilo) (1 g) como un aceite ligeramente marrón.

RMN de ^1H 400 MHz (CD_3OD 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).

(2) Se disolvió la sal de potasio de (3-(2-metoxietoxi-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil) cetona de (5-hidroxi-1-etilpirazol-4-ilo) (1 g) obtenida en (1) en 2-butanona (10 ml), y se añadió bromuro de tetrabutilamonio (15 mg). Tras ello, se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 1, obteniéndose el producto deseado.

EJEMPLO DE PREPARACIÓN 5

Preparación de carbonato 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1*H*-pirazol-5-ilo)etil-metílico

(1) Se obtuvo una sal de sodio de (3-(2-metoxietoxi-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil) cetona de (1-etil-5-hidroxipirazol-4-ilo) (1 g) llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 4, a excepción del cambio del hidróxido de potasio del Ejemplo de preparación 4 anterior por hidróxido de sodio.

RMN de ^1H 400 MHz (CD_3OD 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, c, 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).

(2) Se hizo reaccionar la sal de sodio (300 mg) de (3-(2-metoxietoxi-2-metil-4-(metilsulfonil)fenil) cetona de (1-etil-5-hidroxipirazol-4-ilo) (1 g) obtenida en (1) de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 4(2) anterior, obteniéndose el producto deseado.

EJEMPLO DE PREPARACIÓN 6

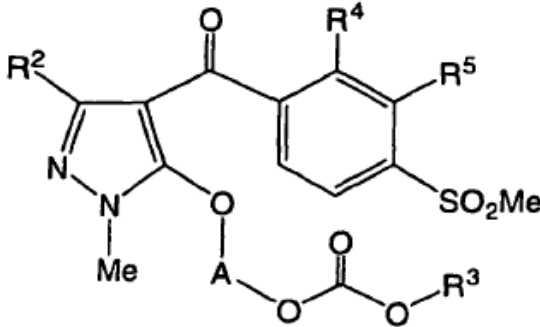
Preparación de carbonato 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1*H*-pirazol-5-ilo)etil-metílico

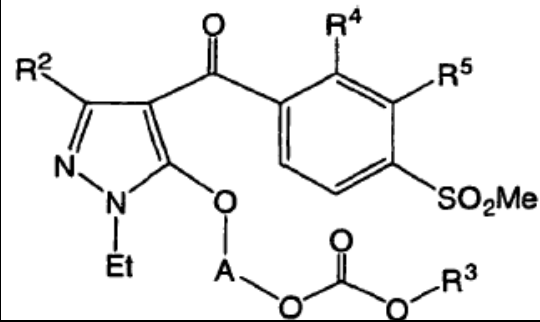
(1) Se disolvió ácido 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoico (500 mg) en cloroformo (20 ml), y se añadieron cloruro de oxalilo (500 mg) y una cantidad catalítica de DMF, tras lo que se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. Bajo presión reducida, se separó por destilación el disolvente y un reactivo en exceso, obteniéndose cloruro de 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoilo (520 mg) en forma de un producto oleoso.

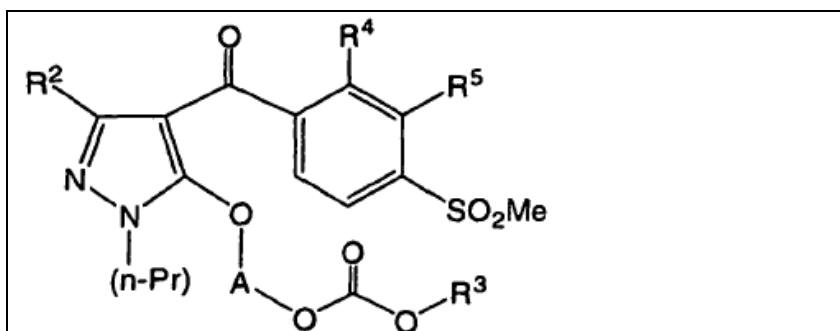
RMN de ^1H 400 MHz (CDCl_3 δ ppm): 2,50 (3H, s), 3,26 (3H, s), 3,44 (3H, s), 3,77 (2H, m), 4,18 (2H, m), 7,92, (1H, d, J = 8,8 Hz), 7,96 (1H, d, J = 8,8 Hz).

(2) Se preparó una solución en tolueno de cloruro de 3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoilo obtenido en (1) anterior y se hizo reaccionar de la misma manera que en el Ejemplo de Preparación 3(5) anterior et. seq, obteniéndose el producto deseado.

