(P

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PCT

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD DE

PATENTE DE INVENCION
PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No. 10-12634

51. TITULO: NUEVOS HERBICIDAS

52. CLASIFICACION INTERNACIONAL: C07D 493/04, A01N 43/32

71. SOLICITANTE: SYNGENTA LIMITED

DOMICILIO: European Regional Centre, Priestly Road, Surrey Research Park, Guildford, Surrey GU2 7YH, REINO UNIDO

74. APODERADO: Dra. MARGARITA CASTELLANOS A.

22. BOGOTA, D.C., 05 FEB. 2010

T.b.b, Cm:
09-03-2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 10-012634- -00000-0000

Fecha: 2010-02-05 15:18:38 Dep: 2020 DIR.NUEVASCR
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 332

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

LISTA DE CHEQUEO
ADMISION A TRAMITE - NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION [ ] **MODELO DE UTILIDAD** [ ] **Art. 33 Decisión 486/00**

- [ ] Indicación que se solicita una patente
- [ ] Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- [ ] Descripción de la invención
- [ ] Dibujos de ser estos pertinentes
- [ ] Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa [ ] Incompleta [ ]

PATENTE DE INVENCION PCT [X] **MODELO DE UTILIDAD PCT** [ ] **Art. 33 Decisión 486/00 Circular Única**

- [X] Indicación que se solicita una PCT
- [X] Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- [X] Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
- [ ] Dibujos de ser estos pertinentes
- [X] Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa [X] Incompleta [ ]

DISEÑO INDUSTRIAL [ ] **(Art. 119 Decisión 486/00)**

- [ ] Indicación que se solicita diseño industrial
- [ ] Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- [ ] Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño
- [ ] Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa [ ] Incompleta [ ]

ESQUEMA DE TRAZADO [ ] **(Art. 92 Decisión 486/00)**

- [ ] Indicación que se solicita un esquema de trazado
- [ ] Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- [ ] Representación gráfica de un esquema de trazado
- [ ] Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa [ ] Incompleta [ ]

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 10-012634- -00000-0000

Fecha: 2010-02-05 15:18:38 Dep: 2020 DIR NUEVASCR
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 332

Indicación

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTES PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

(1)

[X] Patente de Invención. [ ] Patente de Modelo de Utilidad.

[X] Capítulo I [ ] Capítulo II

(2) SOLICITANTE (71)

Nombre: **SYNGENTA LIMITED**

Dirección: **European Regional Centre, Priestley Road, Surrey Research Park Guildford, Surrey GU2 7YH REINO UNIDO**

Nacionalidad o Domicilio: **Surrey - REINO UNIDO**

Lugar de Constitución: **REINO UNIDO**

Teléfono: Fax:
E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. [ ] NIT [ ]

C.E. [ ] Otro [ ] Cual

Número

(3) REPRESENTANTE O APODERADO

Nombre: **MARGARITA CASTELLANOS A.**

Dirección: **CALLE 94A No. 7A-09**

Teléfono: **756 07 70** Fax: **755 01 58**

E-mail: info@castellanosyco.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. [X] NIT [ ]

C.E. [ ] Otro [ ] Cual

Número **39'779.654** TPA **70.819**

(4) INVENTOR (ES) (72)

CHRISTOPHER JOHN MATHEWS
Syngenta Limited
Jealotts Hill International Research Center
Bracknell, Berkshire RG42 6EY
GRAN BRETAÑA

STEPHANE ANDRÉ MARIE JEANMART
Syngenta Limited
Jealotts Hill International Research Center
Bracknell, Berkshire RG42 6EY
GRAN BRETAÑA

MELLONEY TYTE
Syngenta Limited
Jealotts Hill International Research Center
Bracknell, Berkshire RG42 6EY
GRAN BRETAÑA

LOUISA ROBINSON
Syngenta Limited
Jealotts Hill International Research Center
Bracknell, Berkshire RG42 6EY
GRAN BRETAÑA

(5) PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/EP2008/006496** Fecha **07/08/2008**

Publicación Internacional No. **WO 2009/019015 A8** Fecha **12/02/2009**

(6) Título (54) **NUEVOS HERBICIDAS** (5.342)

(7) Clasificación Internacional (51) **C07D 493/04, A01N 43/02**

(8) Prioridad SI [X] NO [ ]

(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
GB	09/08/2007	0715576,5

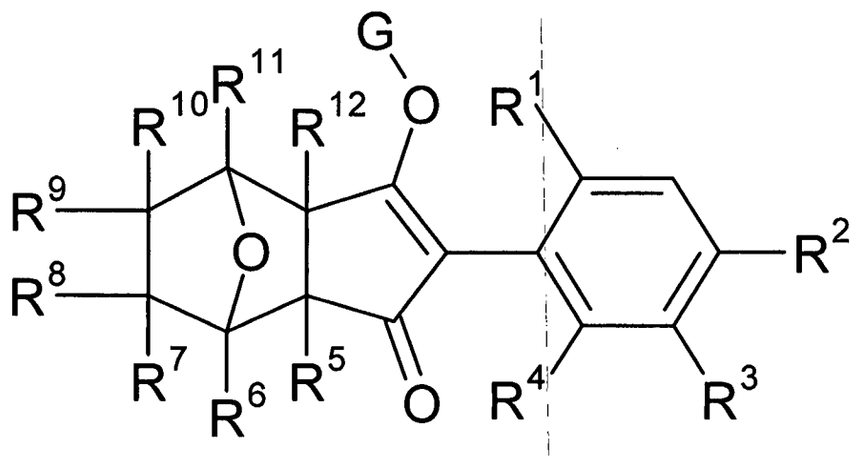
(9) Comprobante de pago No. **10-8,775 y 10-8,778** **Fecha** **Febrero 4 de 2010**

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

(10) Anexos

- [X] Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- [X] Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- [X] Poderes, si fuere el caso, junto con la sustitución del mismo a mi favor
- [ ] Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- [ ] Declaraciones.
- [X] Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- [X] Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- [ ] Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- [ ] Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- [ ] De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- [ ] De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- [ ] De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- [X] Arte final 12x12
- [ ] De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- [ ] De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- [X] Otros: **Tarjeta Propietario, Extracto para la publicación**

(11) FIGURA CARACTERISTICA:



(I)

(12) Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: **MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**

FIRMA:

C.C. No. 39'779.654 Usaquén - TPA 70.819 C.S.J.

05 FEB. 2010

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página. - MCA/gcb - P1894

P18 93

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 8,775
FECHA : FEBRERO 4 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 10-012634- -00000-0000
Fecha: 2010-02-05 15:18:38 Dep: 2020 DIR.NULVASCR
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 332

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	175518232	04/02/2010	11,514,610.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO		TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN		554,000.00
		TOTAL :	$	554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

4

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 3,778
FECHA : FEBRERO 4 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 10-012634- -00000-0000
Fecha: 2010-02-05 15:18:38 Dep: 2020 DIR NULVASCR
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASLNACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 332

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	175518232	04/02/2010	11,514,610.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVCIOS ADMINISTRATIVOS	130,000.00
		TOTAL : $	130,000.00

SON: CIENTO TREINTA MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No._____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

CORRECTED VERSION

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
12 February 2009 (12.02.2009)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2009/019015 A8

(51) International Patent Classification:
C07D 493/04 (2006.01) *A01N 43/02* (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/EP2008/006496

(22) International Filing Date: 7 August 2008 (07.08.2008)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
071 557 6.5 9 August 2007 (09.08.2007) GB

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **SYNGENTA LIMITED** [GB/GB]; European Regional Centre, Priestley Road, Surrey Research Park, Guildford, Surry GU2 7YH (GB).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **TYTE, Melloney** [GB/GB]; Syngenta Limited, Jealotts Hill International Research Center, Bracknell, Bershire RG42 6GEY (GB). **JEANMART, Stephane, Andre, Marie** [BE/GB]; Syngenta Limited, Jealotts Hill International Research Center, Bracknell, Berkshire RG42 6EY (GB). **MATHEWS, Christophe, John** [GB/GB]; Syngenta Limited, Jealotts Hill International Research Center, Bracknell, Berkshire RG42 6EY (GE). **ROBINSON, Louisa** [GB/GB]; Syngenta Limited, Jealotts Hill International Research Center, Bracknell, Bershire RG42 6GEY (GB).

(74) Agent: **SYNGENTA CROP PROTECTION MÜNCHWILEN AG**; Intellectual Property, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein (CH).

(81) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of national protection available)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

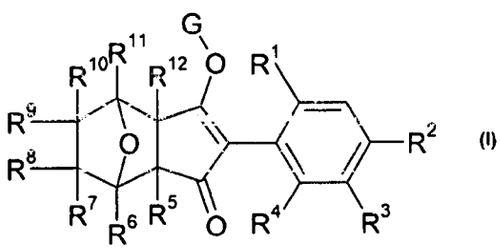
(84) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *with international search report*

(48) Date of publication of this corrected version:
9 April 2009

(15) Information about Correction:
see Notice of 9 April 2009

(54) Title: NOVEL HERBICIDES



(I)

(57) Abstract: Compounds of formula (I), wherein the substituents are as defined in claim 1, are suitable for use as herbicides.

WO 2009/019015 A8

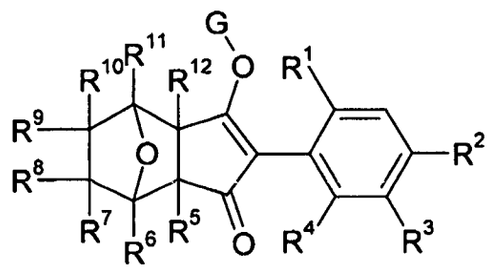
Novel herbicides

The present invention relates to novel, herbicidally active cyclopentanedione compounds, and derivatives thereof, to processes for their preparation, to compositions comprising those compounds, and to their use in controlling weeds, especially in crops of useful plants, or in inhibiting undesired plant growth.

Cyclopentanedione compounds having herbicidal action are described, for example, in WO 01/74770 and WO 96/03366.

Novel cyclopentanedione compounds, and derivatives thereof, having herbicidal and growth-inhibiting properties have now been found.

The present invention accordingly relates to compounds of formula I



(I),

wherein

R^1 is methyl, ethyl, *n*-propyl, isopropyl, halomethyl, haloethyl, halogen, vinyl, ethynyl, methoxy, ethoxy, halomethoxy, haloethoxy or cyclopropyl,
R^2 and R^3 are independently of each other hydrogen, halogen, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6haloalkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_3-C_6alkenyloxy, C_3-C_6haloalkenyloxy, C_3-C_6alkynyloxy, C_3-C_6cycloalkyl, C_1-C_6alkylthio, C_1-C_6alkylsulfinyl, C_1-C_6alkylsulfonyl, C_1-C_6alkoxysulfonyl, C_1-C_6haloalkoxysulfonyl, cyano, nitro, optionally substituted aryl or optionally substituted heteroaryl, where at least one of R^2 and R^3 is optionally substituted aryl or optionally substituted heteroaryl,
R^4 is hydrogen, methyl, ethyl, *n*-propyl, isopropyl, halomethyl, haloethyl, halogen, vinyl, ethynyl, methoxy, ethoxy, halomethoxy or haloethoxy,

R^5 and R^{12} are independently of each other hydrogen, C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3alkylthio, halogen or C_1-C_6alkoxycarbonyl, or
R^5 and R^{12} join together to form a 3-7 membered carbocyclic ring, optionally containing an oxygen or sulfur atom, and
R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10} and R^{11} are independently of each other hydrogen or a substituent, or
$R^7$and R^8 or R^9 and R^{10}, together with the carbon atoms to which they are attached form a keto, or optionally substituted imino or optionally substituted alkenyl unit, or any two of R^7, R^8, R^9 and R^{10} together form a 3-8 membered carbocyclic ring optionally containing a heteroatom selected from O, S or N and optionally substituted, or R^7 and R^{10} together form a bond, and
G is hydrogen, an alkali metal, alkaline earth metal, sulfonium, ammonium or a latentiating group.

In the substituent definitions of the compounds of the formula I, each alkyl moiety either alone or as part of a larger group (such as alkoxy, alkoxycarbonyl, alkylcarbonyl, alkylaminocarbonyl, dialkylaminocarbonyl) is a straight or branched chain and is, for example, methyl, ethyl, *n*-propyl, *n*-butyl, *n*-pentyl, *n*-hexyl, isopropyl, *n*-butyl, *sec*-butyl, isobutyl, *tert*-butyl or neopentyl. The alkyl groups are suitably C_1 to C_6 alkyl groups, but are preferably C_1-C_4 alkyl and, more preferably, C_1-C_2alkyl groups.

Alkenyl and alkynyl moieties can be in the form of straight or branched chains, and the alkenyl moieties, where appropriate, can be of either the (*E*)- or (*Z*)-configuration. Examples are vinyl, allyl and propargyl. Alkenyl and alkynyl moieties can contain one or more double and/or triple bonds in any combination. It is understood, that allenyl and alkylinylalkenyl are included in these terms.

Halogen is fluorine, chlorine, bromine or iodine.

Haloalkyl groups are alkyl groups which are substituted with one or more of the same or different halogen atoms and are, for example, CF_3, CF_2Cl, CF_2H, CCl_2H, FCH_2, $ClCH_2$, $BrCH_2$, CH_3CHF, $(CH_3)_2CF$, CF_3CH_2 or CHF_2CH_2.

In the context of the present specification the term "aryl" preferably refers to phenyl and naphthyl. The term "heteroaryl" refers to an aromatic ring system containing at least one heteroatom and consisting either of a single ring or of two or more fused rings. Preferably, single rings will contain up to three and bicyclic systems up to four heteroatoms which will preferably be chosen from nitrogen, oxygen and sulphur. Examples of such groups include furyl, thienyl, pyrrolyl,

pyrazolyl, imidazolyl, 1,2,3-triazolyl, 1,2,4-triazolyl, oxazolyl, isoxazolyl, thiazolyl, isothiazolyl, 1,2,4-oxadiazolyl, 1,3,4-oxadiazolyl, 1,2,5-oxadiazolyl, 1,2,3-thiadiazolyl, 1,2,4-thiadiazolyl, 1,3,4-thiadiazolyl, 1,2,5-thiadiazolyl, pyridyl, pyrimidinyl, pyridazinyl, pyrazinyl, 1,2,3-triazinyl, 1,2,4-triazinyl, 1,3,5-triazinyl, benzofuryl, benzisofuryl, benzothienyl, benzisothienyl, indolyl, isoindolyl, indazolyl, benzothiazolyl, benzisothiazolyl, benzoxazolyl, benzisoxazolyl, benzimidazolyl, 2,1,3-benzoxadiazole, quinolinyl, isoquinolinyl, cinnolinyl, phthalazinyl, quinazolinyl, quinoxalinyl, naphthyridinyl, benzotriazinyl, purinyl, pteridinyl and indolizinyl. Preferred examples of heteroaromatic radicals include pyridyl, pyrimidinyl, triazinyl, thienyl, furyl, oxazolyl, isoxazolyl, 2,1,3-benzoxadiazolyl and thiazolyl.

Cycloalkyl includes preferably cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl and cyclohexyl. Cycloalkylalkyl is preferentially cyclopropylmethyl. Cycloalkenyl includes cyclopentenyl and cyclohexenyl.

Carbocyclic rings such as those formed together by any two of R^7, R^8, R^9 and R^{10} include cycloalkyl and cycloalkenyl groups with up to 7 atoms, optionally including one or more, preferably 1 or 2 heteroatoms selected from O, S and N leading to heterocycles such as 1,3-dioxolane, oxetane, tetrahydrofuran, morpholine, thiomorpholine and piperazine.

When present, the optional substituents on aryl, heteroaryl, cycloalkyl or heterocyclyl are selected independently, from halogen, nitro, cyano, rhodano, isothiocyanato, C_{1-6} alkyl, C_{1-6} haloalkyl, C_{1-6} alkoxy-(C_{1-6})alkyl, C_{2-6} alkenyl, C_{2-6} haloalkenyl, C_{2-6} alkynyl, C_{3-7} cycloalkyl (itself optionally substituted with C_{1-6} alkyl or halogen), C_{5-7} cycloalkenyl (itself optionally substituted with C_{1-6} alkyl or halogen), hydroxy, C_{1-10} alkoxy, C_{1-10} alkoxy(C_{1-10})alkoxy, tri(C_{1-4})alkylsilyl(C_{1-6})alkoxy, C_{1-6} alkoxycarbonyl(C_{1-10})alkoxy, C_{1-10} haloalkoxy, aryl(C_{1-4})alkoxy (where the aryl group is optionally substituted with halogen or C_{1-6} alkyl), C_{3-7} cycloalkyloxy (where the cycloalkyl group is optionally substituted with C_{1-6} alkyl or halogen), C_{3-10} alkenyloxy, C_{3-10} alkynyloxy, mercapto, C_{1-10} alkylthio, C_{1-10} haloalkylthio, aryl(C_{1-4})alkylthio, C_{3-7} cycloalkylthio (where the cycloalkyl group is optionally substituted with C_{1-6} alkyl or halogen), tri(C_{1-4})-alkylsilyl(C_{1-6})-alkylthio, arylthio, C_{1-6} alkylsulfonyl, C_{1-6} haloalkylsulfonyl, C_{1-6} alkylsulfinyl, C_{1-6} haloalkylsulfinyl, arylsulfonyl, tri(C_{1-4})alkylsilyl, aryldi(C_{1-4})-alkylsilyl, (C_{1-4})alkyldiarylsilyl, triarylsilyl, C_{1-10} alkylcarbonyl, HO_2C, C_{1-10} alkoxycarbonyl, aminocarbonyl, C_{1-6} alkylaminocarbonyl, di(C_{1-6} alkyl)-aminocarbonyl, *N*-(C_{1-3} alkyl)-*N*-(C_{1-3} alkoxy)aminocarbonyl, C_{1-6} alkylcarbonyloxy, arylcarbonyloxy, di(C_{1-6})alkylamino-carbonyloxy, aryl (itself optionally substituted with C_{1-6} alkyl or halogen), heteroaryl (itself optionally substituted with C_{1-6} alkyl or halogen), heterocyclyl (itself optionally substituted with C_{1-6} alkyl or halogen), aryloxy (where the aryl group is optionally substituted with C_{1-6} alkyl or halogen), heteroaryloxy (where the heteroaryl

group is optionally substituted with C_{1-6} alkyl or halogen), heterocyclyloxy (where the heterocyclyl group is optionally substituted with C_{1-6} alkyl or halogen), amino, C_{1-6} alkylamino, di(C_{1-6})alkylamino, C_{1-6} alkylcarbonylamino, *N*-(C_{1-6})alkylcarbonyl-*N*-(C_{1-6})alkylamino, arylcarbonyl, (where the aryl group is itself optionally substituted with halogen or C_{1-6} alkyl) or two adjacent positions on an aryl or heteroaryl system may be cyclised to form a 5, 6 or 7 membered carbocyclic or heterocyclic ring, itself optionally substituted with halogen or C_{1-6} alkyl. Further substituents for aryl or heteroaryl include arylcarbonylamino (where the aryl group is substituted by C_{1-6} alkyl or halogen), (C_{1-6})alkoxycarbonylamino (C_{1-6})alkoxycarbonyl-*N*-(C_{1-6})alkylamino, aryloxycarbonylamino (where the aryl group is substituted by C_{1-6} alkyl or halogen), aryloxycarbonyl-*N*-(C_{1-6})alkylamino, (where the aryl group is substituted by C_{1-6} alkyl or halogen), arylsulphonylamino (where the aryl group is substituted by C_{1-6} alkyl or halogen), arylsulphonyl-*N*-(C_{1-6})alkylamino (where the aryl group is substituted by C_{1-6} alkyl or halogen), aryl-*N*-(C_{1-6})alkylamino (where the aryl group is substituted by C_{1-6} alkyl or halogen), arylamino (where the aryl group is substituted by C_{1-6} alkyl or halogen), heteroaryl amino (where the heteroaryl group is substituted by C_{1-6} alkyl or halogen), heterocyclylamino (where the heterocyclyl group is substituted by C_{1-6} alkyl or halogen), aminocarbonylamino, C_{1-6} alkylaminocarbonylamino, di(C_{1-6})alkylaminocarbonylamino, arylaminocarbonylamino where the aryl group is substituted by C_{1-6} alkyl or halogen), aryl-*N*-(C_{1-6})alkylamino-carbonylamino where the aryl group is substituted by C_{1-6} alkyl or halogen), C_{1-6} alkylaminocarbonyl-*N*-(C_{1-6})alkylamino, di(C_{1-6})alkylaminocarbonyl-*N*-(C_{1-6})alkylamino, arylaminocarbonyl-*N*-(C_{1-6})alkylamino where the aryl group is substituted by C_{1-6} alkyl or halogen) and aryl-*N*-(C_{1-6})alkylaminocarbonyl-*N*-(C_{1-6})alkylamino where the aryl group is substituted by C_{1-6} alkyl or halogen).

For substituted aryl moieties, heterocyclyl and heteroaryl groups it is particularly preferred that one or more substituents are independently selected from halogen, in particular chloro, cyano, C_{1-6} alkyl, C_{1-6} haloalkyl, C_{1-6} alkoxy, C_{1-6} haloalkoxy, C_{1-6} alkylthio, C_{1-6} alkylsulfinyl, C_{1-6} alkylsulfonyl, nitro and cyano. It is to be understood that dialkylamino substituents include those where the dialkyl groups together with the N atom to which they are attached form a five, six or seven-membered heterocyclic ring which may contain one or two further heteroatoms selected from O, N or S and which is optionally substituted by one or two independently selected (C_{1-6})alkyl groups. When heterocyclic rings are formed by joining two groups on an N atom, the resulting rings are suitably pyrrolidine, piperidine, thiomorpholine and morpholine each of which may be substituted by one or two independently selected (C_{1-6}) alkyl groups.

The invention relates also to the salts which the compounds of formula I are able to form with amines, alkali metal and alkaline earth metal bases or quaternary ammonium bases.

Among the alkali metal and alkaline earth metal hydroxides as salt formers, special mention should be made of the hydroxides of lithium, sodium, potassium, magnesium and calcium, but especially the hydroxides of sodium and potassium. The compounds of formula I according to the invention also include hydrates which may be formed during the salt formation.

Examples of amines suitable for ammonium salt formation include ammonia as well as primary, secondary and tertiary C_1-C_{18}alkylamines, C_1-C_4hydroxyalkylamines and C_2-C_4-alkoxyalkylamines, for example methylamine, ethylamine, *n*-propylamine, isopropylamine, the four butylamine isomers, *n*-amylamine, isoamylamine, hexylamine, heptylamine, octylamine, nonylamine, decylamine, pentadecylamine, hexadecylamine, heptadecylamine, octadecylamine, methylethylamine, methylisopropylamine, methylhexylamine, methylnonylamine, methylpentadecylamine, methyloctadecylamine, ethylbutylamine, ethylheptylamine, ethyloctylamine, hexylheptylamine, hexyloctylamine, dimethylamine, diethylamine, di-*n*-propylamine, diisopropylamine, di-*n*-butylamine, di-*n*-amylamine, diisoamylamine, dihexylamine, diheptylamine, dioctylamine, ethanolamine, *n*-propanolamine, isopropanolamine, *N,N*-diethanolamine, *N*-ethylpropanolamine, *N*-butylethanolamine, allylamine, *n*-but-2-enylamine, *n*-pent-2-enylamine, 2,3-dimethylbut-2-enylamine, dibut-2-enylamine, *n*-hex-2-enylamine, propylenediamine, trimethylamine, triethylamine, tri-*n*-propylamine, triisopropylamine, tri-*n*-butylamine, triisobutylamine, tri-*sec*-butylamine, tri-*n*-amylamine, methoxyethylamine and ethoxyethylamine; heterocyclic amines, for example pyridine, quinoline, isoquinoline, morpholine, piperidine, pyrrolidine, indoline, quinuclidine and azepine; primary arylamines, for example anilines, methoxyanilines, ethoxyanilines, *o*-, *m*- and *p*-toluidines, phenylenediamines, benzidines, naphthylamines and *o*-, *m*- and *p*-chloroanilines; but especially triethylamine, isopropylamine and diisopropylamine.

Preferred quaternary ammonium bases suitable for salt formation correspond, for example, to the formula $[N(R_a R_b R_c R_d)]OH$ wherein R_a, R_b, R_c and R_d are each independently of the others C_1-C_4alkyl. Further suitable tetraalkylammonium bases with other anions can be obtained, for example, by anion exchange reactions.

The latentiating groups G are selected to allow their removal by one or a combination of biochemical, chemical or physical processes to afford compounds of formula I where G is H before, during or following application to the treated area or plants. Examples of these processes include enzymatic cleavage, chemical hydrolysis and photoloysis. Compounds bearing such groups G may offer certain advantages, such as improved penetration of the cuticula of the plants treated, increased tolerance of crops, improved compatibility or stability in formulated

mixtures containing other herbicides, herbicide safeners, plant growth regulators, fungicides or insecticides, or reduced leaching in soils.

Depending on the nature of the substituents G, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 and R^8, compounds of formula I may exist in different isomeric forms. When G is hydrogen, for example, compounds of formula I may exist in different tautomeric forms. Also, when substituents contain double bonds, *cis*- and *trans*-isomers can exist. This invention covers all such isomers and tautomers and mixtures thereof in all proportions. These isomers, too, are within the scope of the claimed compounds of the formula I.

It should be understood that in those compounds of formula I where G is a metal, ammonium (such as NH_4+; $N(alkyl)_4$+) or sulfonium (such as $S(alkyl)_3$+) cation, the corresponding negative charge is largely delocalised across the O-C=C-C=O unit.

In a preferred group of compounds of the formula I, R^1 is methyl, ethyl, vinyl, ethynyl, cyclopropyl, difluoromethoxy or trifluoromethoxy. More preferably, R^1 is methyl or ethyl.

Preferably, R^2 and R^3 are independently of each other hydrogen, optionally substituted phenyl, optionally substituted naphthyl or optionally substituted heteroaryl. More preferably, R^2 and R^3 are independently of each other hydrogen, phenyl or phenyl substituted by C_1-C_2alkyl, C_1-C_2haloalkyl, C_1-C_2alkoxy, C_1-C_2haloalkoxy, fluoro, chloro, bromo or cyano, heteroaryl or heteroaryl substituted by C_1-C_2alkyl, C_1-C_2haloalkyl, C_1-C_2alkoxy, C_1-C_2haloalkoxy, fluoro, chloro, bromo or cyano.

It is particularly preferred, that R^2 is hydrogen and R^3 is phenyl or phenyl substituted by C_1-C_2alkyl, C_1-C_2haloalkyl, C_1-C_2alkoxy, C_1-C_2haloalkoxy, fluoro, chloro, bromo or cyano, or that R^2 is phenyl or phenyl substituted by C_1-C_2alkyl, C_1-C_2haloalkyl, C_1-C_2alkoxy, C_1-C_2haloalkoxy, fluoro, chloro, bromo or cyano and R^3 is hydrogen.

Preference is given to those phenyl groups R^2 and R^3, which are substituted by fluoro, chloro, bromo, especially fluoro or chloro, in the 4-position.

Preferably, R^4 is hydrogen, methyl, ethyl, vinyl or ethynyl. More preferably, R^4 is hydrogen, methyl or ethyl.

In preferred compounds of the formula I R^5 and R^{12} are independently of each other hydrogen or C_1-C_3alkyl, where, more preferably, R^5 and R^{12} are hydrogen.

Preferably, in the compounds of the formula I, R^6 and R^{11} are independently of each other hydrogen, halogen, formyl, cyano or nitro or
R^6 and R^{11} are independently of each other C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_1-C_6alkoxy, C_3-C_7 cycloalkyl, C_3-C_7 cycloalkenyl, phenyl, heteroaryl or a 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted, or
R^6 and R^{11} are independently of each other a group COR^{13}, CO_2R^{14} or $CONR^{15}R^{16}$, CR^{17}=NOR^{18}, CR^{19}=$NNR^{20}R^{21}$, NHR^{22}, $NR^{22}R^{23}$ or OR^{24}, wherein
R^{13} is C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_5-C_7cycloalkenyl, phenyl, heteroaryl or a 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted,
R^{14} is hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_5-C_7cycloalkenyl, phenyl, heteroaryl or is 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted,
R^{15} is hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_5-C_7cycloalkenyl, phenyl, heteroaryl or a 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted,
R^{16} is hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, C_3-C_7 cycloalkyl, C_5-C_7cycloalkenyl, C_1-C_6alkylsulfonyl, phenylsulfonyl, heteroarylsulfonyl, amino, C_1-C_6alkylamino, diC_1-C_6alkylamino, phenyl, heteroaryl or a 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted, or
R^{15} and R^{16} may be joined to form an optionally substituted 3-7 membered ring, optionally containing an oxygen, sulfur or nitrogen atom,
R^{17} and R^{19} are independently of each other hydrogen, C_1-C_3alkyl or C_3-C_6cycloalkyl,
R^{18}, R^{20} and R^{21} are independently of each other hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylthiocarbonyl, aminocarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl, phenyl or heteroaryl, where all these substituents are optionally substituted,
R^{22} is C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylthiocarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl, C_1-C_6alkylsulfonyl, phenylcarbonyl, phenoxycarbonyl, phenylaminocarbonyl, phenylthiocarbonyl, phenylsulfonyl, heteroarylcarbonyl, heteroaryloxycarbonyl, heteroarylaminocarbonyl, heteroarylthiocarbonyl or heteroarylsulfonyl, where all these substituents are optionally substituted,

R^{23} is C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylthiocarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl, C_1-C_6alkylsulfonyl, phenyl or heteroaryl, where all these substituents are optionally substituted, or R^{22} and R^{23} may be joined to form an optionally substituted 3-7 membered ring, optionally containing an oxygen, sulfur or nitrogen atom, where all these substituents are optionally substituted, and

R^{24} is C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylthiocarbonyl, aminocarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl, C_1-C_6alkylsulfonyl, tri(C_1-C_6alkyl)silyl, phenyl or heteroaryl, where all these substituents are optionally substituted.

More preferably, R^6 and R^{11} are independently of each other hydrogen, halogen, cyano, optionally substituted C_1-C_6alkyl or a group COR^{13}, CO_2R^{14} or $CONR^{15}R^{16}$, CR^{17}=NOR^{18} or CR^{19}=$NNR^{20}R^{21}$, wherein

R^{13}, R^{14}, R^{15} and R^{16} are C_1-C_6alkyl,

R^{17} and R^{19} are hydrogen or C_1-C_3 alkyl,

R^{18} is C_1-C_3 alkyl, and

R^{20} and R^{21} are independently of each other hydrogen or C_1-C_3alkyl, where

R^6 and R^{11} being independently of each other hydrogen, methyl or methyl substituted by C_1-C_3alkoxy is particularly preferred.

Preference is given to compounds of formula I wherein R^7, R^8, R^9 and R^{10} are independently of each other hydrogen, halogen, hydroxyl, formyl, amino, cyano or nitro, or

R^7, R^8, R^9 and R^{10} are independently of each other C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6alkylthio, C_1-C_6alkylsulfinyl, C_1-C_6alkylsulfonyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_4-C_7cycloalkenyl, tri(C_1-C_6alkyl)silyl, phenyl, heteroaryl or a 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted, or

R^7, R^8, R^9 and R^{10} are independently of each other a group COR^{13}, CO_2R^{14} or $CONR^{15}R^{16}$, CR^{17}=NOR^{18}, CR^{19}=$NNR^{20}R^{21}$, $NR^{22}R^{23}$ or OR^{24}, wherein

R^{13} is C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_5-C_7cycloalkenyl, phenyl, heteroaryl or a 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted,

R^{14} is hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_5-C_7cycloalkenyl, phenyl, heteroaryl or is 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted,

R^{15} is hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, C_3-C_7 cycloalkyl, C_5-C_7cycloalkenyl, phenyl, heteroaryl or a 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted,
R^{16} is hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, C_3-C_7 cycloalkyl, C_5-C_7cycloalkenyl, C_1-C_6alkylsulfonyl, amino, C_1-C_6alkylamino, diC_1-C_6alkylamino, phenyl, heteroaryl or a 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted, or
R^{15} and R^{16} may be joined to form an optionally substituted 3-7 membered ring, optionally containing an oxygen, sulfur or nitrogen atom,
R^{17} and R^{19} are independently of each other hydrogen, C_1-C_3alkyl or C_3-C_6cycloalkyl,
R^{18}, R^{20} and R^{21} are independently of each other hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylthiocarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl, phenyl or heteroaryl, where all these substituents are optionally substituted,
R^{22} and R^{23} are independently of each other C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylthiocarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl, C_1-C_6alkylsulfonyl, phenyl or heteroaryl or R^{22} and R^{23} may be joined to form an optionally substituted 3-7 membered ring, optionally containing an oxygen, sulfur or nitrogen atom, where all these substituents are optionally substituted, and
R^{24} is C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylthiocarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl, C_1-C_6alkylsulfonyl, tri(C_1-C_6alkyl)silyl, phenyl or heteroaryl, where all these substituents are optionally substituted.

More preferably, R^7, R^8, R^9 and R^{10} are independently of each other hydrogen, cyano, C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6alkoxyC_1-C_6alkyl, 3-7 membered heterocyclyl or CR^{17}=NOR^{18}, wherein
R^{17} is hydrogen or C_1-C_3 alkyl and
R^{18} is C_1-C_3 alkyl.

It is especially preferred that R^7, R^8, R^9 and R^{10} are independently of each other hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_1-C_6alkoxy or C_1-C_6alkoxyC_1-C_6alkyl.

In a group of preferred compounds of the formula I R^7 and R^8 together form a unit =O, or form a unit =$CR^{25}R^{26}$, or form a unit =NR^{27}, or form together with the carbon atom to which they are attached a 3-8 membered ring, optionally containing a heteroatom selected from O, S or N and

optionally substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, C_1-C_3haloalkyl, halogen, phenyl, phenyl substituted by C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylcarbonyl, C_1-C_4alkoxycarbonyl, aminocarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl, halogen, cyano or by nitro, heteroaryl or heteroaryl substituted by C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylcarbonyl, halogen, cyano or by nitro, wherein

$R^{25}$and R^{26} are independently of each other hydrogen, halogen, cyano or nitro, or

R^{25} and R^{26} are independently of each other C_1-C_6alkyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6alkylamino, diC_1-C_6alkylamino, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl, *N*-phenyl-*N*-C_1-C_6alkylaminocarbonyl, *N*-phenylC_1-C_6alkyl-*N*-C_1-C_6alkylaminocarbonyl, *N*-heteroaryl-*N*-C_1-C_6alkylaminocarbonyl, *N*-heteroarylC_1-C_6alkyl-*N*-C_1-C_6alkylaminocarbonyl, phenyl, heteroaryl, C_3-C_8cycloalkyl or 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted, or

$R^{25}$and R^{26} may be joined together to form a 5-8 membered ring optionally containing a heteroatom selected from O, S or N and optionally substituted by C_1-C_2alkyl or C_1-C_2alkoxy,

R^{27} is nitro or cyano, or

R^{27} is C_1-C_6alkylamino, diC_1-C_6alkylamino, C_1-C_6alkoxy, C_3-C_6alkenyloxy, C_3-C_6alkynyloxy, phenoxy, phenylamino, *N*-phenyl-*N*-C_1-C_6alkylamino, *N*-phenylC_1-C_6alkyl-*N*-C_1-C_6alkylamino heteroaryloxy, heteroarylamino, *N*-heteroaryl-*N*-C_1-C_6alkylamino or *N*-heteroarylC_1-C_6alkyl-*N*-C_1-C_6alkylamino, where all these substituents are optionally substituted, where

It is particularly preferred, when R^7 and R^8 together form a unit =O or =NR^{27}, wherein R^{27} is C_{1-3}alkoxy.

Preference is given to compounds of the formula I, wherein R^7 and R^{10} together with the carbon atoms to which they are attached form a saturated 3-4 membered ring, optionally containing a heteroatom or group selected from O, S or NR^{28}, and optionally substituted by C_1-C_4alkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4alkylthio, halogen, C_1-C_4alkylcarbonyl or C_1-C_4alkoxycarbonyl, or

R^7 and R^{10} together with the carbon atoms to which they are attached form a 5-8 membered ring, optionally containing a heteroatom selected from O, S or N, and optionally substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, C_1-C_3haloalkyl, halogen, phenyl, phenyl substituted by C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylcarbonyl, C_1-C_4alkoxycarbonyl, aminocarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl,

halogen, cyano or by nitro, heteroaryl or heteroaryl substituted by C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylcarbonyl, halogen, cyano or by nitro, or
R^7 and R^{10} together form a bond, wherein
R^{28} is hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl, phenoxycarbonyl C_1-C_6alkylsulfonyl, phenylsulfonyl or heteroaryloxycarbonyl, where all these substituents are optionally substituted.

More preferably, R^7 and R^{10} together form a bond.

The latentiating group G is preferably selected from the groups $-C(X^a)-R^a$, $C(X^b)-X^c-R^b$, $C(X^d)-N(R^c)-R^d$, $-SO_2-R^e$, $-P(X^e)(R^f)-R^g$ or $CH_2-X^f-R^h$, wherein X^a, X^b, X^c, X^d, X^e and X^f are independently of each other oxygen or sulfur;
R^a is H, C_1-C_{18}alkyl, C_2-C_{18}alkenyl, C_2-C_{18}alkynyl, C_1-C_{10}haloalkyl, C_1-C_{10}cyanoalkyl, C_1-C_{10}nitroalkyl, C_1-C_{10}aminoalkyl, C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminoC_1-C_5alkyl, C_3-C_7cycloalkylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkenyloxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkynylC_1-C_5oxyalkyl, C_1-C_5alkylthioC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfinylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8alkylideneaminoxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxycarbonylC_1-C_5alkyl, aminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylaminoC_1-C_5alkyl, *N*-C_1-C_5alkylcarbonyl-*N*-C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl, C_3-C_8trialkylsilylC_1-C_5alkyl, phenylC_1-C_5alkyl (wherein the phenyl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), heteroarylC_1-C_5alkyl, (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), C_2-C_5haloalkenyl, C_3-C_8cycloalkyl, phenyl or phenyl substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, heteroaryl or heteroaryl substituted by C_1-C_3 alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro,
R^b is C_1-C_{18}alkyl, C_3-C_{18}alkenyl, C_3-C_{10}alkynyl, C_2-C_{10}haloalkyl, C_1-C_{10}cyanoalkyl, C_1-C_{10}nitroalkyl, C_2-C_{10}aminoalkyl, C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminoC_1-C_5alkyl, C_3-C_7cycloalkylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkenyloxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkynyloxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylthioC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfinylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8alkylideneaminoxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxycarbonylC_1-C_5alkyl, aminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylaminoC_1-C_5alkyl, *N*-C_1-C_5alkylcarbonyl-*N*-C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl,

C_3-C_6trialkylsilylC_1-C_5alkyl, phenylC_1-C_5alkyl (wherein the phenyl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), heteroarylC_1-C_5alkyl, (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), C_3-C_5haloalkenyl, C_3-C_8cycloalkyl, phenyl or phenyl substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, heteroaryl or heteroaryl substituted by C_1-C_3 alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro,

R^c and R^d are each independently of each other hydrogen, C_1-C_{10}alkyl, C_3-C_{10}alkenyl, C_3-C_{10}alkynyl, C_2-C_{10}haloalkyl, C_1-C_{10}cyanoalkyl, C_1-C_{10}nitroalkyl, C_1-C_{10}aminoalkyl, C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminoC_1-C_5alkyl, C_3-C_7cycloalkylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkenyloxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkynyloxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylthioC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfinylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8alkylideneaminoxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxycarbonylC_1-C_5alkyl, aminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylaminoC_1-C_5alkyl, *N*-C_1-C_5alkylcarbonyl-*N*-C_2-C_5alkylaminoalkyl, C_3-C_6trialkylsilylC_1-C_5alkyl, phenylC_1-C_5alkyl (wherein the phenyl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), heteroarylC_1-C_5alkyl, (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), C_2-C_5haloalkenyl, C_3-C_8cycloalkyl, phenyl or phenyl substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, heteroaryl or heteroaryl substituted by C_1-C_3 alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, heteroarylamino or heteroarylamino substituted by C_1-C_3 alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, diheteroarylamino or diheteroarylamino substituted by C_1-C_3 alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, phenylamino or phenylamino substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro, diphenylamino or diphenylamino substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro or C_3-C_7cycloalkylamino, di-C_3-C_7cycloalkylamino or C_3-C_7cycloalkoxy or R^c and R^d may join together to form a 3-7 membered ring, optionally containing one heteroatom selected from O or S,

R^e is C_1-C_{10}alkyl, C_2-C_{10}alkenyl, C_2-C_{10}alkynyl, C_1-C_{10}haloalkyl, C_1-C_{10}cyanoalkyl, C_1-C_{10}nitroalkyl, C_1-C_{10}aminoalkyl, C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminoC_1-C_5alkyl, C_3-C_7cycloalkylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkenyloxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkynyloxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylthioC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfinylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfonylC_1-C_5alkyl, C_2-