5 A continuación, en las Tablas 1 a 8, se muestran los compuestos de la presente invención y los ejemplos de referencia, y en la Tabla 9, se muestran sus datos espectrales de RMN de ^1H . Estos compuestos se pueden preparar de acuerdo con los Ejemplos de preparación anteriores o los diversos procesos mencionados anteriormente. En el presente documento, en las Tablas 1 a 9, N° representa el Compuesto N°. Además, en las tablas, Me representa un grupo metilo; Et, un grupo etilo; *n*-Pr, un grupo *n*-propilo; *i*-Pr, un grupo isopropilo. Además, el lado izquierdo de -A- está unido a la parte pirazol, y el lado derecho de -A- está unido a la parte carbonato.

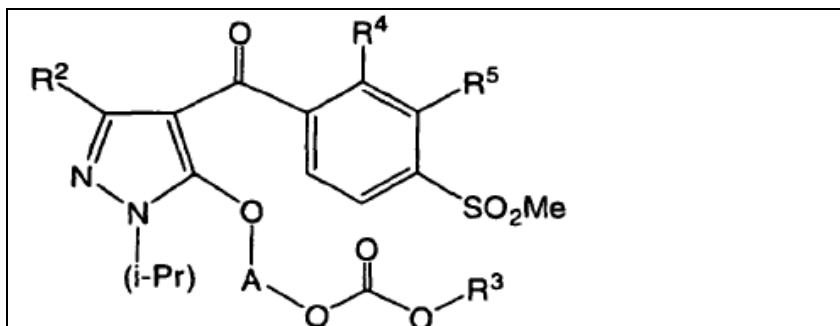
					
Tabla 1 (R¹ = Me, R⁶ = SO₂Me)					
N°	R²	R³	R⁴	R⁵	-A-
1-1 *	H	Me	Me	CH₂OEt	-CH(Me)-
1-2 *	H	Me	Me	C(O)OMe	-CH(Me)-
1-3 *	H	Me	Me	CH₂OMe	-CH(Me)-
1-4 *	H	Et	Me	CH₂OEt	-CH(Me)-
1-5 *	H	Et	Me	OCH₂CH₂OCH(Me)₂	-CH(Me)-
1-6 *	Me	Me	Me	OCH₂CH₂OMe	-CH(Me)-
*: Ejemplo de referencia					

					
Tabla 2 (R¹ = Et, R⁶ = SO₂Me)					
N°	R²	R³	R⁴	R⁵	-A-
2-1	H	Me	Me	OCH₂CH₂OMe	-CH(Me)-
2-2*	H	Et	Me	C(O)OMe	-CH(Me)-
2-3*	Me	Et	Me	OCH₂CH₂OMe	-CH(Me)-
*: Ejemplo de referencia					

Tabla 3 ($R^1 = n\text{-Pr}$, $R^6 = \text{SO}_2\text{Me}$)

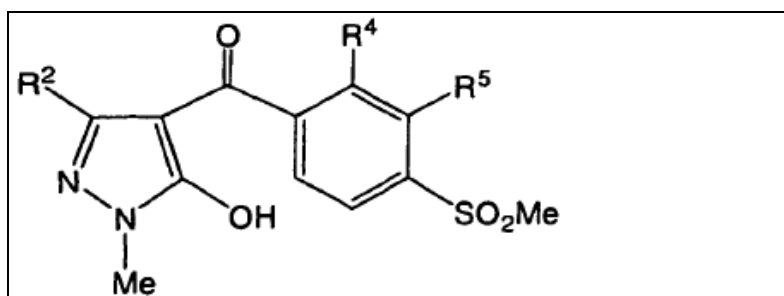
Nº	R²	R³	R⁴	R⁵	-A-
3-1*	H	Et	Me	OCH₂CH₂OMe	-CH(Me)-

*: Ejemplo de referencia

Tabla 4 ($R^1 = i\text{-Pr}$, $R^6 = \text{SO}_2\text{Me}$)

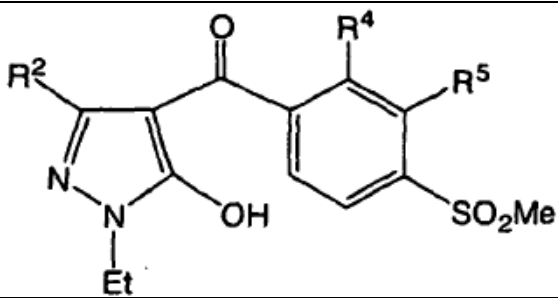
Nº	R²	R³	R⁴	R⁵	-A-
4-1*	H	Me	Me	OCH₂CH₂OMe	-CH(Me)-