C_5alkylideneaminoxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxycarbonylC_1-C_5alkyl, aminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylaminoC_1-C_5alkyl, *N*-C_1-C_5alkylcarbonyl-*N*-C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl, C_3-C_6trialkylsilylC_1-C_5alkyl, phenylC_1-C_5alkyl (wherein the phenyl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_2haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), heteroarylC_1-C_5alkyl (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), C_2-C_5haloalkenyl, C_3-C_8cycloalkyl, phenyl or phenyl substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, heteroaryl or heteroaryl substituted by C_1-C_3 alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro, heteroarylamino or heteroarylamino substituted by C_1-C_3 alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro, diheteroarylamino or diheteroarylamino substituted by C_1-C_3 alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, phenylamino or phenylamino substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, diphenylamino, or diphenylamino substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, or C_3-C_7cycloalkylamino, diC_3-C_7cycloalkylamino or C_3-C_7cycloalkoxy, C_1-C_{10}alkoxy, C_1-C_{10}haloalkoxy, C_1-C_5alkylamino or C_2-C_8dialkylamino

R^f and R^g are are each independently of each other C_1-C_{10}alkyl, C_2-C_{10}alkenyl, C_2-C_{10}alkynyl, C_1-C_{10}alkoxy, C_1-C_{10}haloalkyl, C_1-C_{10}cyanoalkyl, C_1-C_{10}nitroalkyl, C_1-C_{10}aminoalkyl, C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminoC_1-C_5alkyl, C_3-C_7cycloalkylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkenyloxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkynyloxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylthioC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfinylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_5alkylideneaminoxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxycarbonylC_1-C_5alkyl, aminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylaminoC_1-C_5alkyl, *N*-C_1-C_5alkylcarbonyl-*N*-C_2-C_5alkylaminoalkyl, C_3-C_6trialkylsilylC_1-C_5alkyl, phenylC_1-C_5alkyl (wherein the phenyl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), heteroarylC_1-C_5alkyl (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), C_2-C_5haloalkenyl, C_3-C_8cycloalkyl, phenyl or phenyl substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, heteroaryl or heteroaryl substituted by C_1-C_3 alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro, heteroarylamino or heteroarylamino substituted by C_1-C_3 alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro, diheteroarylamino or diheteroarylamino substituted by C_1-C_3 alkyl, C_1-

C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, phenylamino or phenylamino substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, diphenylamino, or diphenylamino substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, or C_3-C_7cycloalkylamino, diC_3-C_7cycloalkylamino or C_3-C_7cycloalkoxy, C_1-C_{10}haloalkoxy, C_1-C_5alkylamino or C_2-C_8dialkylamino, benzyloxy or phenoxy, wherein the benzyl and phenyl groups may in turn be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, and

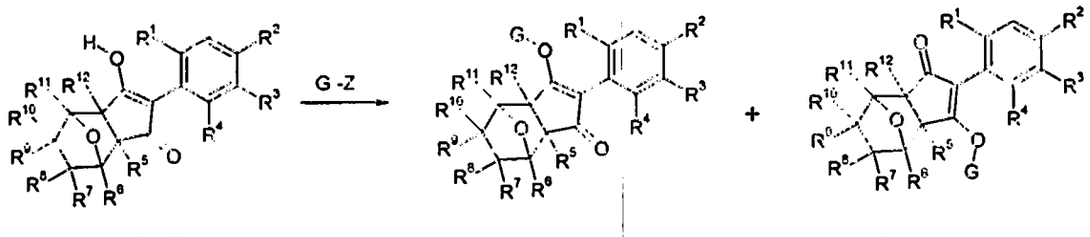
R^h is C_1-C_{10}alkyl, C_3-C_{10}alkenyl, C_3-C_{10}alkynyl, C_1-C_{10}haloalkyl, C_1-C_{10}cyanoalkyl, C_1-C_{10}nitroalkyl, C_2-C_{10}aminoalkyl, C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminoC_1-C_5alkyl, C_3-C_7cycloalkylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkenyloxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkynyloxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylthioC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfinylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8alkylideneaminoxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxycarbonylC_1-C_5alkyl, aminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylaminoC_1-C_5alkyl, *N*-C_1-C_5alkylcarbonyl-*N*-C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl, C_3-C_6trialkylsilylC_1-C_5alkyl, phenylC_1-C_5alkyl (wherein wherein the phenyl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3 alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), heteroarylC_1-C_5alkyl (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3 alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), phenoxyC_1-C_5alkyl (wherein wherein the phenyl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3 alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), heteroaryloxyC_1-C_5alkyl (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3 alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), C_3-C_5haloalkenyl, C_3-C_8cycloalkyl, phenyl or phenyl substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen or by nitro, or heteroaryl, or heteroaryl substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro.

Preferably, G denotes hydrogen, an alkali metal or alkaline earth metal or a latentiating group.

In particular, the latentiating group G is a group $-C(X^a)-R^a$ or $-C(X^b)-X^c-R^b$, and the meanings of X^a, R^a, X^b, X^c and R^b are as defined above.

G as hydrogen is especially preferred.

A compound of formula (I) wherein G is C_1-C_8 alkyl, C_2-C_8 haloalkyl, phenylC_1-C_8alkyl (wherein the phenyl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsufinyl, C_1-C_3 alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), heteroarylC_1-C_8alkyl (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsufinyl, C_1-C_3 alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), C_3-C_8 alkenyl, C_3-C_8 haloalkenyl, C_3-C_8 alkynyl, $C(X^a)$-R^a, $C(X^b)$-X^c-R^b, $C(X^d)$-$N(R^c)$-R^d, -SO_2-R^e, -$P(X^e)(R^f)$-R^g or CH_2-X^f-R^h where X^a, X^b, X^c, X^d, X^e, X^f, R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g and R^h are as defined above may be prepared by treating a compound of formula (A), which is a compound of formula (I) wherein G is H, with a reagent G-Z, wherein G-Z is alkylating agent such as an alkyl halide (the definition of alkyl halides includes simple C_1-C_8 alkyl halides such as methyl iodide and ethyl iodide, substituted alkyl halides such as chloromethyl alkyl ethers, Cl—CH_2-X^f-R^h, wherein X^f is oxygen, and chloromethyl alkyl sulfides Cl—CH_2-X^f-R^h, wherein X^f is sulfur), a C_1-C_8 alkyl sulfonate, or a di-C_1-C_8-alkyl sulfate, or with a C_3-C_8 alkenyl halide, or with a C_3-C_8 alkynyl halide, or with an acylating agent such as a carboxylic acid, HO-$C(X^a)R^a$, wherein X^a is oxygen, an acid chloride, Cl-$C(X^a)R^a$, wherein X^a is oxygen, or acid anhydride, $[R^aC(X^a)]_2O$, wherein X^a is oxygen, or an isocyanate, $R^cN=C=O$, or a carbamoyl chloride, Cl-$C(X^d)$-$N(R^c)$-R^d (wherein X^d is oxygen and with the proviso that neither R^c or R^d is hydrogen), or a thiocarbamoyl chloride Cl-$C(X^d)$-$N(R^c)$-R^d (wherein X^d is sulfur and with the proviso that neither R^c or R^d is hydrogen) or a chloroformate, Cl-$C(X^b)$-X^c-R^b, (wherein X^b and X^c are oxygen), or a chlorothioformate Cl-$C(X^b)$-X^c-R^b (wherein X^b is oxygen and X^c is sulfur), or a chlorodithioformate Cl-$C(X^b)$-X^c-R^b, (wherein X^b and X^c are sulfur),or an isothiocyanate, $R^cN=C=S$, or by sequential treatment with carbon disulfide and an alkylating agent, or with a phosphorylating agent such as a phosphoryl chloride, Cl-$P(X^e)(R^f)$-R^g or with a sulfonylating agent such as a sulfonyl chloride Cl-SO_2—R^e, preferably in the presence of at least one equivalent of base. Those skilled in the art will recognise that when a compound of formula (A) contains an unsymmetrical dione (for example, where substituents R^6 and R^{11} are different), these reactions may produce, in addition to a compound of formula (1), a second compound of formula (1A). This invention covers both a compound of formula (1) and a compound of formula (1A), together with mixtures of these compounds in any ratio.



formula (A) formula (I) formula (1A)

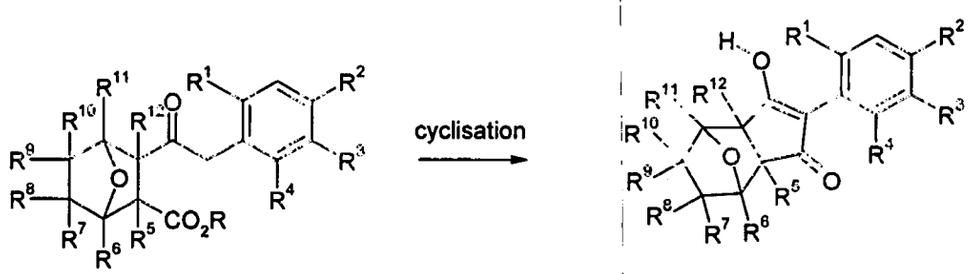
The O-alkylation of cyclic 1,3-diones is known; suitable methods are described, for example, by T. Wheeler, US4436666. Alternative procedures have been reported by M. Pizzorno and S. Albonico, Chem. Ind. (London), (1972), 425; H. Born *et al.*, J. Chem. Soc., (1953), 1779; M. Constantino *et al.*, Synth. Commun., (1992), 22 (19), 2859; Y. Tian *et al.*, Synth. Commun., (1997), 27 (9), 1577, S. Chandra Roy *et al.*, Chem. Letters, (2006), 35 (1) 16, and P. Zubaidha *et al.*, Tetrahedron Lett., (2004), 45, 7187.

The O-acylation of cyclic 1,3-diones may be effected by procedures similar to those described, for example, by R Haines, US4175135, and by T. Wheeler, US4422870, US4659372 and US4436666. Typically diones of formula (A) may be treated with the acylating agent in the presence of at least one equivalent of a suitable base, optionally in the presence of a suitable solvent. The base may be inorganic, such as an alkali metal carbonate or hydroxide, or a metal hydride, or an organic base such as a tertiary amine or metal alkoxide. Examples of suitable inorganic bases include sodium carbonate, sodium or potassium hydroxide, sodium hydride, and suitable organic bases include trialkylamines, such as trimethylamine and triethylamine, pyridines or other amine bases such as 1,4-diazobicyclo[2.2.2]octane and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene. Preferred bases include triethylamine and pyridine. Suitable solvents for this reaction are selected to be compatible with the reagents and include ethers such as tetrahydrofuran and 1,2-dimethoxyethane and halogenated solvents such as dichloromethane and chloroform. Certain bases, such as pyridine and triethylamine, may be employed successfully as both base and solvent. For cases where the acylating agent is a carboxylic acid, acylation is preferably effected in the presence of a coupling agent such as 2-chloro-1-methylpyridinium iodide, *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide, 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide and *N,N'*-carbodiimidazole, and optionally a base such as triethylamine or pyridine in a suitable solvent such as tetrahydrofuran, dichloromethane or acetonitrile. Suitable procedures are described, for example, by W. Zhang and G. Pugh, Tetrahedron Lett., (1999), 40 (43), 7595 and T. Isobe and T. Ishikawa, J. Org. Chem., (1999), 64 (19), 6984.

Phosphorylation of cyclic 1,3-diones may be effected using a phosphoryl halide or thiophosphoryl halide and a base by procedures analogous to those described by L. Hodakowski, US4409153.

Sulfonylation of a compound of formula (A) may be achieved using an alkyl or aryl sulfonyl halide, preferably in the presence of at least one equivalent of base, for example by the procedure of C. Kowalski and K. Fields, J. Org. Chem., (1981), 46, 197.

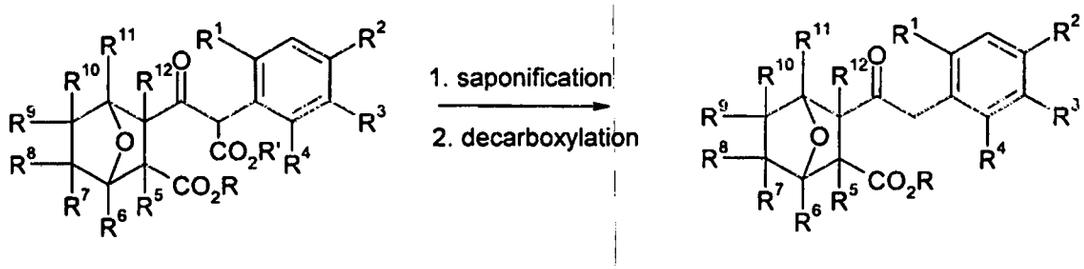
A compound of formula (A) may be prepared by the cyclisation of a compound of formula (B), wherein R is hydrogen or an alkyl group, preferably in the presence of an acid or base, and optionally in the presence of a suitable solvent, by analogous methods to those described by T. Wheeler, US4209532. The compounds of formula (B) have been particularly designed as intermediates in the synthesis of the compounds of the formula (I). A compound of formula (B) wherein R is hydrogen may be cyclised under acidic conditions, preferably in the presence of a strong acid such as sulfuric acid, polyphosphoric acid or Eaton's reagent, optionally in the presence of a suitable solvent such as acetic acid, toluene or dichloromethane.



formula (B) formula (A)

A compound of formula (B) wherein R is alkyl (preferably methyl or ethyl), may be cyclised under acidic or basic conditions, preferably in the presence of at least one equivalent of a strong base such as potassium *tert*-butoxide, lithium diisopropylamide or sodium hydride and in a solvent such as tetrahydrofuran, dimethylsulfoxide or *N,N*-dimethylformamide.

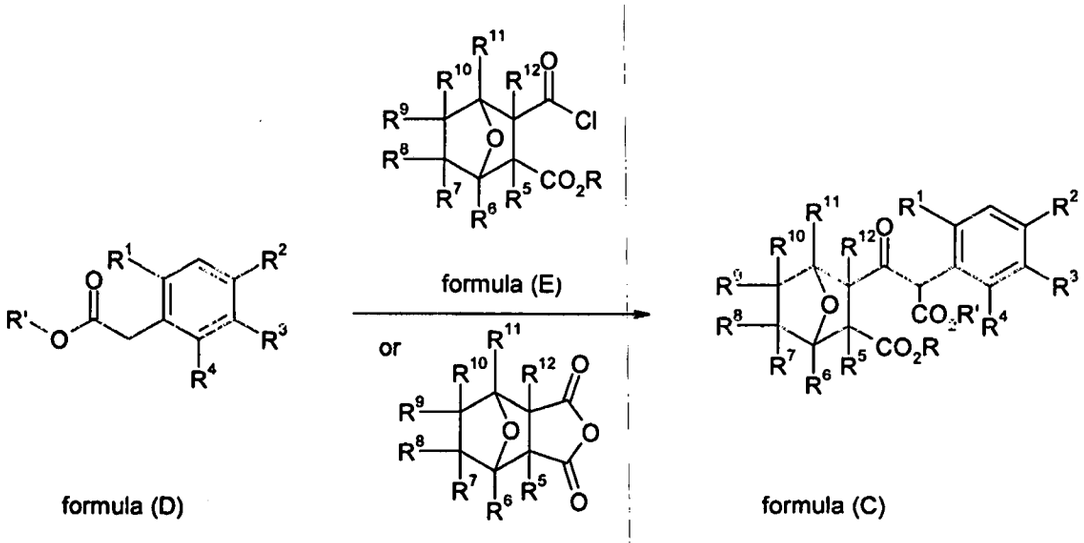
A compound of formula (B), wherein R is H, may be prepared by saponification of a compound of formula (C) wherein R' is alkyl (preferably methyl or ethyl), under standard conditions, followed by acidification of the reaction mixture to effect decarboxylation, by similar processes to those described, for example, by T. Wheeler, US4209532.



formula (C) formula (B)

A compound of formula (B), wherein R is H, may be esterified to a compound of formula (B), wherein R is alkyl, under known conditions, for example by heating with an alkyl alcohol, ROH, in the presence of an acid catalyst.

A compound of formula (C), wherein R is alkyl, may be prepared by treating a compound of formula (D) with a suitable carboxylic acid chloride of formula (E) under basic conditions. Suitable bases include potassium *tert*-butoxide, sodium bis(trimethylsilyl)amide and lithium diisopropylamide and the reaction is preferably conducted in a suitable solvent (such as tetrahydrofuran or toluene) at a temperature of between –80 °C and 30 °C. Alternatively, a compound of formula (C), wherein R is H, may be prepared by treating a compound of formula (D) with a suitable base (such as potassium *tert*-butoxide, sodium bis(trimethylsilyl)amide and lithium diisopropylamide) in a suitable solvent (such as tetrahydrofuran or toluene) at a suitable temperature (between –80 °C and 30 °C) and reacting the resulting anion with a suitable anhydride of formula (F):



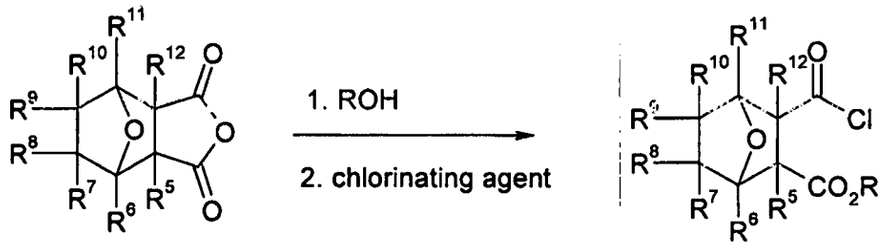
formula (D) formula (C)

formula (F)

in the presence of a base

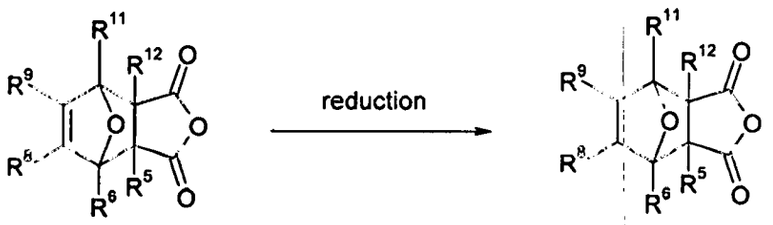
Compounds of formula (D) are known compounds, or may be prepared from known compounds by known methods (see, for example, R. Fischer *et al.*, WO2004/111042; T. Maetzke, S. Wendeborn and A. Stoller, WO2001/017973; F. Lieb *et al.*, WO99/55673; F. Lieb *et al.*, WO99/043649; I. Bell *et al.*, GB 2326639; JP56125338 and JP56135339 (to Nippon Shinyaku Co. Ltd.); Y. Tamura *et al.*, J. Med. Chem., (1981), 24 (8), 1006).

A compound of formula (E) may be prepared from a compound of formula (F) by treatment with an alkyl alcohol, R-OH, in the presence of a base, such as an alkaline metal alkoxide (see, for example, S. Buser and A. Vasella, Helv. Chim. Acta, (2005), 88, 3151, M. Hart *et al.*, Bioorg. Med. Chem. Letters, (2004), 14, 1969), followed by treatment of the resulting acid with a chlorinating reagent such as oxalyl chloride or thionyl chloride under known conditions (see, for example, C. Santelli-Rouvier. Tetrahedron Lett., (1984), 25 (39), 4371; D. Walba and M. Wand, Tetrahedron Lett., (1982), 23 (48), 4995; J. Cason, Org. Synth. Coll. Vol. III, (1955), 169).



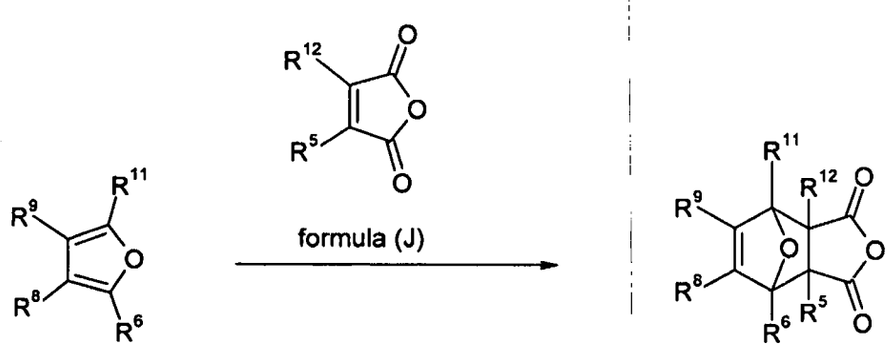
formula (F) formula (E)

A compound of formula (F) wherein R^7 and R^{10} are hydrogen may be prepared by the reduction of a compound of formula (G) under known conditions (see, for example, Y. Baba, N. Hirukawa and M. Sodeoka, Bioorg. Med. Chem. (2005), 13 (17), 5164, M. Hart *et al.*, Bioorg. Med. Chem. Letters, (2004), 14 (18), 1969, Y. Baba, N. Hirukawa, N. Tanohira and M. Sodeoka, J. Am. Chem. Soc., (2003), 125, 9740).



formula (G) formula (F) wherein R^7 and R^{10} = H

A compound of formula (G) may be prepared by reacting a compound of formula (H) with a maleic anhydride of formula (J), optionally in the presence of a Lewis acid catalyst, according to procedures described, for example, by O. Diels and K. Alder, Liebigs Ann. Chem., (1931), 490, 257; K. Potts and E. Walsh, J. Org. Chem., (1984), 49 (21), 4099; J. Jurczak, T. Kozluk, S. Filipek and S. Eugster, Helv. Chim. Acta, (1982), 65, 1021; W. Dauben, C. Kessel and K. Takemura, J. Am. Chem. Soc., (1980), 102, 6893; A. Pelter and B. Singaram, Tetrahedron Lett., (1982), 23, 245; M. Lee and C. Herndon, J. Org. Chem., (1978), 43, 518; B. Fisher and J. Hodge, J. Org. Chem. (1964), 29, 776; G. D'Alelio, C. Williams and C. Wilson, J. Org. Chem., (1960), 25, 1028; Z. Song, M. Ho and H. Wong, J. Org. Chem, (1994), 59 (14), 3917-3926; W. Tochtermann, S. Bruhn and C. Wolff, Tetrahedron Lett., (1994), 35(8), 1165-1168; W. Dauben, J. Lam and Z. Guo, J. Org. Chem., (1996), 61(14), 4816-4819; M. Sodeoka, Y. Baba, S. Kobayashi and N. Hirukawa, Bioorg. Med. Chem. Lett., (1997), 7(14) 1833; M. Avalos, R. Babiano, J. Bravo, P. Cintas, J. Jimenez and J. Palacios, Tetrahedron Lett., (1998), 39(50), 9301; J. Auge, R. Gil, S. Kalsey and N. Lubin-Germain, Synlett, (2000), 6, 877; I. Hemeon, C. Deamicis, H. Jenkins, P. Scammells and R. Singer, Synlett, (2002), 11, 1815; M. Essers, B. Wibbeling and G. Haufe, Tetrahedron Lett., (2001), 42 (32), 5429; P. Vogel *et al.*, Tetrahedron Asymmetry, (1996), 7 (11), 3153; Y. Baba, N. Hirukawa, N. Tanohira and M. Sodeoka, J. Am. Chem. Soc., (2003), 125, 9740; L. Ghosez *et al.*, Tetrahedron Lett., (1988), 29 (36), 4573; H. Kotsuki, S. Kitagawa and H. Nishizawa, J. Org. Chem., (1978), 43 (7), 1471; Y. Li *et al.*, J. Org. Chem., (1997), 62 (23), 7926; M. Drew *et al.*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, (1985), 1277; R. McDonald and C. Reineke, J. Org. Chem, (1967), 32, 1878; R. Fleming and B. Murray, J. Org. Chem., (1979), 44 (13), 2280; M. Goldstein and G. Thayer Jr. J. Am. Chem. Soc., (1965), 87 (9), 1925 and G. Keglevich *et al.*, J. Organomet. Chem., (1999), 579, 182 and references therein.

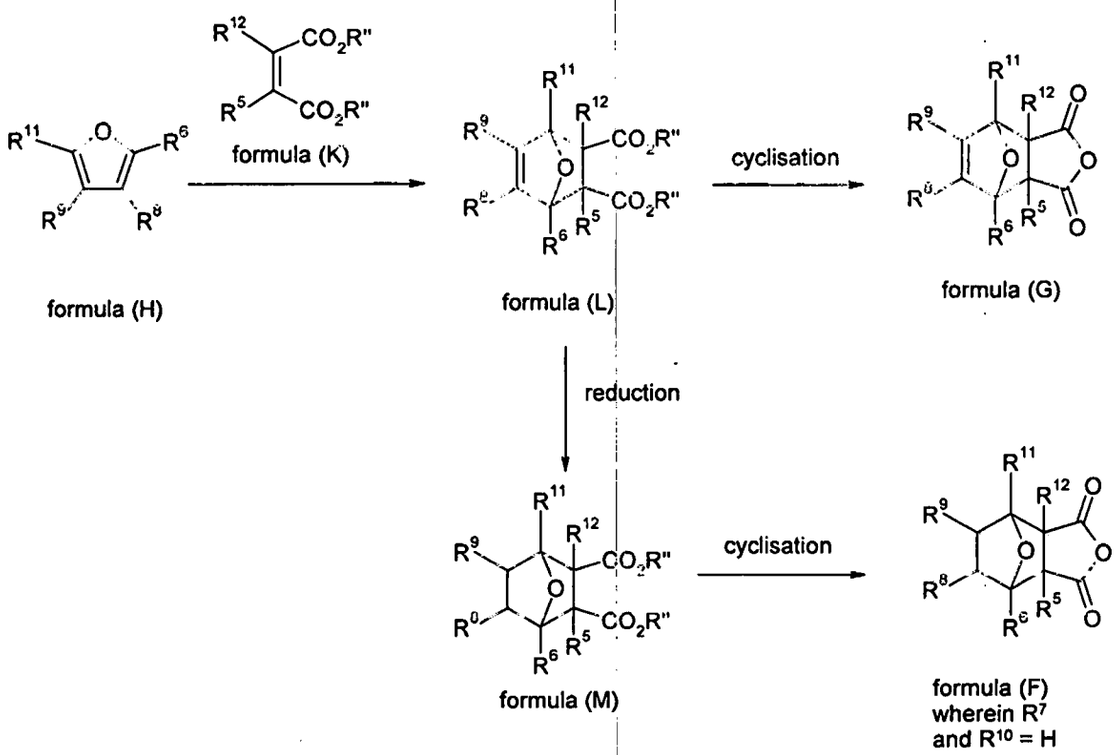


formula (H) formula (G)

Compounds of formula (H) and formula (J) are known compounds, or may be made from known compounds by known methods.

Compounds of formula (G) are alkenes, and as such undergo further reactions typical of alkenes to give additional compounds of formula (F) according to known procedures. Examples of such reactions include, but are not restricted to, halogenation, epoxidation, cyclopropanation, dihydroxylation, hydroarylation, hydrovinylation and hydration of alkenes. Compounds of formula (G) wherein R^8 or R^9 are bromine or iodine are vinyl halides, and undergo known reactions of vinyl halides such as Suzuki-Miyaura, Sonogashira, Stille and related reactions. Compounds of formula (G) wherein R^8 or R^9 are C_1-C_6alkoxy are enol ethers, and these may be hydrolysed to the corresponding ketone using standard procedures to give additional compounds of formula (F). In turn, these products may be transformed into additional compounds of formula (F) by methods described, for example by J. March, Advanced Organic Chemistry, third edition, John Wiley and Sons.

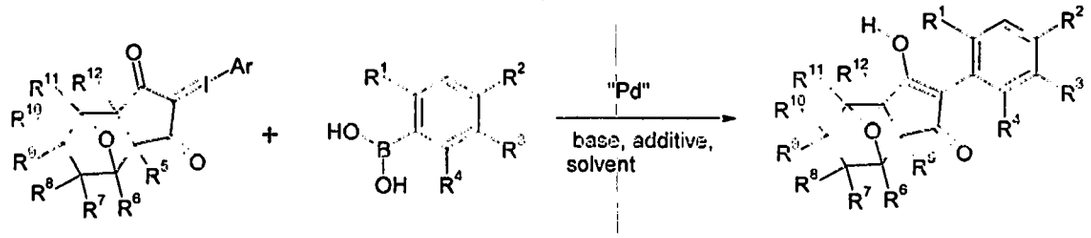
In a further approach, a compound of formula (G) may be prepared by reacting a compound of formula (H) with a compound of formula (K), wherein R'' is hydrogen or an alkyl group, to give a compound of formula (L) and cyclising a compound of formula (L) under known conditions (see, for example, P. Sprague et al., J. Med. Chem., (1985), 28, 1580; A. Guzaev and M. Manoharan, J. Am. Chem. Soc., (2003), 125, 2380, and A. Marchand and R. Allen, J. Org. Chem., (1975), 40 (17), 2551.



A compound of formula (L) may also be reduced to a compound of formula (M), and a compound of formula (M) cyclised to a compound of formula (F) wherein R^7 and R^{10} are hydrogen, under conditions similar to those described previously.

Compounds of formula (K) are known compounds, or may be prepared from known compounds by known methods.

Additional compounds of formula (A) may be prepared by reacting an iodonium ylide of formula (N), wherein Ar is an optionally substituted phenyl group, with an aryl boronic acid of formula (O), in the presence of a suitable palladium catalyst, a base and in a suitable solvent.

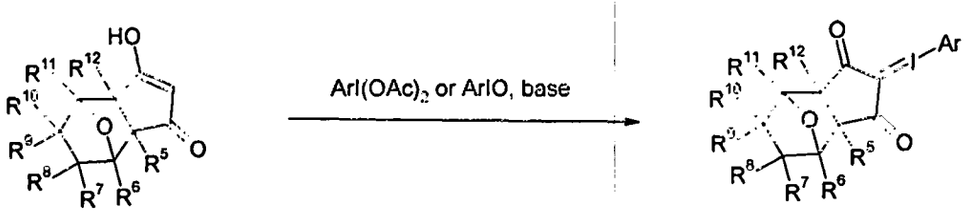


formula (N) formula (O) formula (A)

Suitable palladium catalysts are generally palladium(II) or palladium(0) complexes, for example palladium(II) dihalides, palladium(II) acetate, palladium(II) sulfate, bis(triphenylphosphine)-palladium(II) dichloride, bis(tricyclopentylphosphine)palladium(II) dichloride, bis(tricyclohexyl-phosphine)palladium(II) dichloride, bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) or tetrakis-(triphenylphosphine)palladium(0). The palladium catalyst can also be prepared "*in situ*" from palladium(II) or palladium(0) compounds by complexing with the desired ligands, by, for example, combining the palladium(II) salt to be complexed, for example palladium(II) dichloride ($PdCl_2$) or palladium(II) acetate ($Pd(OAc)_2$), together with the desired ligand, for example triphenyl-phosphine (PPh_3), tricyclopentylphosphine, tricyclohexylphosphine, 2-dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl or 2-dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl and the selected solvent, with a compound of formula (N), the arylboronic acid of formula (O), and a base. Also suitable are bidendate ligands, for example 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene or 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane. By heating the reaction medium, the palladium(II) complex or palladium(0) complex desired for the C-C coupling reaction is thus formed "*in situ*", and then initiates the C-C coupling reaction.

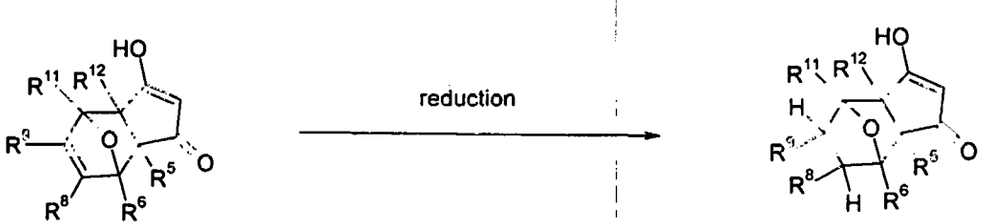
The palladium catalysts are used in an amount of from 0.001 to 50 mol %, preferably in an amount of from 0.1 to 15 mol %, based on the compound of formula (N). The reaction may also be carried out in the presence of other additives, such as tetralkylammonium salts, for example, tetrabutylammonium bromide. Preferably the palladium catalyst is palladium acetate, the base is lithium hydroxide and the solvent is aqueous 1,2-dimethoxyethane.

A compound of formula (N) may be prepared from a compound of formula (P) by treatment with a hypervalent iodine reagent such as a (diacetoxy)iodobenzene or an iodosylbenzene and a base such as aqueous sodium carbonate, lithium hydroxide or sodium hydroxide in a solvent such as water or an aqueous alcohol such as aqueous ethanol according to the procedures of K. Schank and C. Lick, Synthesis, (1983), 392; R. Moriarty *et al*, J. Am. Chem. Soc, (1985), 107, 1375, or of Z. Yang *et al.*, Org. Lett., (2002), 4 (19), 3333.



formula (P) formula (N)

A compound of formula (P) may be prepared from a compound of formula (Q) by known reactions. Examples of such reactions include, but are not restricted to, hydrogenation, halogenation, epoxidation, cyclopropanation, dihydroxylation, hydroarylation, hydrovinylation and hydration of alkenes. In turn, these products may be transformed into additional compounds of formula (P) by methods described, for example by J. March, Advanced Organic Chemistry, third edition, John Wiley and Sons. For example, a compound of formula (P) wherein R^7 and R^{10} are hydrogen may be prepared by reduction of a compound of formula (Q) under known conditions. Preferably the reduction is carried out by hydrogenation in the presence of a suitable catalyst such as a platinum, palladium or nickel catalyst, and in a suitable solvent such as ethyl acetate, methanol, ethanol, tetrahydrofuran or acetic acid.

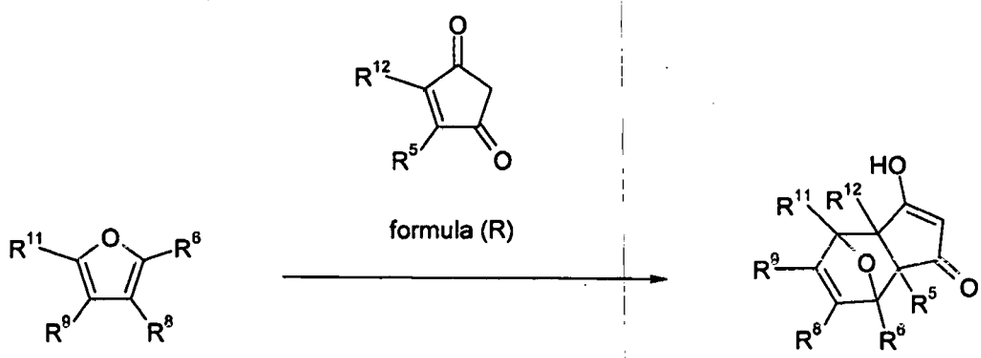


Formula (Q) Formula (P) wherein R^7 and R^{10} = H

Compounds of formula (Q) wherein R^8 or R^9 are bromine or iodine are vinyl halides, and undergo known reactions of vinyl halides such as Suzuki-Miyaura, Sonogashira, Stille and related reactions. Compounds of formula (Q) wherein R^8 or R^9 is C_1-C_6alkoxy are enol ethers, and these may be hydrolysed to the corresponding ketone using standard procedures. In turn, the ketone

may be further transformed, for example by ketalisation, oximation, reduction and the like under known conditions to give additional compounds of formula (P).

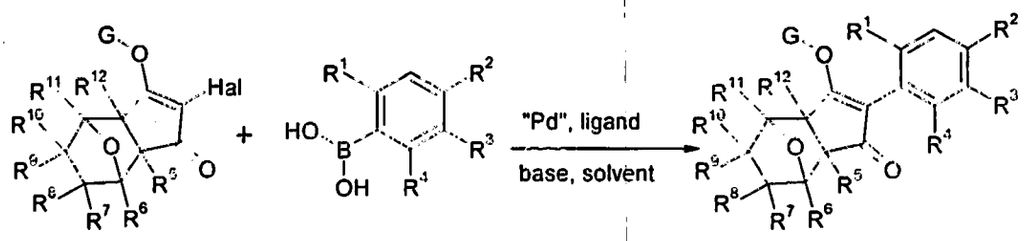
A compound of formula (Q) may be prepared by reacting a compound of formula (H) with a cyclopentenedione of formula (R), optionally in the presence of a Lewis acid catalyst, according to procedures described, for example by B. Zwanenburg *et al.*, Tetrahedron (1989) 45 (22), 7109 and by M. Oda *et al.*, Chem. Lett., (1977), 307.



formula (H) formula (R) formula (Q)

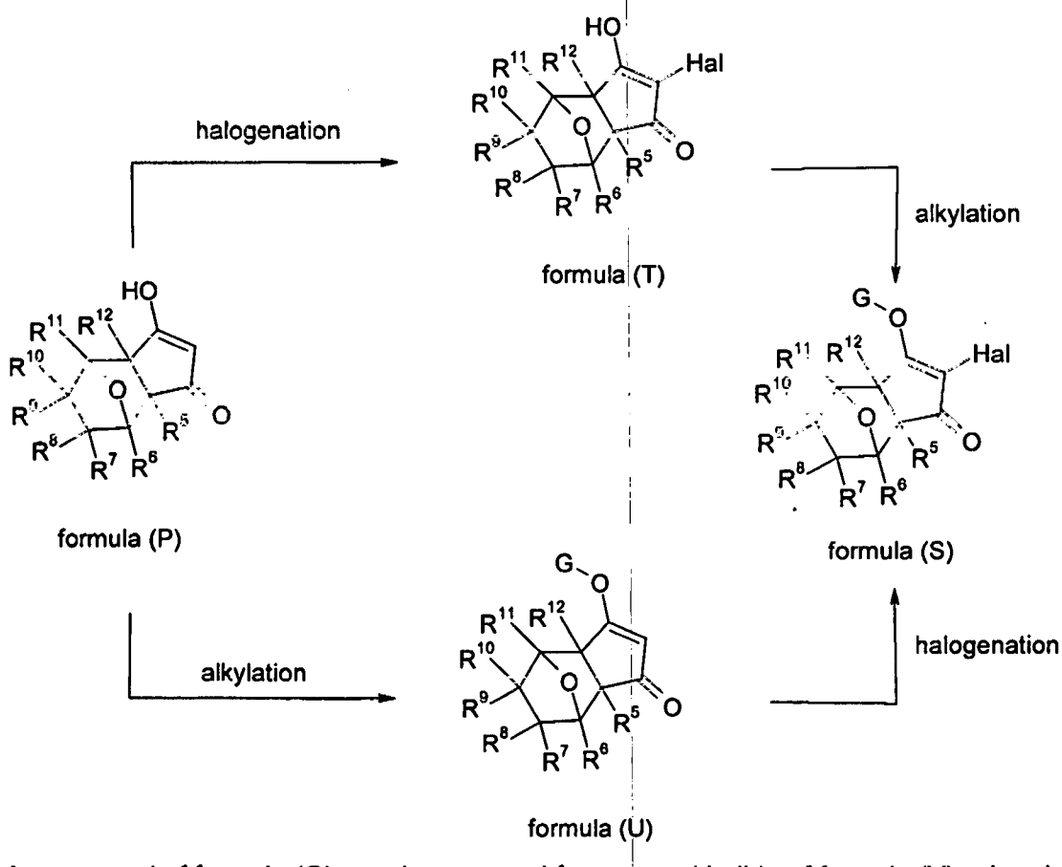
Compounds of formula (R) are known compounds or may be made from known compounds by known methods.

A compound of formula (P) may also be converted into a compound of formula (A) via a compound of formula (S). Thus, a compound of formula (S) may be converted into a compound of formula (A), wherein G is C_{1-4} alkyl, by coupling with an arylboronic acid of formula (O) in the presence of a suitable palladium catalyst and a base and preferably in the presence of a suitable ligand, and in a suitable solvent. Preferably the palladium catalyst is palladium acetate, the base is potassium phosphate, the ligand is 2-dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl and the solvent is toluene. A compound of formula (A), wherein G is H, may be prepared from a compound of formula (A), wherein G is C_{1-4} alkyl, by hydrolysis, preferably in the presence of an acid catalyst such as hydrochloric acid and optionally in the presence of a suitable solvent such as tetrahydrofuran, acetone or 4-methylpentan-2-one.



formula (S) formula (O) formula (A)
wherein G is C_{1-4} alkyl

A compound of formula (S), wherein G is C_{1-4} alkyl, may be prepared by halogenating a compound of formula (P), followed by reaction of the resulting halide of formula (T) with a C_{1-4} alkyl halide or tri-C_{1-4}-alkylorthoformate under known conditions, for example by the procedures of R. Shepherd and A. White (J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1987), 2153) and Y.-L. Lin *et al.* (Bioorg. Med. Chem. 10 (2002) 685). Alternatively, a compound of formula (S) may be prepared by reacting a compound of formula (P) with a C_{1-4} alkyl halide or a tri-C_{1-4}-alkylorthoformate, and halogenating the resulting enone of formula (U) under known conditions.