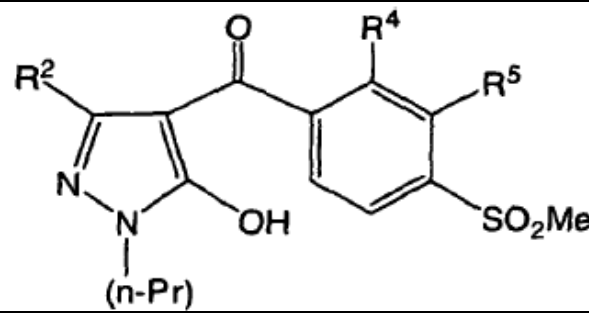
*: Ejemplo de referencia

Tabla 5 ($R^1 = \text{Me}$, $R^6 = \text{SO}_2\text{Me}$)

Nº	R²	R⁴	R⁵
5-1*	H	Me	OCH₂CH₂OCH(Me)₂
5-2*	Me	Me	OCH₂CH₂OMe
5-3*	Et	Me	OCH₂CH₂OMe

*: Ejemplo de referencia

			
Tabla 6 (R ¹ = Et, R ⁶ = SO ₂ Me)			
Nº	R ²	R ⁴	R ⁵
6-1*	Me	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe
*: Ejemplo de referencia			

			
Tabla 7 (R ¹ = <i>n</i> -Pr, R ⁶ = SO ₂ Me)			
Nº	R ²	R ⁴	R ⁵
7-1*	H	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe
*: Ejemplo de referencia			

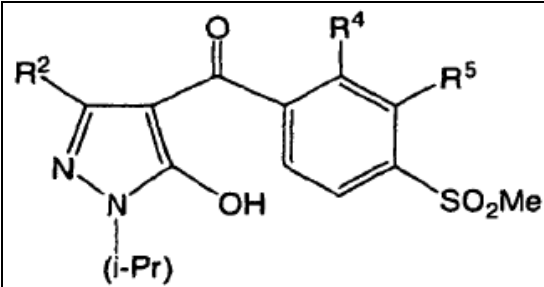
			
Tabla 8 (R ¹ = <i>i</i> -Pr, R ⁶ = SO ₂ Me)			
Nº	R ²	R ⁴	R ⁵
8-1*	H	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe
8-2*	Me	Me	OCH ₂ CH ₂ OMe
*: Ejemplo de referencia			

TABLA 9

Nº	RMN de ¹ H δ ppm (Instrumento de medición: JEOL-GSX (400 MHz) (Disolvente: CDCl ₃ a menos que se especifique lo contrario, y en el caso de usarse acetona deuterada, se identifica como "en Acetona-d6")
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 (1H, c, J = 7,0 Hz), 3,69 (3H, s), 3,72 (3H, s), 4,99 (2H, s a), 6,74 (1H, c, J = 5,2 Hz), 7,26 (1H, s), 7,42 (1H, d, J = 8,0 Hz), 8,04 (1H, d, J = 8,0 Hz).

ES 2 439 630 T3

Nº	RMN de ^1H δ ppm (Instrumento de medición: JEOL-GSX (400 MHz) (Disolvente: CDCl_3 a menos que se especifique lo contrario, y en el caso de usarse acetona deuterada, se identifica como "en Acetona- d_6 ")
1-2*	1,77 (3H, d, J = 5,2 Hz), 2,32 (3H, s), 3,18 (3H, s), 3,69 (3H, s), 3,71 (3H, s), 3,98 (3H, s), 6,73 (1 H, c, 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, s a), 6,74 (1H, c, 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, c, J = 6,8 Hz), 3,69 (3H, s), 4,11 (2H, c, J = 7,2 Hz), 4,99 (2H, s a), 6,73 (1H, c, 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 (1 H, m), 3,69 (3H, s), 3,81 (2H, m), 4,11 (2H, c, J = 7,2 Hz), 4,21 (2H, m), 6,70 (1H, c, 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, c, 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, c, J = 5,2 Hz), 7,26 (1H, d, J = 7,6 Hz), 7,28 (1H, 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), 4,0-4,1 (4H, m), 6,79 (1H, c, 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, c, J = 7,2 Hz), 4,10 (2H, m), 4,25 (2H, t, J = 4,4 Hz), 6,20 (1H, c, 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, c), 4,27 (2H, c, J = 7,2 Hz), 6,77 (1H, c, 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, c, 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 (1H, d, J = 8,4 Hz), 7,81 (1H, s), 7,85 (1H, d, J = 8,4 Hz) en Acetona- d_6 .
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 (1 H, d, J = 8,0 Hz), 10,01 (1H, s a).
5-3*	0,85 (3H, t, J = 7,2 Hz), 1,99 (2H, c, 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 (1H, 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, c, 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) en Acetona- d_6 .
7-1*	0,92 (3H, t, J = 7,2 Hz), 1,56 (3H, s), 1,84 (2H, c, 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) en Acetona- d_6 .
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*	1,46 (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 (1H, m), 7,16 (1H, d, J = 8,0 Hz), 7,91 (1H, d, J = 8,0 Hz).
*: Ejemplo de referencia	

A continuación, se describirán los ejemplos de ensayo.

EJEMPLO DE ENSAYO 1

- 5 Se colocó suelo de tierras altas en una maceta de 1/170.000 hectáreas, y se sembraron semillas de varias plantas. Cuando las respectivas plantas alcanzaron un estado foliar predeterminado ((1) cerreig (*Echinochloa crus-galli* L.): estado de 1,2 a 3,0 hojas; (2) garranchuelo (*Digitaria sanguinalis* L.): estado de 1,0 a 3,0 hojas; (3) almorejo verde (*Setaria viridis* L.): estado de 1,5 a 3,0 hojas; (4) bleo (*Amaranthus retroflexus* L.): estado de cotiledón a estado de 1,5 hojas; (5) sida espinosa (*Sida spinosa* L.): estado de cotiledón a estado de 2,0 hojas; (6) abutilón (*Abutilon theophrasti* MEDIC.): estado de cotiledón a estado de 1,3 hojas; (7) arroz (*Oryza sativa* L.): estado de 1,2 a 2,5 hojas; (8) maíz (*Zea mays* L.): estado de 2,0 a 3,3 hojas; (9) soja (*Glycine max* Merr.): estado de hoja primaria a estado de 0,3 hojas) y trigo (*Triticum* sp.): estado de 2,0 a 3,0 hojas), se pesaron polvos humectantes o concentrados emulsionables de los compuestos de la presente invención preparados de acuerdo con un método de preparación convencional, de manera que los principios activos tuvieran las cantidades prescritas, y se diluyeron con agua en una cantidad correspondiente a 500 litros por hectárea (que contenía 0,1 % en volumen de un esparcidor agrícola ("KUSARINOH", fabricado por NIHON NOHYAKU CO., LTD)). Las soluciones de pulverización preparadas de este modo se aplicaron para el tratamiento foliar por medio de un pulverizador pequeño.

- 20 Transcurridos de 20 a 22 días de la aplicación, se observó visualmente el estado de crecimiento de las respectivas plantas, y se evaluó el efecto herbicida mediante una tasa de inhibición del crecimiento (%) del 0 (equivalente a la zona no tratada) al 100 % (destrucción total). Los resultados se muestran en la Tabla 10.

TABLA 10

Compuesto N°	Cantidad de principio activo (g/ha)	Tasa de inhibición del crecimiento (%)										Fecha de la observación
		Cerreig	Garranchuelo	Almorejo verde	Bleo	Sida espinosa	Abutilón	Arroz	Maíz	Soja	Trigo	
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

*: Ejemplo de referencia

EJEMPLO DE ENSAYO 2

Se colocó suelo de tierras altas en una maceta de 1/170.000 hectáreas, y se sembraron semillas de varias plantas (cerreig (*Echinochloa crus-galli* L.), garranchuelo (*Digitaria sanguinalis* L.), almorojo verde (*Setaria viridis* L.), bledo (*Amaranthus retroflexus* L.), sida espinosa (*Sida spinosa* L.), abutilón (*Abutilon theophrasti* MEDIC.), arroz (*Oryza sativa* L.), maíz (*Zea mays* L.), soja (*Glycine max* Merr.) y trigo (*Triticum* sp.). El día después de la siembra, se pesaron polvos humectantes o concentrados emulsionables de los compuestos de la presente invención preparados de acuerdo con un método de preparación convencional, de manera que los principios activos tuvieran las cantidades prescritas, y se diluyeron con agua en una cantidad correspondiente a 500 litros por hectárea, tras lo que se aplicaron en el suelo con un pulverizador pequeño.

Transcurridos de 21 a 22 días de la aplicación, se observó visualmente el estado de crecimiento de las respectivas plantas, y se evaluó el efecto herbicida mediante una tasa de inhibición del crecimiento (%) del 0 (equivalente a la zona no tratada) al 100 % (destrucción total). Los resultados se muestran en la Tabla 11.

TABLA 11

Compuesto N°	Cantidad de principio activo (g/ha)	Tasa de inhibición del crecimiento (%)										Fecha de la observación
		Cerreig	Garranchuelo	Almorojo verde	Bledo	Sida espinosa	Abutilón	Arroz	Maíz	Soja	Trigo	
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	100	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

*: Ejemplo de referencia

EJEMPLO DE ENSAYO 3

Se colocó suelo de tierras altas en una maceta de 1/1.000.000 hectáreas, y se sembraron semillas de cereig (*Echinochloa oryzicola* vasing.) y junco japonés (*Scirpus juncoides*) y se cubrieron ligeramente con suelo. A continuación, se dejó reposar la maceta en un invernadero en estado irrigado a una profundidad del agua de 0,5 a 1 cm, y al día siguiente o dos días después, se plantaron tubérculos de punta de flecha enana (*Sagittaria pygmaea*).