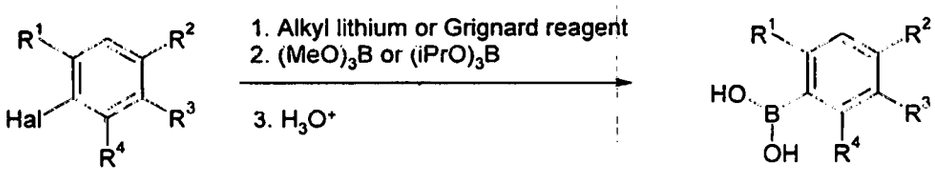


formula (P) formula (T) formula (S)

formula (U)

A compound of formula (O) may be prepared from an aryl halide of formula (V), wherein Hal is bromine or iodine, by known methods (see, for example, W. Thompson and J. Gaudino, J. Org. Chem, (1984), 49, 5237 and R. Hawkins *et al.*, J. Am. Chem. Soc., (1960), 82, 3053). For

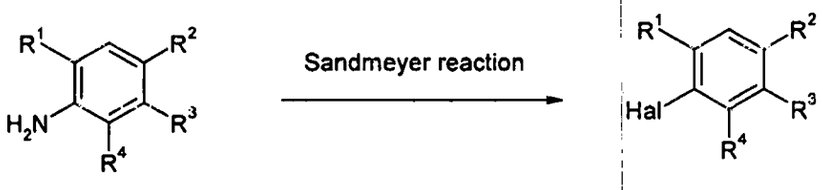
example, an aryl halide of formula (V) may be treated with an alkyl lithium or alkyl magnesium halide in a suitable solvent, preferably diethyl ether or tetrahydrofuran, at a temperature of between –80 °C and 30 °C, and the aryl magnesium or aryl lithium reagent obtained may then be reacted with a trialkylborate (preferably trimethylborate or triisopropylborate) to give an aryl dialkylboronate which may be hydrolysed to provide a boronic acid of formula (O) under acidic conditions.



formula (V) formula (O)

Alternatively a compound of formula (V) may be reacted with bis(pinacolato)diboron or pinacolborane under known conditions (see, for example, N. Miyaura *et al.*, J. Org. Chem., (1995), 60, 7508, and W. Zhu and D. Ma, Org. Lett., (2006), 8 (2), 261), and in turn the resulting products may be hydrolysed under acidic conditions to give a boronic acid of formula (O).

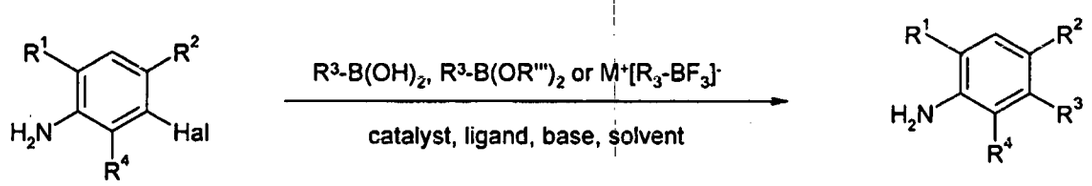
An aryl halide of formula (V) may be prepared from an aniline of formula (W) by known methods, for example the Sandmeyer reaction, *via* the corresponding diazonium salts.



formula (W) formula (V)

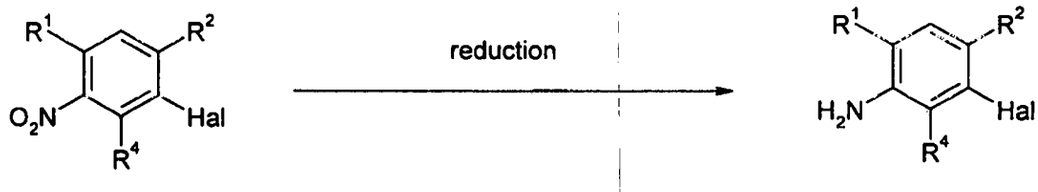
An aniline of formula (W) may be made by the cross-coupling of an aryl halide of formula (X), wherein Hal is chlorine, bromine or iodine or a pseudohalide such as a trifluoromethanesulfonyl moiety, with a suitable coupling partners such as an aryl- or heteroarylboronic acid, R^3-$B(OH)_2$, an aryl- or heteroarylboronate ester, R^3-$B(OR''')_2$, wherein R^3-$B(OR''')_2$ represents a cyclic boronate ester derived from a 1,2- or a 1,3-alkane diol such as pinacol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol and 2-methyl-2,4-pentanediol, or a metal (especially potassium) aryl-, or heteroaryltrifluoroborate salt, $M^+[R^3\text{-}BF_3]^-$ in the presence of a suitable palladium catalyst, a suitable ligand and a suitable base in the presence of a suitable solvent, under Suzuki-Miyaura conditions (see, for example, J.-H. Li, Q.-M. Zhu and Y.-X. Xie, Tetrahedron, (2006), 62, 10888;

K. Anderson and S. Buchwald, Angew. Chem. Int. Ed. (2005), 44, 6173; M. Lysén and K. Köhler, Synthesis, (2006), 4, 692; N. Kudo, M. Perseghini and G. Fu, Angew. Chem. Int. Ed., (2006), 45, 1282; J. Yan, W. Hu and W. Zhou, Synth. Commun. (2006), 36, 2102; R. Arvela and N. Leadbeater, Org. Lett., (2005), 7 (11) 2101; T. Barder and S. Buchwald, Org. Lett., (2004), 6 (16), 2649; F. Bellina, A. Carpita and R. Rossi, Synthesis (2004), 15, 2419 and A. Suzuki, Journal of Organometallic Chemistry, (2002), 653, 83).



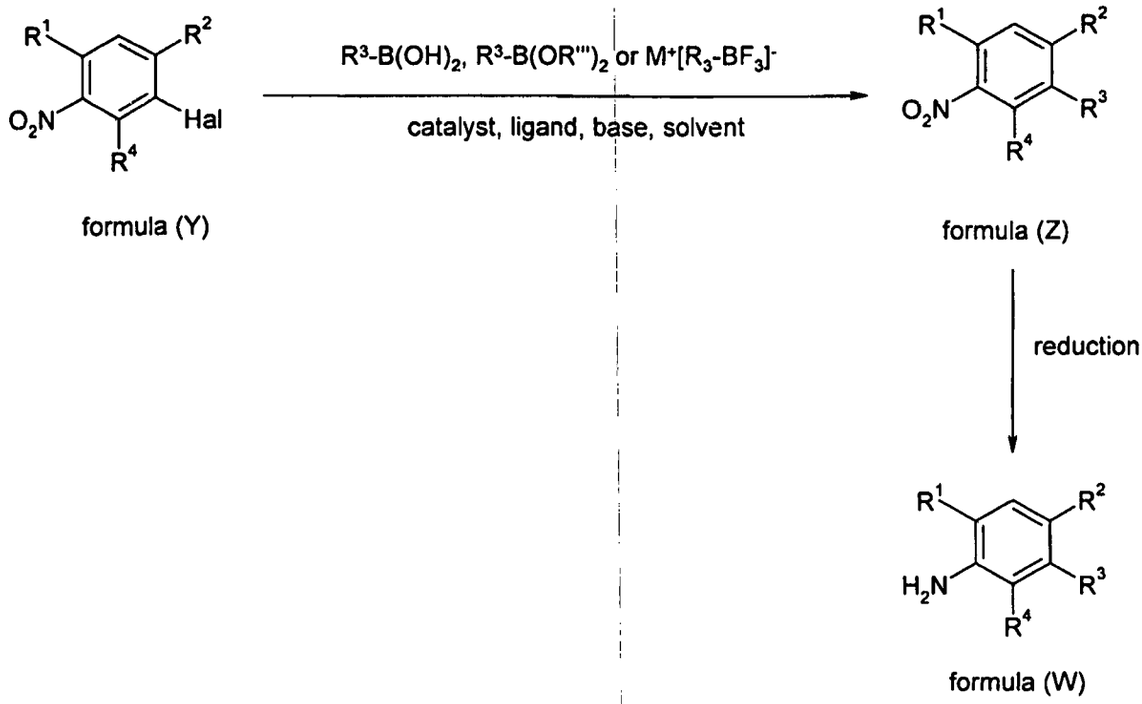
formula (X) formula (W)

A compound of formula (X) may be prepared from a nitrobenzene of formula (Y) by reduction by known methods (for example by treatment with a reducing agent such as iron or zinc in the presence of an acid, or by catalytic hydrogenation).



formula (Y) formula (X)

Alternatively, a compound of formula (Y) may be cross-coupled with a suitable aryl- or heteroaryl boronic acid, ester or salt under Suzuki-Miyaura conditions, and the resulting nitrobenzene of formula (Z) reduced under known conditions to give a compound of formula (W).

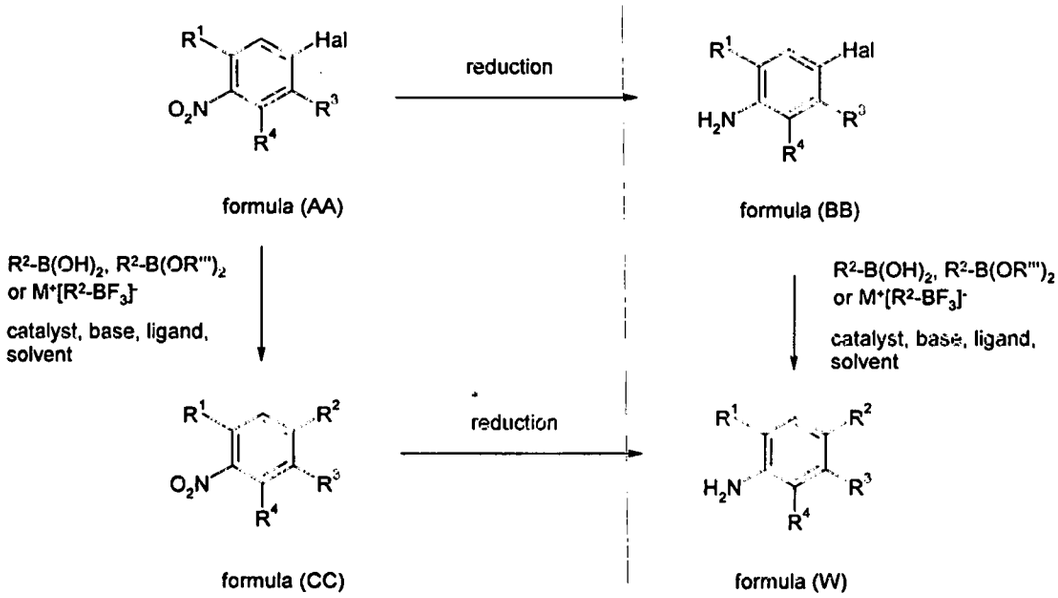


formula (Y)

formula (Z)

formula (W)

By similar methods, a compound of formula (W) may also be prepared from a compound of formula (AA) via a compound of formula (BB) or a compound of formula (CC).



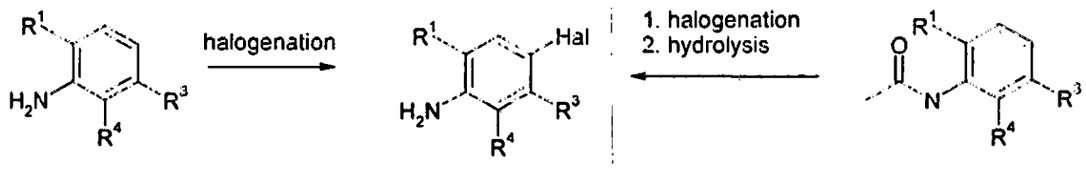
formula (AA)

formula (BB)

formula (CC)

formula (W)

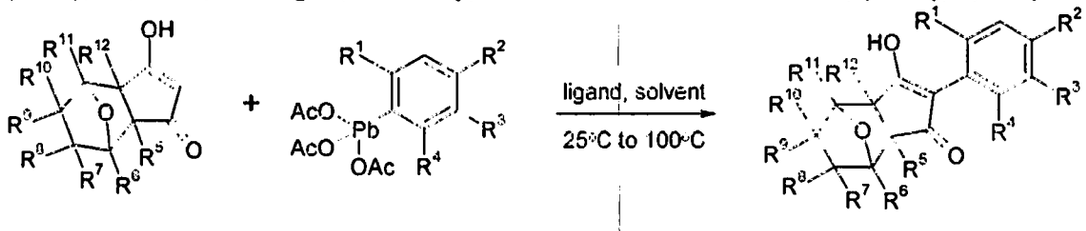
A compound of formula (BB) may be prepared by reduction of a nitrobenzene of formula (AA), or by halogenating an aniline of formula (DD), or by halogenating an anilide such as an acetanilide of formula (EE) and hydrolysing the resulting amide under known conditions.



formula (DD) formula (BB) formula (EE)

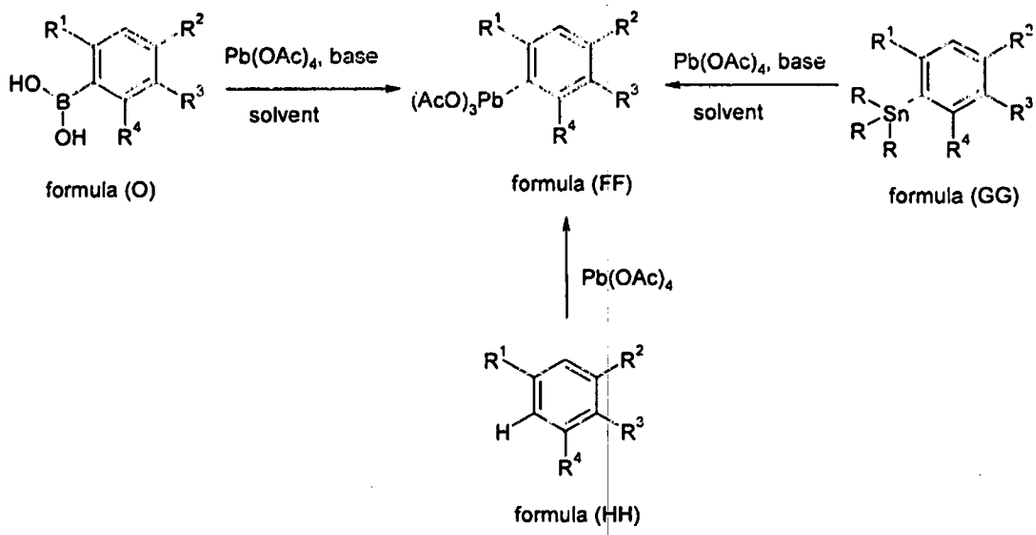
Nitrobenzenes of formula (AA), anilines of formula (DD) and acetanilides of formula (EE) are known compounds or may be prepared by known methods.

In a further approach, a compound of formula (A) may be prepared by reaction of a compound of formula (P) with an aryl lead tricarboxylate, preferably an aryl lead triacetate of formula (FF) in the presence of a suitable ligand (for example *N,N*-dimethylaminopyridine, pyridine, imidazole, bipyridine, and 1,10-phenanthroline, preferably one to ten equivalents of *N,N*-dimethylaminopyridine with respect to compound (P)) in a suitable solvent (for example chloroform, dichloromethane and toluene, preferably chloroform and optionally in the presence of a co-solvent such as toluene) at 25°C to 100°C (preferably 60-90°C) and optionally in the presence of a suitable catalyst such as a mercury (II) salt such as mercury (II) acetate. Similar reactions are described in the literature (for example see, J. Pinhey, B. Rowe, Aust. J. Chem., (1979), 32, 1561; J. Morgan, J. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1; (1990), 3, 715).



Formula (P) Formula (FF) Formula (A)

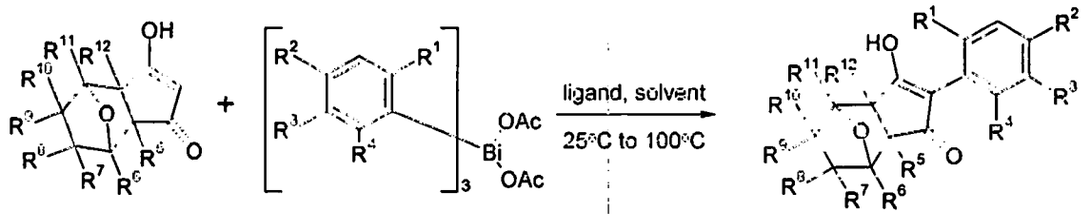
The organolead reagent of formula (FF) may be prepared from a boronic acid of formula (O) a stannane of formula (GG), or by direct plumbation of a compound of formula (HH) with lead tetraacetate according to known procedures.



formula (O) formula (FF) formula (GG)

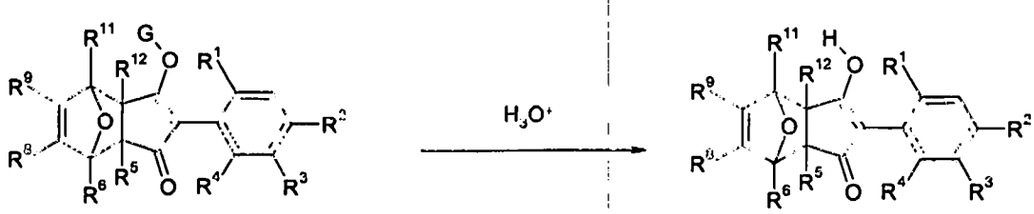
formula (HH)

In another approach, a compound of formula (A) may be prepared by reacting a compound of formula (P) with a suitable triarylbismuth (V) reagent (such as a triarylbismuth diacetate of formula (JJ) or a triarylbismuth dichloride) under conditions described, for example, by J-P Finet and A. Yu. Fedorov, J. Organometallic Chemistry, (2006), 691, 2386; A. Yu. Fedorov *et al.*, Russ. Chem. Bull. Int. Ed., (2005), 54 (11), 2602, and by P. K. Koech and M. J. Krische, J. Am. Chem. Soc., (2004), 126 (17), 5350 and references therein.



Formula (P) Formula (JJ) Formula (A)

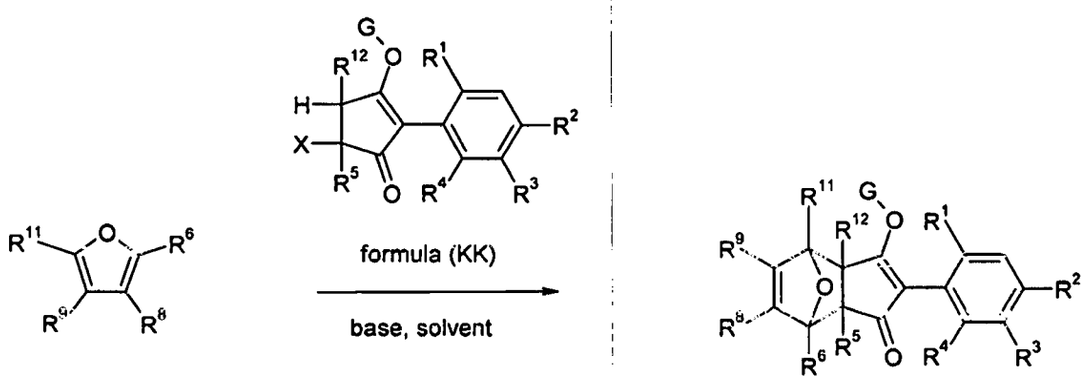
In a further approach, additional compounds of formula (I), wherein R^7 and R^{10} form a bond, may be prepared by hydrolysing compounds of formula (I), wherein G is C_1-C_6 alkyl and R^7 and R^{10} form a bond, under aqueous acidic conditions.



formula (I) wherein G is C_1-C_6alkyl and R^7 and R^{10} form a bond

formula (I) wherein R^7 and R^{10} form a bond

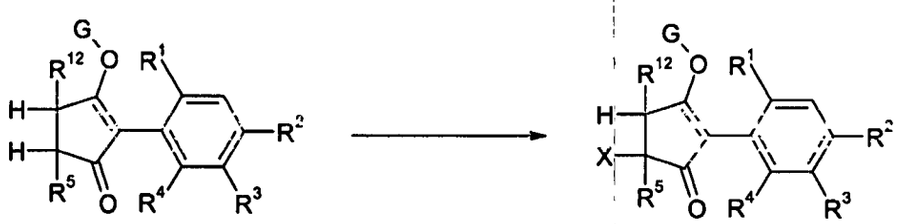
A compound of formula (I), wherein G is C_1-C_6alkyl and R^7 and R^{10} form a bond, may be prepared by reacting a compound of formula (KK), wherein G is C_1-C_6alkyl, X is halogen or other suitable leaving group (such as an alkyl or arylsulfonate, or an arylselenoxide), with a compound of formula (H), optionally in a suitable solvent such as chloroform or toluene, and optionally in the presence of a suitable base such as 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene at a suitable temperature (preferably between -80 °C and 30 °C).



formula (H)

formula (I) wherein G is C_1-C_6alkyl and R^7 and R^{10} form a bond

A compound of formula (KK), wherein G is C_1-C_6alkyl and X is halogen may be prepared from a compound of formula (LL), wherein G is C_1-C_6alkyl, under known conditions.