Después, se mantuvo la profundidad del agua irrigada para que fuera de 3 a 4 cm, y cuando el cerreig y el junco japonés alcanzaron el estado de 0,5 hojas, y la punta de flecha enana alcanzó el estado de hoja primaria, se aplicó gota a gota uniformemente con una pipeta una solución diluida con agua de un polvo humectante o concentrado emulsionable del compuesto de la presente invención preparado de acuerdo con un método de preparación convencional, de manera que la cantidad de los principios activos fuera la cantidad prescrita. Además, se colocó suelo de arrozal en una maceta de 1/1.000.000, tras lo que se encharcó el suelo hasta una profundidad de agua irrigada de 3 a 4 cm. Al día siguiente, se trasplantó arroz (*Oryza sativa* L.) (var. Nihonbare) en el estado de dos hojas a una profundidad de trasplante de 3 cm. Al cuarto día del trasplante, se aplicó el compuesto de la presente invención de la misma manera que se ha descrito anteriormente.

Transcurridos de 13 a 17 días de la aplicación, se observó visualmente el estado de crecimiento del cerreig, el junco japonés y la punta de flecha enana, y transcurridos de 20 a 23 días de la aplicación, se observó visualmente el estado de crecimiento del arroz, y se evaluó el efecto herbicida mediante una tasa de inhibición del crecimiento (%) del 0 (equivalente a la zona no tratada) al 100 % (destrucción total). Los resultados se muestran en la Tabla 12.

TABLA 12

Compuesto N°	Cantidad de principio activo (g/ha)	Tasa de inhibición del crecimiento (%)			
		Cerreig	Junco japonés	Punta de flecha enana	Arroz
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

*: Ejemplo de referencia

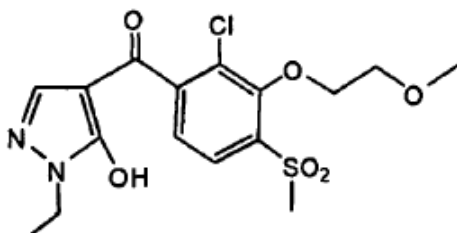
EJEMPLO DE ENSAYO 4

Se colocó suelo de tierras altas en una maceta de 1/1.000.000 hectáreas, y se sembraron semillas de varias plantas. Cuando las respectivas plantas alcanzaron un estado foliar predeterminado ((abutilón (*Abutilon theophrasti* MEDIC); (2) hierba de guinea (*Panicum maximum* Jacq.); (3) almuerzo verde (*Setaria viridis* L.) y (4) maíz (*Zea mays* L.), se pesaron un polvo humectante del Compuesto N° 2-1 de la presente invención anteriormente mencionada, un concentrado emulsionable del siguiente Compuesto de referencia 1 y un polvo humectante del siguiente Compuesto de referencia 2, preparados de acuerdo con un método de preparación convencional, de manera que los principios

activos tuvieran las cantidades prescritas de 3,5 a 15 g/ha, y se diluyeron con agua en una cantidad correspondiente a 300 litros por hectárea (que contenía 0,5 % en volumen de un esparcidor agrícola (concentrado de MSO, fabricado por Cognis Corporation)). Las soluciones de pulverización preparadas de este modo se aplicaron para el tratamiento foliar por medio de un pulverizador pequeño.

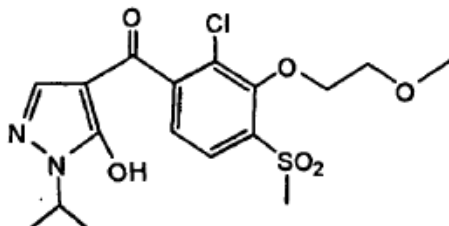
Transcurridos de 14 a 28 días de la aplicación, se observa visualmente el estado de crecimiento de las respectivas plantas, y se evalúa el efecto herbicida mediante una tasa de inhibición del crecimiento (%) del 0 (equivalente a la zona no tratada) al 100 % (destrucción total). El Compuesto N° 2-1 de la presente invención muestra efectos herbicidas superiores y una excelente seguridad para las plantas de cultivo en comparación con los siguientes compuestos de referencia.

Compuesto de referencia 1:



(Compuesto N° 1 divulgado en la página 18 del documento EP0352543A1).

Compuesto de referencia 2:



(Compuesto N° 20 divulgado en la página 21 del documento EP0352543A1).

EJEMPLO DE ENSAYO 5

Se colocó suelo de tierras altas en una maceta de 1/1.000.000 hectáreas, y se sembraron semillas de varias plantas. Cuando las respectivas plantas alcanzaron un estado foliar predeterminado ((1) abutilón (*Abutilon theophrasti* MEDIC): estado de 3,0 a 3,5 hojas; (2) cola de zorra gigante (*Setaria faberi* Herm.): estado de 4,0 a 4,5 hojas; (3) almorejo verde (*Setaria viridis* L.): estado de 5,0 a 5,5 hojas; y (4) maíz (*Zea mays* L.): estado de 4,0 a 4,3 hojas), se pesaron un polvo humectante del Compuesto N° 2-1 de la presente invención anteriormente mencionada, un polvo humectante del Compuesto de referencia 1 anteriormente mencionado y un polvo humectante del Compuesto de referencia 2 anteriormente mencionado, preparados de acuerdo con un método de preparación convencional, de manera que los principios activos tuvieran las cantidades prescritas, y se diluyeron con agua en una cantidad correspondiente a 300 litros por hectárea (que contenía 0,5 % en volumen de un esparcidor agrícola (Destiny HC: WINFIELD SOLUTIONS por LLC). Las soluciones de pulverización preparadas de este modo se aplicaron para el tratamiento foliar mediante un pulverizador pequeño.

Transcurridos de 7 a 20 días de la aplicación, se observó visualmente el estado de crecimiento de las respectivas plantas, y se evaluó el efecto herbicida mediante una tasa de inhibición del crecimiento (%) del 0 (equivalente a la zona no tratada) al 100 % (destrucción total). Los resultados se muestran en las Tablas 13 a 16.

TABLA 13

Compuesto N°	Cantidad de principio activo (g/ha)	Tasa de inhibición del crecimiento (%) (A los 20 días de la aplicación)
		Abutilón
2-1	3,5	80
Compuesto de referencia 1	3,5	45
Compuesto de referencia 2	3,5	50

TABLA 14

Compuesto N°	Cantidad de principio activo (g/ha)	Tasa de inhibición del crecimiento (%) (A los 20 días de la aplicación)
		Cola de zorra gigante
2-1	3,5	83
Compuesto de referencia 1	3,5	30
Compuesto de referencia 2	3,5	0

TABLA 15

Compuesto N°	Cantidad de principio activo (g/ha)	Tasa de inhibición del crecimiento (%) (18th días de la aplicación)
		Almorejo verde
2-1	7	70
Compuesto de referencia 1	7	40
Compuesto de referencia 2	7	35

5

TABLA 16

Compuesto N°	Cantidad de principio activo (g/ha)	Tasa de inhibición del crecimiento (%) (7th días de la aplicación)
		Maíz
2-1	90	0
Compuesto de referencia 2	90	25

EJEMPLO DE ENSAYO 6

- Se empaquetó suelo (suelo esterilizado:arena = 3:1) (4 l) en una columna (9,5 cm de diámetro x 40 cm de altura, superficie de aplicación: 0,007 m²), y se dejó caer agua corriente desde arriba mediante una bomba peristáltica antes de aplicar el herbicida con el fin de mantener uniforme la humedad del suelo. A continuación, se aplicaron con una pipeta gota a gota 10 ml de una solución de pulverización preparada de modo que cada agente (Compuesto N° 2-1, los anteriores Compuestos de referencia 1 y 2) estaba a una concentración correspondiente a 250 g/ha. Tras la aplicación, se volvió a dejar caer agua a una velocidad de 400 ml/h durante aproximadamente 3 horas por medio de una bomba peristáltica. Tras el vertido, se dejó en reposo la columna durante 1 día, y luego se dividió la columna verticalmente de manera uniforme y se sembraron semillas de sorgo (*Sorghum bicolor* Moench) (var.: Lucky Sorgo) en una fila. Al decimocuarto día de la siembra, se observó visualmente el estado de crecimiento de la planta a intervalos de 3 cm desde el punto de aplicación del agente, con lo que se evaluaron la germinación y el grado de crecimiento mediante una tasa de inhibición del crecimiento (%) del 0 (equivalente a la zona sin tratar) al 100 % (destrucción total), obteniéndose los resultados de la Tabla 17.