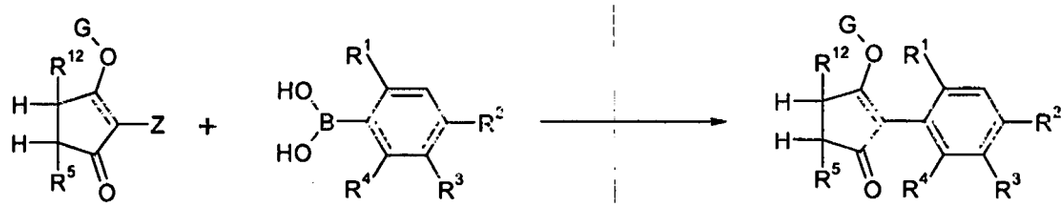
formula (LL) formula (KK)

For example, a compound of formula (KK) wherein X is chlorine may be prepared by reacting a compound of formula (LL) with copper(II) chloride and lithium chloride according to the procedure of E. Kosower *et al.*, J. Org. Chem., (1963), 28, 630.

Compounds of formula (LL) are known compounds or may be made from known compounds by known methods (see, for example, Y. Song, B. Kim and J-N Heo, Tetrahedron Lett., (2005), 46, 5977). Alternatively, a compound of formula (LL) wherein G is C_1-C_6alkyl may be prepared by alkylation of a compound of formula (LL), wherein G is hydrogen under known conditions. Compounds of formula (LL), wherein G is hydrogen, are known, or may be prepared from known

compounds by known methods (see, for example, T. Wheeler, US4338122; T. Wheeler, US4283348; J. Kuethe *et al.*, J. Org. Chem., (2002), 67, 5993; S. Buchwald *et al.*, J. Am. Chem. Soc., (2003), 125, 11818).

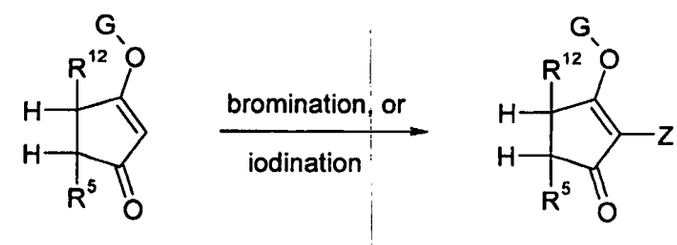
Alternatively, a compound of formula (LL), wherein G is C_{1-6}alkyl, may be prepared by reacting a compound of formula (MM), wherein G is C_{1-6}alkyl and Z is bromine or iodine with an arylboronic acid of formula (O) in the presence of a suitable metal catalyst, a suitable base, and optionally a suitable ligand, in a suitable solvent.



formula (MM) formula (O) formula (LL)

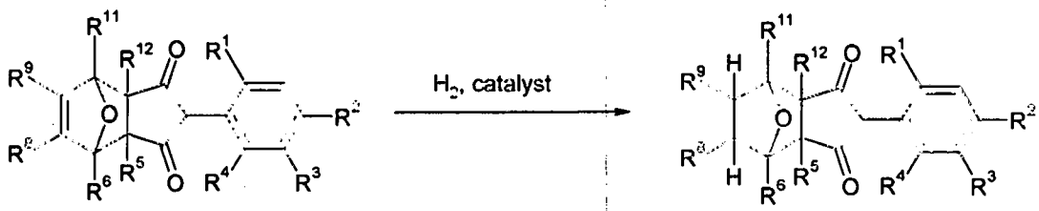
Suitable solvents include toluene and *n*-butanol, suitable bases include inorganic bases such as potassium phosphate, a suitable metal catalyst is palladium, for example in the form of palladium(II) acetate, and suitable ligands include substituted phosphines, for example 2-dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl.

Compounds of formula (MM) are known compounds, or may be prepared by methods known in the literature. For example a compound of formula (MM) wherein G is C_{1-6}alkyl and Z is a bromine atom may be prepared by reacting a compound of formula (NN), wherein G is C_{1-6}alkyl, with a suitable brominating agent, such as *N*-bromosuccinimide, in a suitable solvent, such as 1,2-dichloroethane, as described by R. Shepherd and A. White (J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1987), 10, 2153).



formula (NN) formula (MM)

Compounds of formula (A) wherein R^7 and R^{10} form a bond are alkenes and as such undergo further reactions typical of alkenes to give additional compounds of formula (A) according to known procedures. Examples of such reactions include, but are not restricted to, halogenation, epoxidation, cyclopropanation, dihydroxylation, hydroarylation, hydrovinylation and hydration of alkenes. In turn, these products may be transformed into additional compounds of formula (A) by methods described, for example by J. March, Advanced Organic Chemistry, third edition, John Wiley and Sons. For example, a compound of formula (A) wherein R^7 and R^{10} are both hydrogen may be prepared by reduction of a compound of formula (A) wherein R^7 and R^{10} form a bond. Preferably the reduction is carried out by hydrogenation in the presence of a suitable catalyst such as a platinum, palladium or nickel catalyst, and in a suitable solvent such as ethyl acetate, methanol, ethanol, tetrahydrofuran or acetic acid.

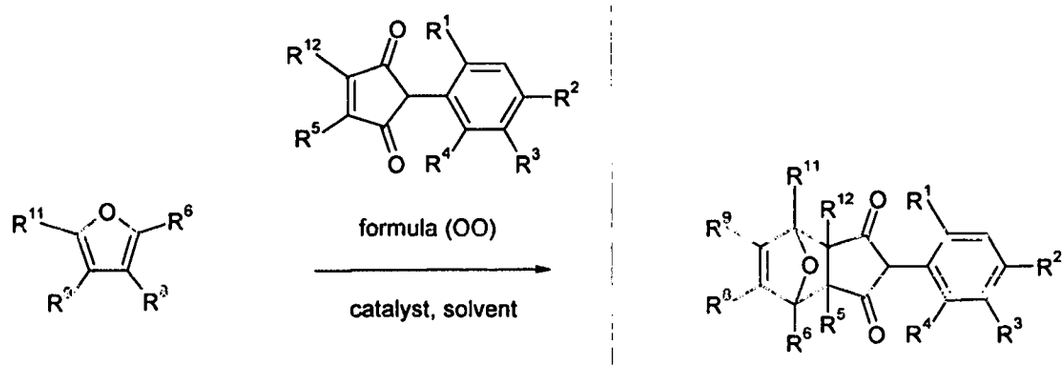


formula (A) wherein R^7 and R^{10} form a bond

formula (A) wherein R^7 and R^{10} are both H

Compounds of formula (A) wherein R^8 or R^9 are bromine or iodine are vinyl halides, and undergo known reactions of vinyl halides such as Suzuki-Miyaura, Sonogashira, Stille and related reactions. Compounds of formula (A) wherein R^7 and R^{10} form a bond and R^8 or R^9 is C_1-C_6alkoxy are enol ethers, and these may be hydrolysed to the corresponding ketone using standard procedures. In turn, the ketone may be further transformed, for example by ketalisation, oximation, reduction and the like under known conditions to give additional compounds of formula (A).

In a further approach, a compound of formula (A) wherein R^7 and R^{10} form a bond, may be prepared by the reaction of a compound of formula (OO), with a compound of formula (H), optionally in the presence of a suitable solvent and a suitable catalyst.

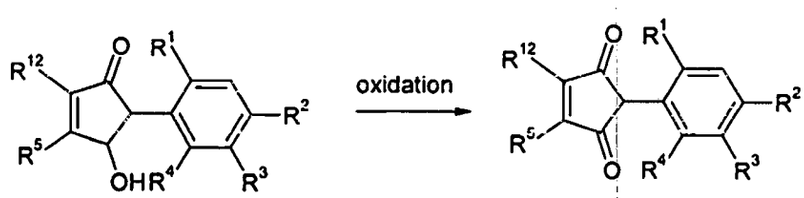


formula (H)

formula (A) wherein
R^7 and R^{10} form a bond

Preferably the catalyst is a Lewis acid catalyst such as aluminium chloride, bismuth (III) chloride, bismuth (III) trifluoromethanesulfonate, boron trifluoride, cerium (III) chloride, copper (I) trifluoromethanesulfonate, diethylaluminium chloride, hafnium (IV) chloride, iron (III) chloride, lithium perchlorate, lithium trifluoromethanesulfonate, magnesium bromide, magnesium iodide, scandium (III) trifluoromethanesulfonate, tin (IV) chloride, titanium (IV) chloride, titanium (IV) isopropoxide, trimethyl aluminium, *N*-trimethylsilyl-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate, ytterbium (III) trifluoromethanesulfonate, zinc iodide and zirconium (IV) chloride. Magnesium iodide is particularly preferred. Suitable solvents include dichloromethane and chloroform; dichloromethane is particularly preferred.

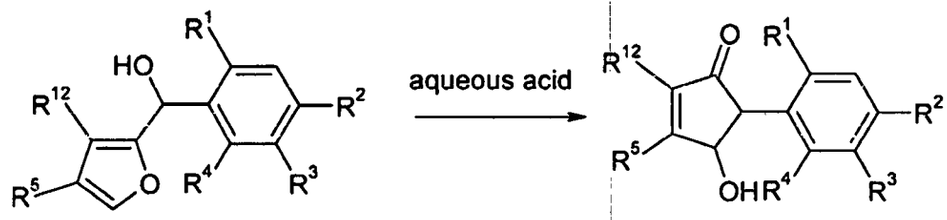
A compound of formula (OO), may be prepared by oxidising a compound of formula (PP) in a suitable solvent such as toluene, acetone, chloroform, dichloromethane or 1,4-dioxane. A wide range of oxidants are suitable for effecting this transformation, including inorganic oxidants such as chromium trioxide, pyridinium dichromate, manganese dioxide and aluminium alkoxides such as aluminium isopropoxide, as well as organic oxidants such as 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone and hypervalent iodine oxidants such as 1,1,1,-tris(acetyloxy)-1,1-dihydro-1,2-benziodoxol-3-(1H)-one (Dess-Martin periodinane). Suitable procedures for effecting this oxidation are described, for example, by K. Saito and H. Yamchika, US4371711, and by G. Piancatelli *et al.*, Tetrahedron (1978), 34 (18), 2775.



formula (PP) formula (OO)

The compounds of formula (OO) are novel and have been specifically designed as intermediates for the synthesis of the compounds of formula (I).

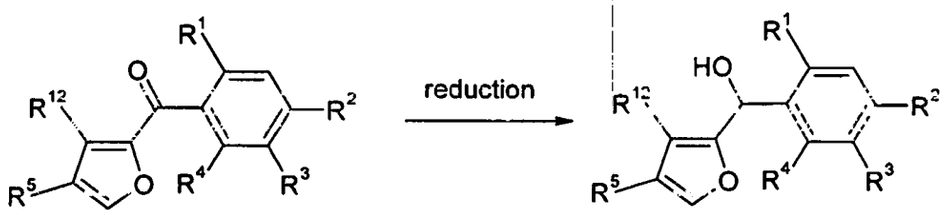
A compound of formula (PP) may be prepared from a compound of formula (QQ) by treatment with a suitable acid catalyst in the presence of water and optionally in the presence of a suitable co-solvent.



formula (QQ) formula (PP)

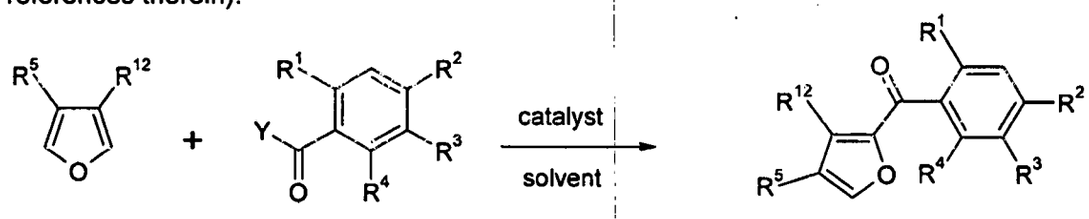
For example, a compound of formula (QQ) may be converted to a compound of formula (PP) in the presence of an aqueous solution of an acid such as formic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, phosphoric acid, polyphosphoric acid and pyrophosphoric acid, optionally in the presence of a co-solvent such as acetone, butanone, dioxane or tetrahydrofuran by methods similar to those described, for example, by K. Saito and H. Yamchika, US4371711. Preferably the acid is polyphosphoric acid or phosphoric acid. Alternatively a compound of formula (PP) may be prepared from a compound of formula (QQ) by rearrangement in the presence of a Lewis acid catalyst such as zinc chloride in a suitable solvent such as water, optionally in the presence of a suitable co-solvent such as optionally in the presence of a co-solvent such as acetone, butanone, dioxane or tetrahydrofuran by procedures similar to that described by G. Piancatelli *et al.*, Tetrahedron, (1978), 34 (18), 2775.

A compound of formula (QQ) may be prepared by the reduction of a compound of formula (RR) by known conditions (see, for example R. Silvestri *et al.*, J. Med. Chem., (2005), 48, 4378).



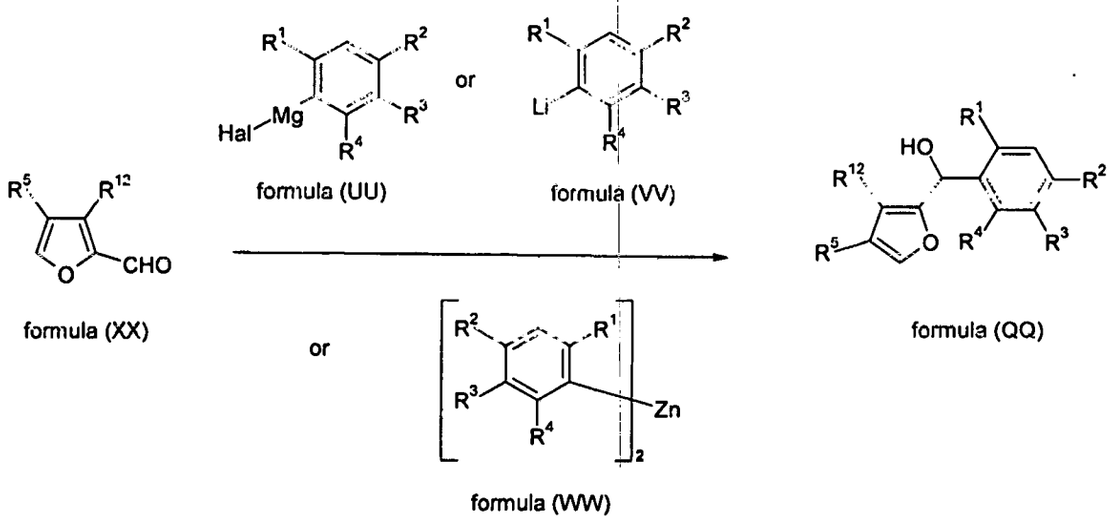
formula (RR) formula (QQ)

Compounds of formula (RR) may be made by acylating a furan of formula (SS) with a suitable carboxylic acid or acid chloride of formula (TT) (wherein Y is OH, or chlorine) or a similar reagent (such as a carboxylic acid anhydride, or a suitable thioester), optionally in the presence of a suitable catalyst (such as a Lewis acid catalyst such as aluminium chloride, aluminium dodecatungstophosphate, bismuth (III) trifluoromethanesulfonate, indium (III) trifluoromethanesulfonate or scandium (III) trifluoromethanesulfonate), and optionally in a suitable solvent (such as dichloromethane, chloroform, acetonitrile, nitromethane and hexane), under known conditions (see, for example, H. Firouzabadi, N. Iranpoor and F Nowrouzi, Tetrahedron, (2004), 60,10843, R. Silvestri *et al.*, J. Med. Chem., (2005), 48 (13), 4378 and references therein).



formula (SS) formula (TT) formula (RR)

Alternatively a compound of formula (QQ) may be prepared by the addition of a suitable organometallic reagent such as an arylmagnesium halide of formula (UU) wherein Hal is a halide such as chloride, bromide or iodide, or an aryllithium reagent of formula (VV) or diarylzinc reagent of formula (WW) to a furan-2-carboxaldehyde of formula (XX) in a suitable solvent such as diethyl ether or tetrahydrofuran according to known procedures (see, for example G. Panda *et al.*, Tetrahedron Lett., (2005), 46, 3097).

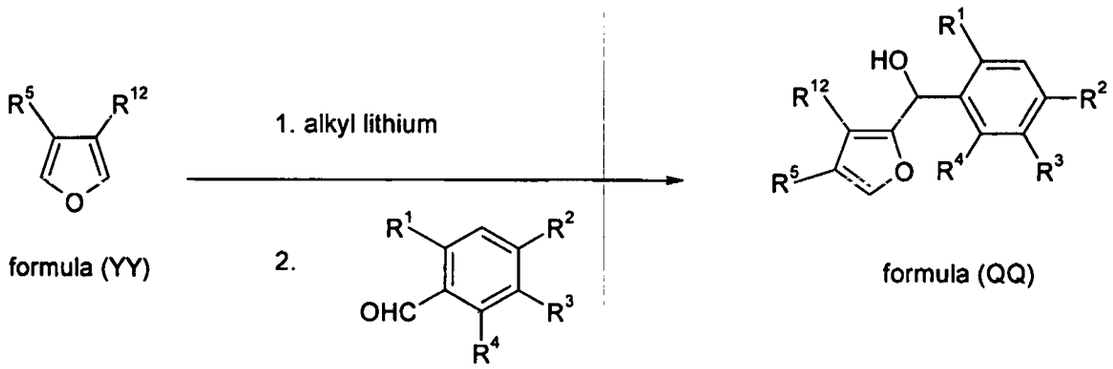


formula (UU) formula (VV)

formula (XX) formula (QQ)

formula (WW)

Additional compounds of formula (QQ) may be prepared from compounds of formula (YY) by reaction with an alkyl lithium reagent, such as *n*-butyllithium, optionally in the presence of an additive such as tetramethylethylenediamine, and in a suitable solvent such as diethyl ether or tetrahydrofuran, followed by reaction with a benzaldehyde of formula (ZZ) as described, for example by I. Gupta and M. Ravikanth, J. Org. Chem., (2004), 69, 6796; A. Echavarren *et al.*, J. Am. Chem. Soc., (2003), 125 (19), 5757 and by T. Chandrashekar *et al.*, J. Org. Chem., (2002), 67, 6309.



formula (YY)

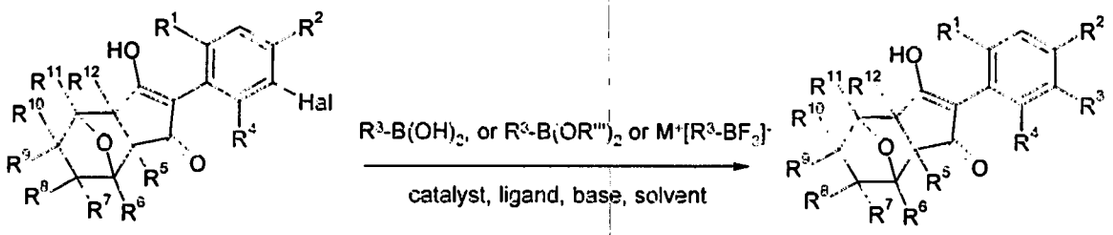
formula (ZZ)

formula (QQ)