TABLA 17

Tasa de inhibición del crecimiento (%) contra el sorgo										
Profundidad (cm) desde la superficie aplicada										
	0-3	3-6	6-9	9-12	12-15	15-18	18-21	21-24	24-27	27-30
Principio activo										
Compuesto N° 2-1	70	19	10	5	3	3	2	1	0	0
Compuesto de referencia N° 1	58	58	58	60	53	35	28	30	28	15

Tasa de inhibición del crecimiento (%) contra el sorgo										
Profundidad (cm) desde la superficie aplicada	0-3	3-6	6-9	9-12	12-15	15-18	18-21	21-24	24-27	27-30
Principio activo										
Compuesto de referencia N° 2	48	45	47	43	58	55	61	63	35	8

A partir de los resultados anteriores, se observan las tasas de inhibición del crecimiento de los Compuestos de referencia N° 1 y N° 2 a profundidades superiores a las del Compuesto N° 2-1. Por lo tanto, es evidente que, con los Compuestos de referencia N° 1 y N° 2, el principio activo se trasladó a mayores profundidades. Por otro lado, el Compuesto N° 2-1 se alojó en una porción superficial del suelo (en una capa de de 0 a 9 cm). A partir de tales resultados, el Compuesto N° 2-1 se considera un excelente compuesto que apenas desciende desde la parte aplicada, por ejemplo, por la lluvia o la pulverización de agua, por lo cual la posibilidad de influir en el medio ambiente, tal como de contaminar el agua subterránea, es extremadamente baja en comparación con los Compuestos de referencia N° 1 y N° 2.

A continuación, se describirán los Ejemplos de formulación de la presente invención.

EJEMPLO DE FORMULACIÓN 1

(1)	El compuesto de la presente invención	75 partes en peso
(2)	Geropon T-77 (nombre comercial, fabricado por Rhone-Poulenc)	14,5 partes en peso
(3)	NaCl	10 partes en peso
(4)	Dextrina	0,5 partes en peso

Los componentes anteriores se colocan en una granuladora de alta velocidad, se mezclan con 20 % en peso de agua, se granulan y se secan, obteniéndose gránulos hidrodispersables.

EJEMPLO DE FORMULACIÓN 2

(1)	Caolín	78 partes en peso
(2)	Laveline FAN (nombre comercial, fabricado por DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.)	2 partes en peso
(3)	Sorpol 5039 (nombre comercial, fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.)	5 partes en peso
(4)	Carplex (nombre comercial, fabricado por DSL. Japan Co., Ltd.)	15 partes en peso

Se mezclan la mezcla de los anteriores componentes (1) a (4) y el compuesto de la presente invención a una proporción en peso de 9:1, obteniéndose un polvo humectante.

EJEMPLO DE FORMULACIÓN 3

(1)	Hi-Filler N° 10 (nombre comercial, fabricado por Matsumura Sangyo Co., Ltd.)	33 partes en peso
(2)	Sorpol 5050 (nombre comercial, fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.)	3 partes en peso
(3)	Sorpol 5073 (nombre comercial, fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.)	4 partes en peso
(4)	El compuesto de la presente invención	60 partes en peso

Se mezclan los anteriores compuestos (1) a (4), obteniéndose un polvo humectante.

EJEMPLO DE FORMULACIÓN 4

(1)	El compuesto de la presente invención	4 partes en peso
(2)	Bentonita	30 partes en peso
(3)	Carbonato de calcio	61,5 partes en peso
(4)	Toxanon GR-31A (nombre comercial, fabricado por Sanyo Chemical Industries Co., Ltd.)	3 partes en peso
(5)	Lignosulfonato de calcio	1,5 partes en peso

Se mezclan preliminarmente el componente (1) pulverizado y los componentes (2) y (3), y a continuación se mezclan con estos los componentes (4) y (5) y agua. Se extruye y se granula la mezcla, tras lo que se seca y se tamiza,

obteniéndose gránulos.

EJEMPLO DE FORMULACIÓN 5

5	(1)	El compuesto de la presente invención	30 partes en peso
	(2)	Zieclite (nombre comercial, fabricado por Zieclite Co., Ltd.)	60 partes en peso
	(3)	New Kalgen WG-1 (nombre comercial, fabricado por TAKEMOTO OIL & FAT CO., LTD.)	5 partes en peso
10	(4)	New Kalgen FS-7 (nombre comercial, fabricado por TAKEMOTO OIL & FAT CO., LTD.)	5 partes en peso

Se mezclan los componentes (1), (2) y (3) y se hacen pasar a través de un pulverizado, y a continuación, se añade a esto el componente (4). Se amasa la mezcla, y a continuación, se extruye y se granula, tras lo que se seca y se tamiza, obteniéndose gránulos hidrodispersables.