Compounds of formula (YY) and formula (ZZ) are known, or may be made by known methods form known compounds. Compounds of formula (ZZ) may be prepared from compounds of formula (V) by known methods. For example, a compound of formula (V) may be treated with an alkyl lithium or alkyl magnesium halide, or with lithium or magnesium, in a suitable solvent, preferably diethyl ether or tetrahydrofuran, at a temperature of between –80 °C and 30 °C, and the resulting aryl magnesium or aryl lithium species may be reacted with a suitable formylating reagent such as *N*,*N*-dimethylformamide, *N*-formylmorpholine, *N*-formylpiperidine, or a trialkyl orthoformate such as triethyl orthoformate according to known procedures (see, for example J. Einhorn and J. Luche, Tetrahedron Lett., (1986); 27 (16) 1793; G. Olah, L. Ohannesian and M. Arvanaghi, J. Org. Chem., (1984), 49 (20), 3856; D. Nelson and E. Uschak, J. Org. Chem., (1977), 42 (20), 3308; C. Dornfeld and G. Colman, Org. Synth. Coll. Vol. 3, (1955), 701; L. Smith and M. Bayliss, J. Org. Chem., (1941), 6, 437). Alternatively, a compound of formula (ZZ) may be prepared by reaction of a compound of formula (V) with carbon monoxide and a suitable hydrogen donor (such as poly(methylhydro-siloxane), hydrogen, formic acid or sodium formate) in the presence of a suitable catalyst (especially a palladium catalyst such as tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0), bis(triphenylphosphine)palladium(II) dibromide, bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride and palladium(II) acetate), according to known methods (see, for example, M-Z. Cai, H. Zhao, J. Zhou and C-S. Song., Synth. Commun., (2002), 32 (6), 923; T. Okano, N. Harada and J. Kiji, Bull. Chem. Soc. Jpn., (1994), 67 (8), 2329;

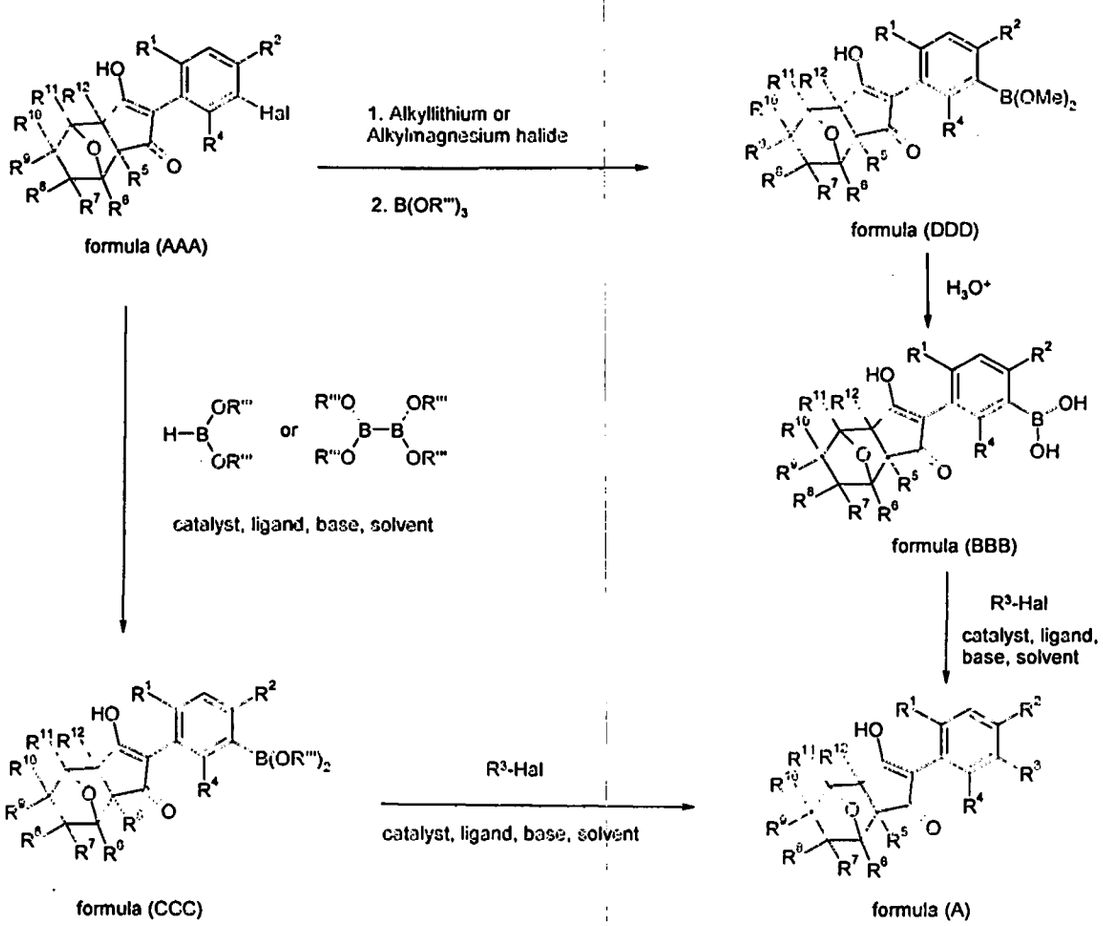
I. Pri-Bar and O. Buchman, J. Org. Chem., (1984), 49 (21), 4009; A. Schoenberg and R. Heck., J. Am. Chem. Soc., (1974), 96 (25), 7761).

In a further approach, a compound of formula (A) may be prepared by cross-coupling an aryl halide of formula (AAA), wherein Hal is chlorine, bromine or iodine, or a pseudohalide such as a trifluoromethanesulfonyl moiety, with a suitable coupling partner such as an aryl- or heteroarylboronic acid, R^3-$B(OH)_2$, or a suitable ester, R^3-$B(OR''')_2$, thereof, or a metal (especially potassium) aryl-, or heteroaryltrifluoroborate salt, $M^+[R^3\text{-}BF_3]^-$ in the presence of a suitable palladium catalyst, a suitable ligand and a suitable base in the presence of a suitable solvent, under Suzuki-Miyaura conditions.

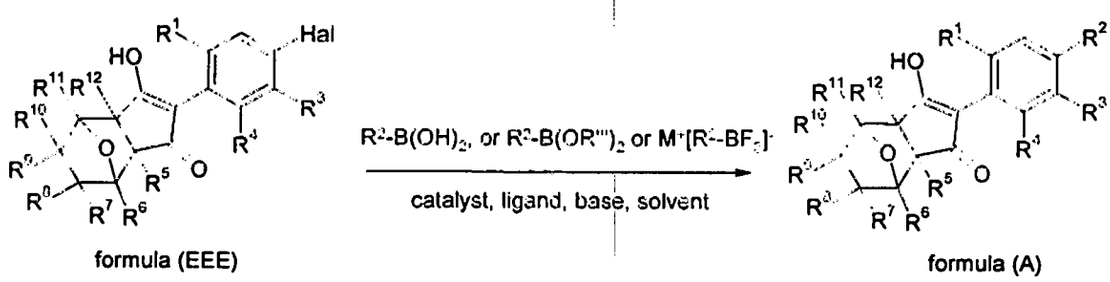


formula (AAA) formula (A)

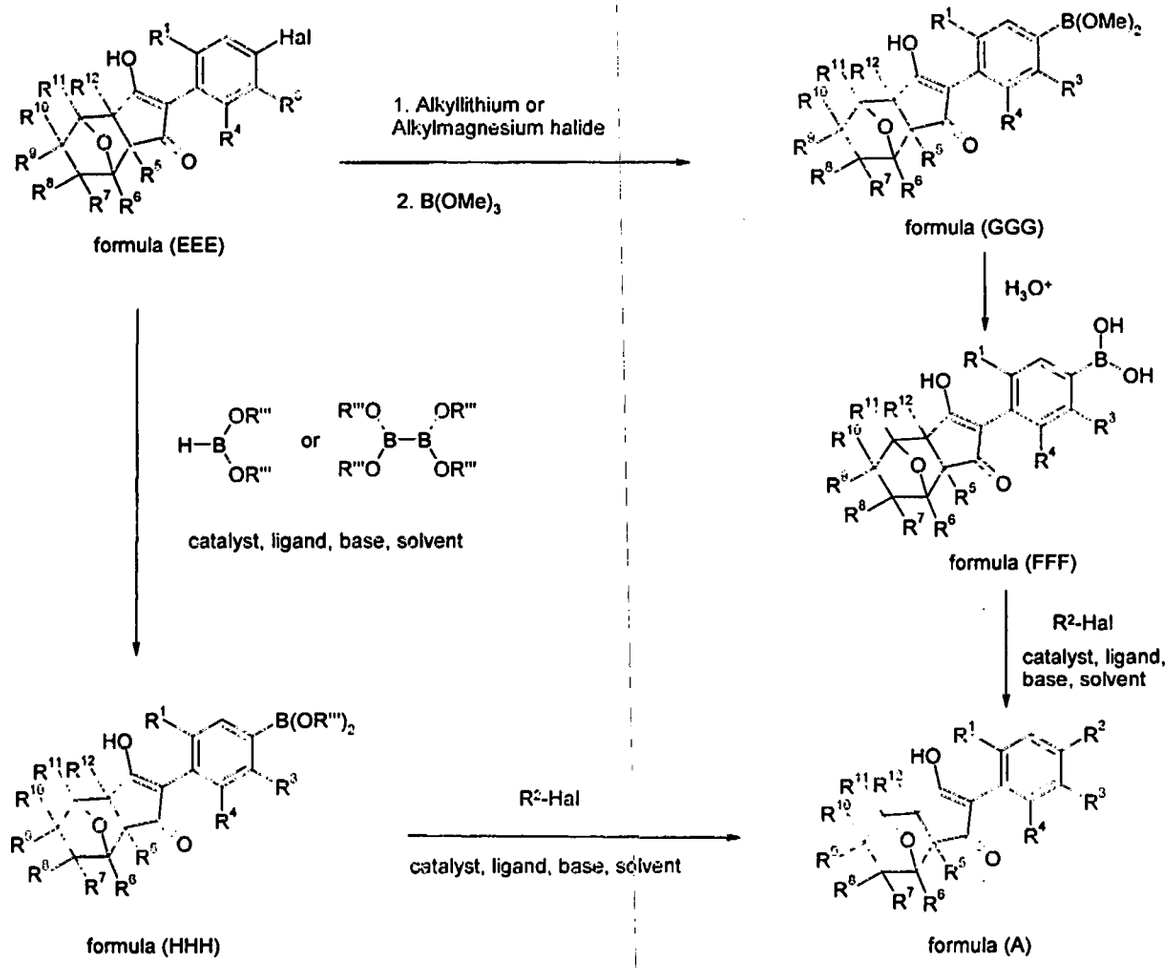
Alternatively, a compound of formula (AAA) may be converted into a compound of formula (A), by first converting it into an arylboronic acid, of formula (BBB), or a suitable salt thereof, or into a boronate ester of formula (CCC), followed by cross-coupling with an aryl- or heteroaryl halide, R^3-Hal (wherein Hal is chlorine, bromine or iodine or a pseudohalide such as a trifluoromethanesulfonyl moiety) under Suzuki-Miyaura conditions. The conversion of a compound of formula (AAA) to a compound of formula (BBB) may be effected by treatment with at least two equivalents of a suitable metallating agent such as an alkyl lithium or an alkyl magnesium halide in a solvent such as tetrahydrofuran or diethyl ether, or by treatment with at least one equivalent of a suitable base (such as sodium hydride) followed by treatment of the resulting anion with at least one equivalent of a suitable metallating agent in a suitable solvent such as tetrahydrofuran or diethyl ether, and reacting the resulting organometallic species with trimethyl borate, to give an arylboronate of formula (DDD). An aryl boronate of formula (DDD) may be hydrolysed under acidic conditions to give an arylboronic acid of formula (BBB) for coupling under Suzuki-Miyaura conditions to give a compound of formula (A).



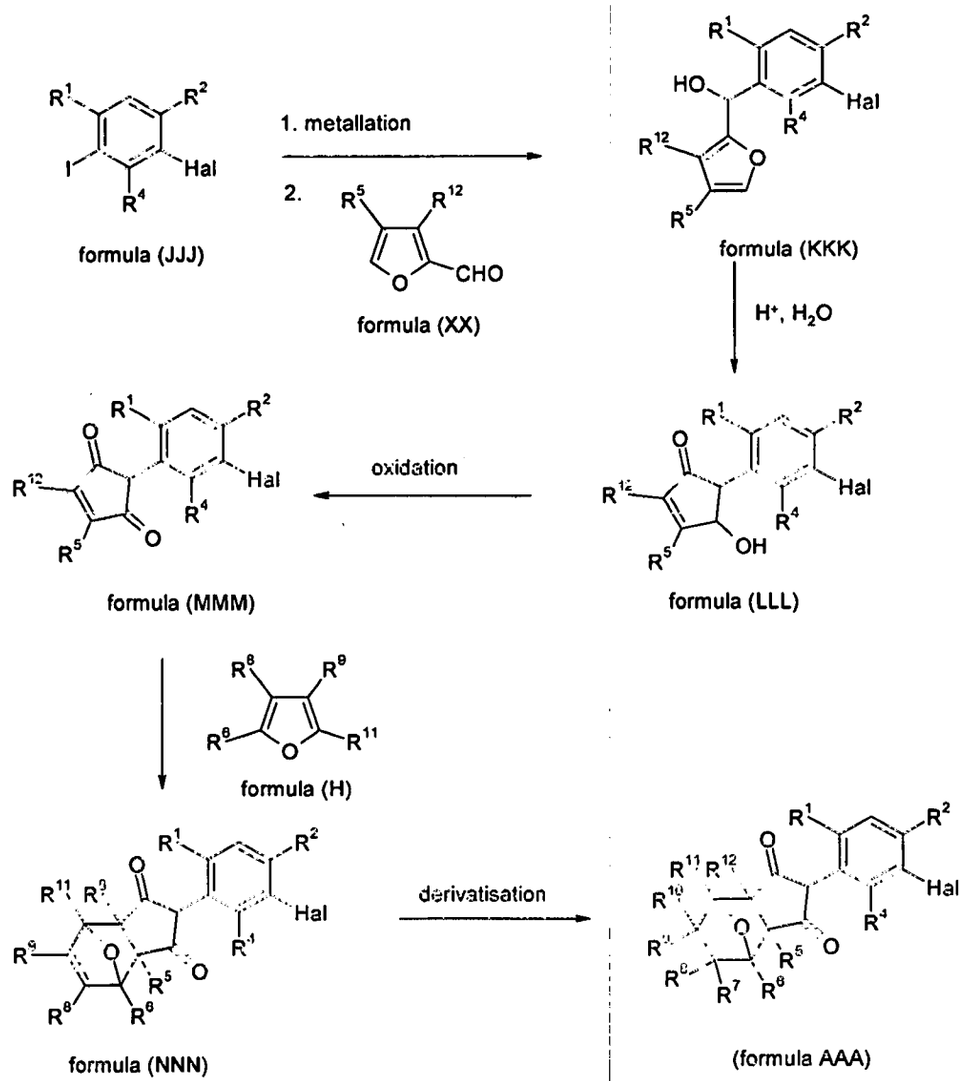
Similarly, further compounds of formula (A) may be prepared by cross-coupling an aryl halide of formula (EEE), wherein Hal is chlorine, bromine or iodine, or a pseudohalide such as a trifluoromethanesulfonyl moiety, with a suitable coupling partner such as an aryl- or heteroarylboronic acid, R^2-$B(OH)_2$, or a suitable ester, R^2-$B(OR'")_2$, thereof, or a metal (especially potassium) aryl-, or heteroaryltrifluoroborate salt, $M^+[R^2\text{-}BF_3]^-$ in the presence of a suitable palladium catalyst, a suitable ligand and a suitable base in the presence of a suitable solvent, under Suzuki-Miyaura conditions.



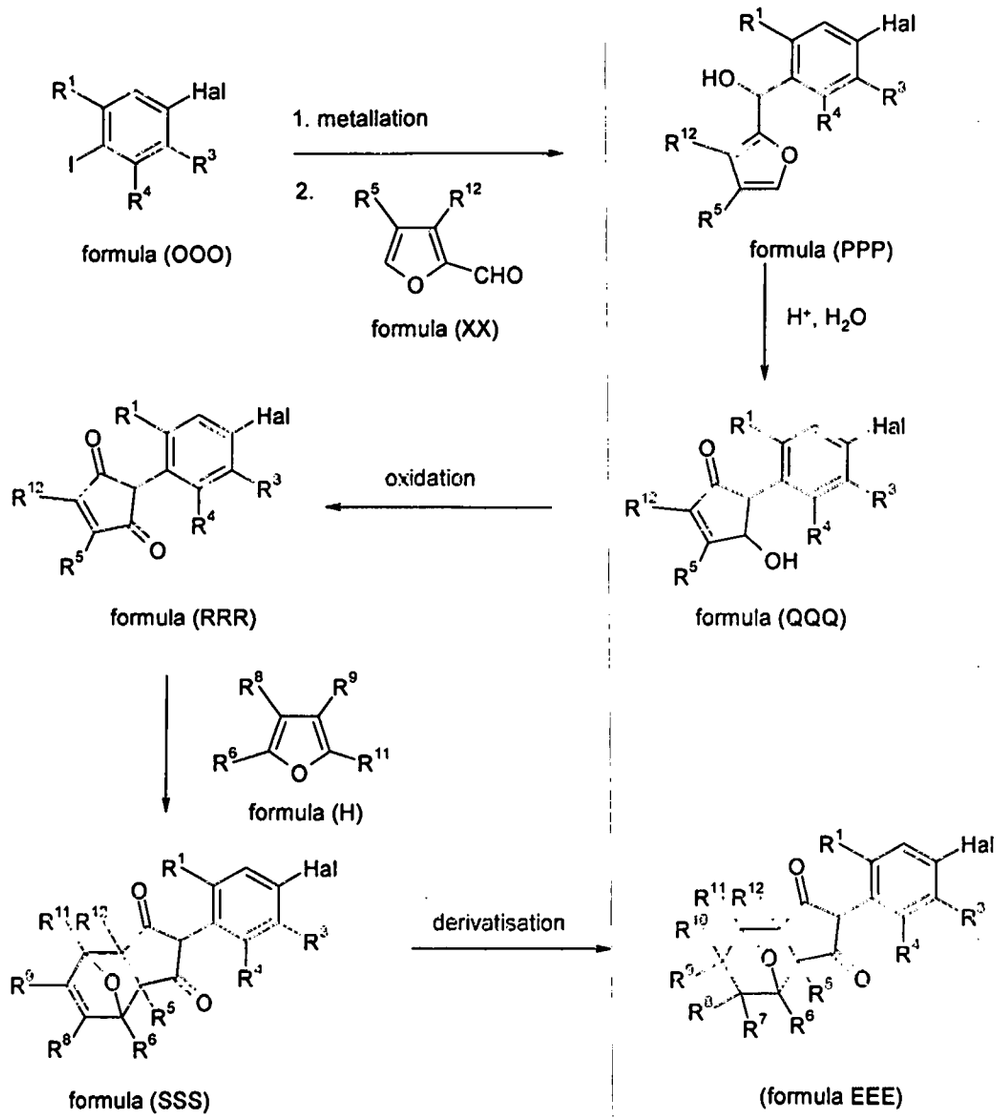
Alternatively, a compound of formula (A) may be prepared from a compound of formula (EEE) via a compound of formula (FFF) or a compound of formula (HHH) using methods similar to those described previously for the synthesis of a compound of formula (A) from a compound of formula (BBB) or a compound of formula (DDD).



Compounds of formula (AAA) and formula (EEE) may be prepared by similar procedures to those previously described to prepare compounds of formula (A), using appropriate starting materials. For example, a compound of formula (AAA) may be prepared from a compound of formula (JJJ) by procedures analogous to those described previously.

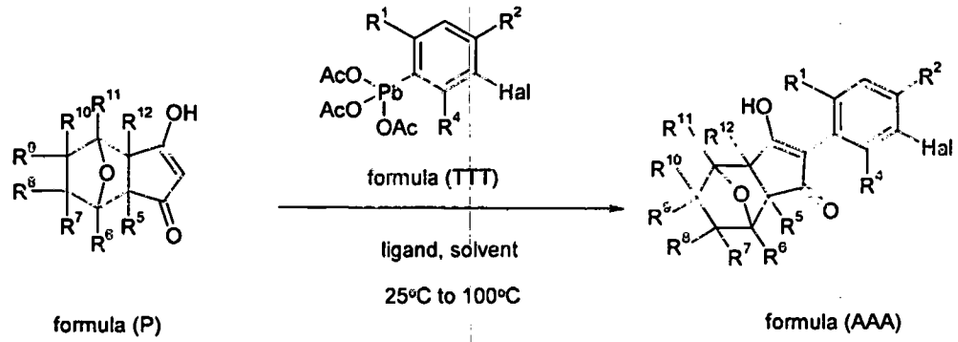


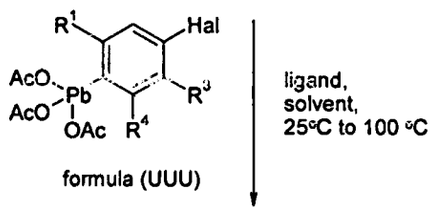
In a similar way, a compound of formula (EEE) may be prepared from a compound of formula (OOO).