15

EJEMPLO DE FORMULACIÓN 6

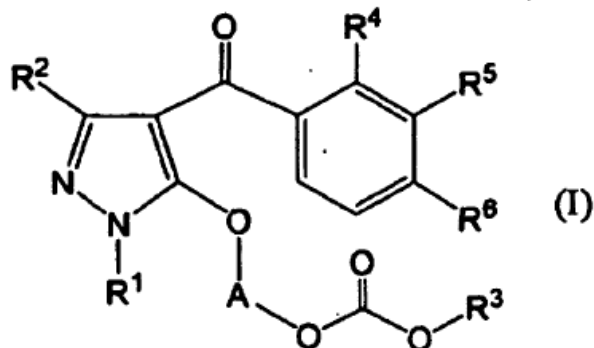
	(1)	El compuesto de la presente invención	28 partes en peso
	(2)	Soprophor FL (nombre comercial, fabricado por Rhone-Poulenc)	2 partes en peso
20	(3)	Sorpol 335 (nombre comercial, fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.)	1 parte en peso
	(4)	IP solvent 1620 (nombre comercial, fabricado por Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.)	32 partes en peso
	(5)	Etilenglicol	6 partes en peso
	(6)	Agua	31 partes en peso

25 Se mezclan los componentes anteriores (1) a (6) y se pulverizan mediante una máquina de trituración en húmedo (Dyno-mill), obteniéndose un concentrado en suspensión con una base acuosa.

30 Todas las divulgaciones de la solicitud de patente japonesa N° 2008-132190, presentada el 20 de mayo de 2008, y la solicitud de patente japonesa N° 2009-003467, presentada el 9 de enero de 2009, incluyendo las memorias descriptivas, las reivindicaciones y los resúmenes, se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de pirazol representado por la fórmula (I) o su sal:

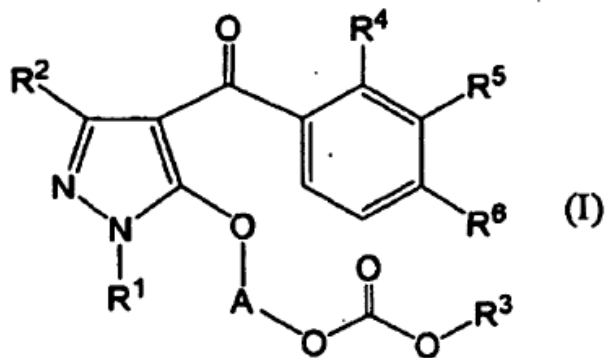


donde

R¹ es etilo,
 R² es un átomo de hidrógeno,
 R³ es metilo,
 R⁴ es metilo,
 R⁵ es -OCH₂CH₂OMe,
 R⁶ es metilsulfonilo,
 A es -CH(Me)-.

2. El compuesto de pirazol o su sal de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto de pirazol representado por la fórmula (I) es carbonato 1-(1-etil-4-(3-(2-metoxietoxi)-2-metil-4-(metilsulfonil)benzoil)-1*H*-pirazol-5-iloxi)etil-metilico.

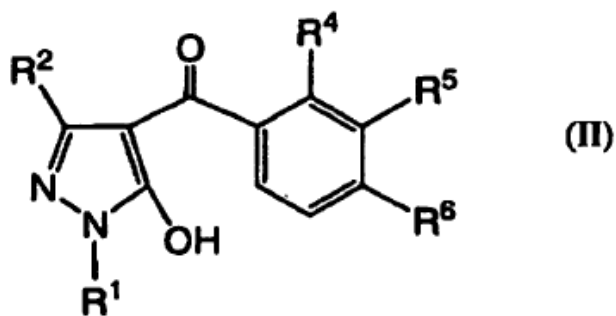
3. Un proceso para la producción de un compuesto de pirazol representado por la fórmula (I) o su sal:



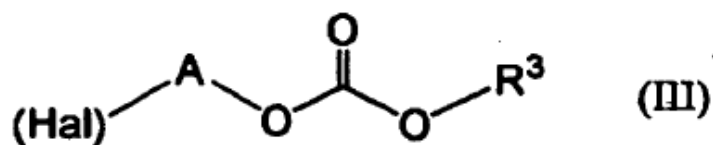
donde

R¹ es etilo,
 R² es un átomo de hidrógeno,
 R³ es metilo,
 R⁴ es metilo,
 R⁵ es -OCH₂CH₂OMe,
 R⁶ es metilsulfonilo,
 A es -CH(Me)-;

que comprende hacer reaccionar un compuesto de pirazol representado por la fórmula (II) o su sal:



donde R^1 , R^2 , R^4 , R^5 y R^6 son como se han definido en la reivindicación 1, con un compuesto representado por la fórmula (III):



5

donde Hal es halógeno, y R^3 y A son como se han definido anteriormente.

10 4. Un herbicida que contiene el compuesto de pirazol o su sal según lo definido en la reivindicación 1 o 2 como principio activo.

15 5. Un método para controlar plantas no deseadas o inhibir su crecimiento que comprende aplicar una cantidad herbicídamente eficaz del compuesto de pirazol o su sal según lo definido en la reivindicación 1 o 2 a las plantas no deseadas o a un lugar en el que crecen.