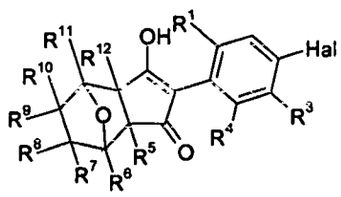


Compounds of formula (JJJ) and of formula (OOO) are known compounds (see, for example, K. Okano *et al.*, J. Am Chem. Soc., (2006), 128 (48), 15368; M. Gubler *et al.*, WO 2007/137962; E. Priestley *et al.*, WO 2007/076431; M. Lautens *et al.*, J. Org. Chem., (2001), 66, 8127) or may be made by known methods from known compounds.

Additional compounds of formula (AAA) and formula (EEE) may be prepared by reacting a compound of formula (P) with a suitable aryl lead tricarboxylate, under suitable conditions, as described, for example, for the preparation of a compound of formula (A) from a compound of formula (P) and a compound of formula (FF).

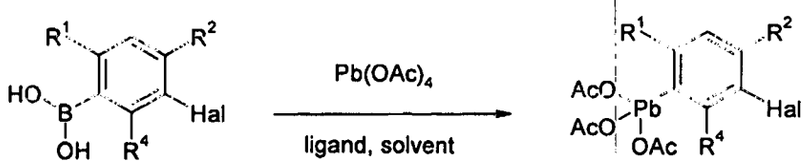






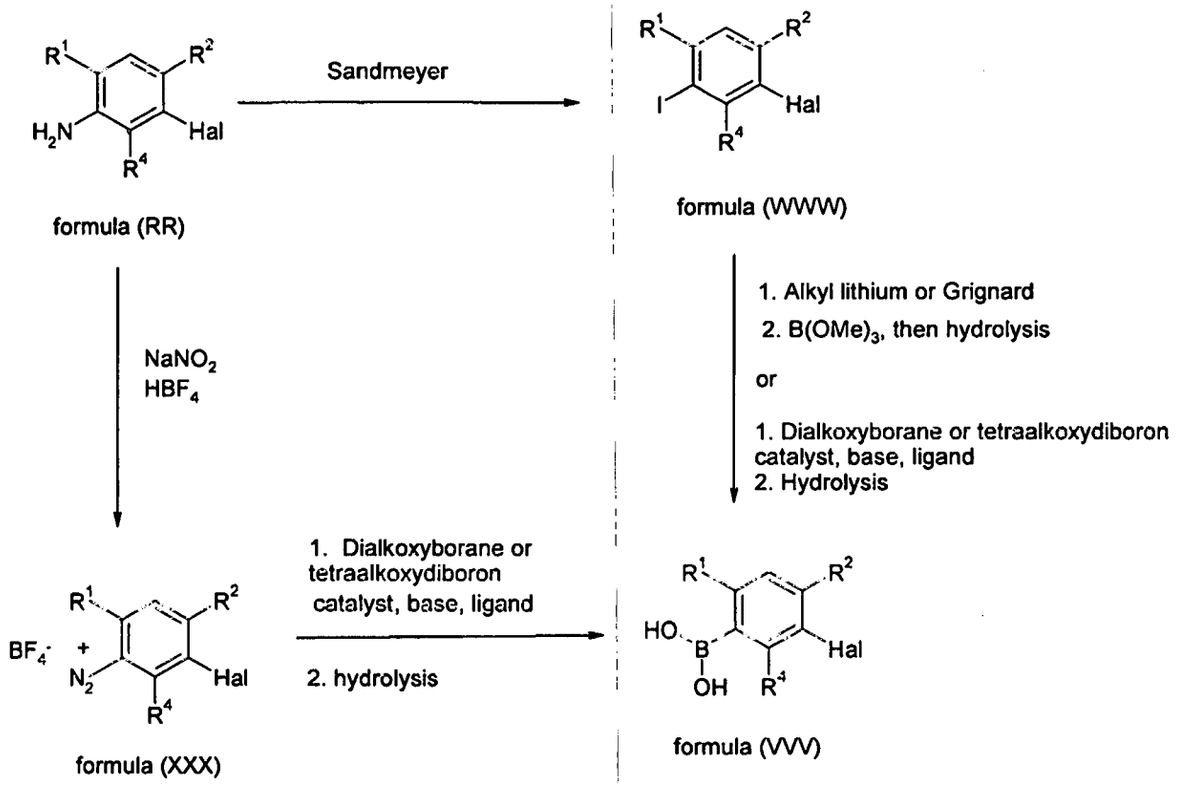
formula (EEE)

A compound of formula (TTT) may be prepared from an arylboronic acid of formula (VVV) by similar conditions to those used to prepare a compound of formula (FF) from a compound of formula (O).



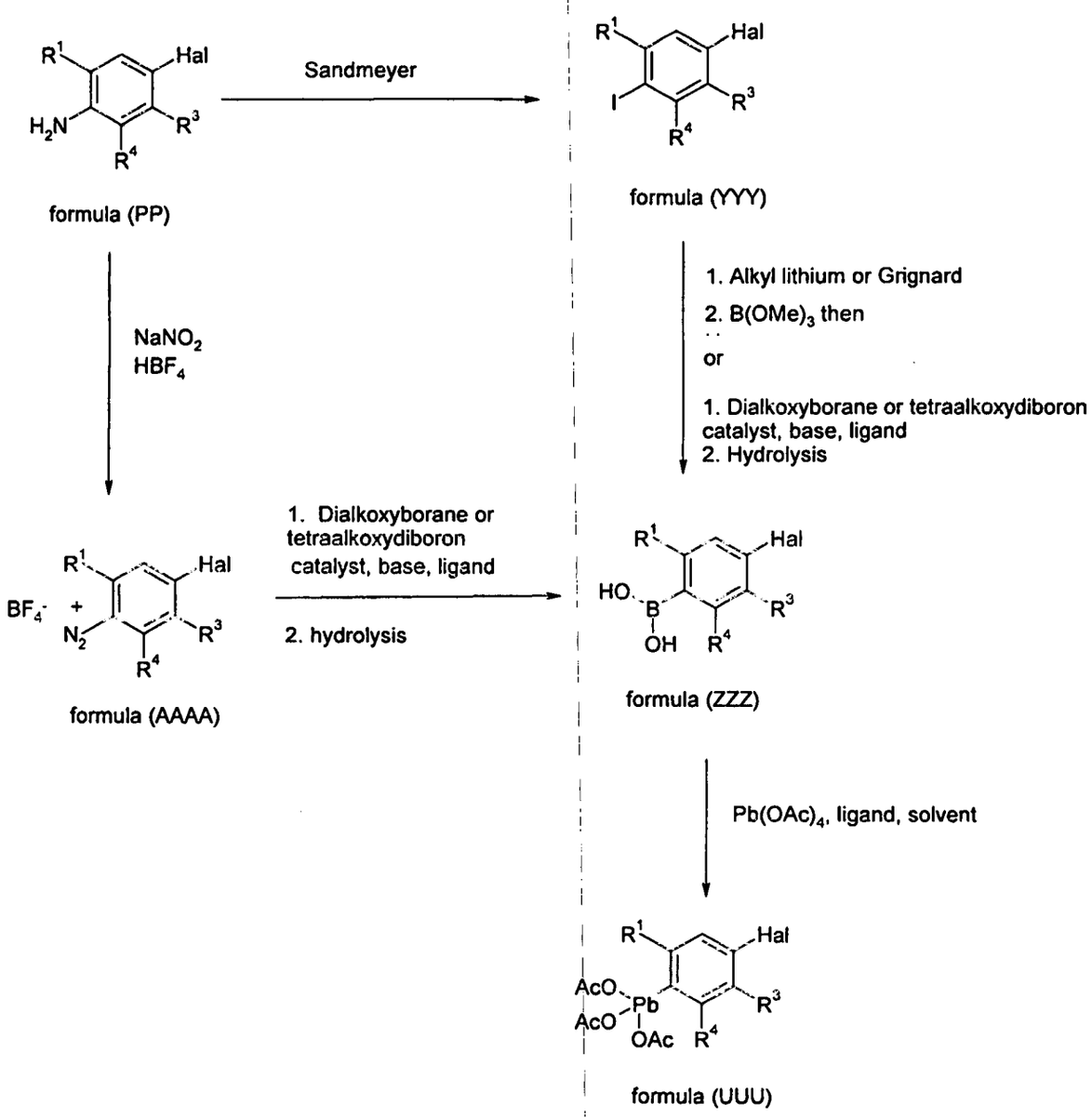
A compound of formula (VVV) may be prepared from an aryl iodide of formula (WWW) by known methods. Boration of aryl iodides may be effected under a variety of known conditions (see, for example W. Zhu and D. Ma, Org. Lett., (2006), 6 (2), 261; M. Murata *et al.*, Synthesis, (2007), No. 3, 351; K-T Wong *et al.*, J. Org. Chem., (2002) 67, 1041), hydrolysis of the resulting arylborates to arylboronic acids are also known processes (see, for example, S. Coutts *et al.*, Tetrahedron Lett., (1994), 35 (29), 5109; C. Hutton *et al.*, Tetrahedron Lett., (2004), 45, 6657). An aryl iodide of formula (WWW) may be prepared from an aniline of formula (RR), under

Sandmeyer, or related, conditions (see, for example, P. Knochel *et al.*, Synthesis, (2007), No. 1, 81 and references therein).



Alternatively a compound of formula (VVV) may be prepared from an aniline of formula (RR) by diazotisation to give an aryldiazonium salt of formula (XXX), followed by boration of the resulting diazonium salt according to procedures described, for example by D. Willis and R. Strongin, (Tetrahedron Lett., (2000), 41, 8683) and hydrolysis of the resulting boronate ester to the boronic acid of formula (VVV) as before.

Similar procedures may be used to prepare a compound of formula (UUU) from an aniline of formula (PP).



Anilines of formula (PP) and formula (RR) are known compounds, or may be made from known compounds by known methods.

The compounds of formula I according to the invention can be used as herbicides in unmodified form, as obtained in the synthesis, but they are generally formulated into herbicidal compositions in a variety of ways using formulation adjuvants, such as carriers, solvents and surface-active substances. The formulations can be in various physical forms, for example in the form of dusting powders, gels, wettable powders, water-dispersible granules, water-dispersible tablets, effervescent compressed tablets, emulsifiable concentrates, microemulsifiable concentrates, oil-

in-water emulsions, oil flowables, aqueous dispersions, oily dispersions, suspoemulsions, capsule suspensions, emulsifiable granules, soluble liquids, water-soluble concentrates (with water or a water-miscible organic solvent as carrier), impregnated polymer films or in other forms known, for example, from the Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5th Edition, 1999. Such formulations can either be used directly or are diluted prior to use. Diluted formulations can be prepared, for example, with water, liquid fertilisers, micronutrients, biological organisms, oil or solvents.

The formulations can be prepared, for example, by mixing the active ingredient with formulation adjuvants in order to obtain compositions in the form of finely divided solids, granules, solutions, dispersions or emulsions. The active ingredients can also be formulated with other adjuvants, for example finely divided solids, mineral oils, vegetable oils, modified vegetable oils, organic solvents, water, surface-active substances or combinations thereof. The active ingredients can also be contained in very fine microcapsules consisting of a polymer. Microcapsules contain the active ingredients in a porous carrier. This enables the active ingredients to be released into their surroundings in controlled amounts (e.g. slow release). Microcapsules usually have a diameter of from 0.1 to 500 microns. They contain active ingredients in an amount of about from 25 to 95 % by weight of the capsule weight. The active ingredients can be present in the form of a monolithic solid, in the form of fine particles in solid or liquid dispersion or in the form of a suitable solution. The encapsulating membranes comprise, for example, natural and synthetic gums, cellulose, styrene-butadiene copolymers, polyacrylonitrile, polyacrylate, polyester, polyamides, polyureas, polyurethane or chemically modified polymers and starch xanthates or other polymers that are known to the person skilled in the art in this connection. Alternatively it is possible for very fine microcapsules to be formed wherein the active ingredient is present in the form of finely divided particles in a solid matrix of a base substance, but in that case the microcapsule is not encapsulated.

The formulation adjuvants suitable for the preparation of the compositions according to the invention are known *per se*. As liquid carriers there may be used: water, toluene, xylene, petroleum ether, vegetable oils, acetone, methyl ethyl ketone, cyclohexanone, acid anhydrides, acetonitrile, acetophenone, amyl acetate, 2-butanone, butylenes carbonate, chlorobenzene, cyclohexane, cyclohexanol, alkyl esters of acetic acid, diacetone alcohol, 1,2-dichloropropane, diethanolamine, p-diethylbenzene, diethylene glycol, diethylene glycol abietate, diethylene glycol butyl ether, diethylene glycol ethyl ether, diethylene glycol methyl ether, N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, 1,4-dioxane, dipropylene glycol, dipropylene glycol methyl ether, dipropylene glycol dibenzoate, diproxitol, alkylpyrrolidone, ethyl acetate, 2-ethyl hexanol, ethylene carbonate,

1,1,1-trichloroethane, 2-heptanone, alpha-pinene, d-limonene, ethyl lactate, ethylene glycol, ethylene glycol butyl ether, ethylene glycol methyl ether, gamma-butyrolactone, glycerol, glycerol acetate, glycerol diacetate, glycerol triacetate, hexadecane, hexylene glycol, isoamyl acetate, isobornyl acetate, isooctane, isophorone, isopropylbenzene, isopropyl myristate, lactic acid, laurylamine, mesityl oxide, methoxypropanol, methyl isoamyl ketone, methyl isobutyl ketone, methyl laurate, methyl octanoate, methyl oleate, methylene chloride, m-xylene, n-hexane, n-octylamine, octadecanoic acid, octylamine acetate, oleic acid, oleylamine, o-xylene, phenol, polyethylene glycol (PEG 400), propionic acid, propyl lactate, propylene carbonate,propylene glycol, propylene glycol methyl ether, p-xylene, toluene, triethyl phosphate, triethylene glycol, xylenesulfonic acid, paraffin, mineral oil, trichloroethylene, perchloroethylene, ethyl acetate, amyl acetate, butyl acetate, propylene glycol methyl ether, diethylene glycol methyl ether, methanol, ethanol, isopropanol, and higher molecular weight alcohols, such as amyl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol, hexanol, octanol, ethylene glycol, propylene glycol, glycerol, N-methyl-2-pyrrolidone and the like. Water is generally the carrier of choice for the dilution of the concentrates. Suitable solid carriers are, for example, talc, titanium dioxide, pyrophyllite clay, silica, attapulgite clay, kieselguhr, limestone, calcium carbonate, bentonite, calcium montomorillonite, cottonseed husks, wheatmeal, soybean flour, pumice, wood flour, ground walnut shells, lignin and similar materials, as described, for example, in CFR 180.1001. (c) & (d).

A large number of surface-active substances can advantageously be used both in solid and in liquid formulations, especially in those formulations which can be diluted with a carrier prior to use. Surface-active substances may be anionic, cationic, non-ionic or polymeric and they may be used as emulsifiying, wetting or suspending agents or for other purposes. Typical surface-active substances include, for example, salts of alkyl sulfates, such as diethanolammonium lauryl sulfate; salts of alkylarylsulfonates, such as calcium dodecylbenzenesulfonate; alkylphenol-alkylene oxide addition products, such as nonylphenol ethoxylate; alcohol-alkylene oxide addition products, such as tridecyl alcohol ethoxylate; soaps, such as sodium stearate; salts of alkylnaphthalenesulfonates, such as sodium dibutylnaphthalenesulfonate; dialkyl esters of sulfosuccinate salts, such as sodium di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate; sorbitol esters, such as sorbitol oleate; quaternary amines, such as lauryl trimethylammonium chloride, polyethylene glycol esters of fatty acids, such as polyethylene glycol stearate; block copolymers of ethylene oxide and propylene oxide; and salts of mono- and di-alkyl phosphate esters; and also further substances described e.g. in "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981.

Further adjuvants which can usually be used in pesticidal formulations include crystallisation inhibitors, viscosity-modifying substances, suspending agents, dyes, anti-oxidants, foaming agents, light absorbers, mixing aids, anti-foams, complexing agents, neutralising or pH-modifying substances and buffers, corrosion-inhibitors, fragrances, wetting agents, absorption improvers, micronutrients, plasticisers, glidants, lubricants, dispersants, thickeners, anti-freezes, microbiocides, and also liquid and solid fertilisers.

The formulations may also comprise additional active substances, for example further herbicides, herbicide safeners, plant growth regulators, fungicides or insecticides.

The compositions according to the invention can additionally include an additive comprising an oil of vegetable or animal origin, a mineral oil, alkyl esters of such oils or mixtures of such oils and oil derivatives. The amount of oil additive used in the composition according to the invention is generally from 0.01 to 10 %, based on the spray mixture. For example, the oil additive can be added to the spray tank in the desired concentration after the spray mixture has been prepared. Preferred oil additives comprise mineral oils or an oil of vegetable origin, for example rapeseed oil, olive oil or sunflower oil, emulsified vegetable oil, such as AMIGO® (Rhône-Poulenc Canada Inc.), alkyl esters of oils of vegetable origin, for example the methyl derivatives, or an oil of animal origin, such as fish oil or beef tallow. A preferred additive contains, for example, as active components essentially 80 % by weight alkyl esters of fish oils and 15 % by weight methylated rapeseed oil, and also 5 % by weight of customary emulsifiers and pH modifiers. Especially preferred oil additives comprise alkyl esters of C_8-C_{22} fatty acids, especially the methyl derivatives of C_{12}-C_{18} fatty acids, for example the methyl esters of lauric acid, palmitic acid and oleic acid, being important. Those esters are known as methyl laurate (CAS-111-82-0), methyl palmitate (CAS-112-39-0) and methyl oleate (CAS-112-62-9). A preferred fatty acid methyl ester derivative is Emery® 2230 and 2231 (Cognis GmbH). Those and other oil derivatives are also known from the Compendium of Herbicide Adjuvants, 5th Edition, Southern Illinois University, 2000.

The application and action of the oil additives can be further improved by combining them with surface-active substances, such as non-ionic, anionic or cationic surfactants. Examples of suitable anionic, non-ionic and cationic surfactants are listed on pages 7 and 8 of WO 97/34485. Preferred surface-active substances are anionic surfactants of the dodecylbenzylsulfonate type, especially the calcium salts thereof, and also non-ionic surfactants of the fatty alcohol ethoxylate type. Special preference is given to ethoxylated C_{12}-C_{22} fatty alcohols having a degree of ethoxylation of from 5 to 40. Examples of commercially available surfactants are the Genapol

types (Clariant AG). Also preferred are silicone surfactants, especially polyalkyl-oxide-modified heptamethyltrisiloxanes, which are commercially available e.g. as Silwet L-77®, and also perfluorinated surfactants. The concentration of surface-active substances in relation to the total additive is generally from 1 to 30 % by weight. Examples of oil additives that consist of mixtures of oils or mineral oils or derivatives thereof with surfactants are Edenor ME SU®, Turbocharge® (Syngenta AG, CH) and Actipron® (BP Oil UK Limited, GB).

The said surface-active substances may also be used in the formulations alone, that is to say without oil additives.
Furthermore, the addition of an organic solvent to the oil additive/surfactant mixture can contribute to a further enhancement of action. Suitable solvents are, for example, Solvesso® (ESSO) and Aromatic Solvent® (Exxon Corporation).The concentration of such solvents can be from 10 to 80 % by weight of the total weight. Such oil additives, which may be in admixture with solvents, are described, for example, in US-A-4 834 908. A commercially available oil additive disclosed therein is known by the name MERGE® (BASF Corporation). Further oil additives that are preferred according to the invention are SCORE® (Syngenta Crop Protection Canada) and Adigor® (Syngenta Crop Protection Canada).

In addition to the oil additives listed above, in order to enhance the activity of the compositions according to the invention it is also possible for formulations of alkylpyrrolidones, (e.g. Agrimax®) to be added to the spray mixture. Formulations of synthetic latices, such as, for example, polyacrylamide, polyvinyl compounds or poly-1-p-menthene (e.g. Bond®, Courier® or Emerald®) can also be used. Solutions that contain propionic acid, for example Eurogkem Pen-e-trate®, can also be mixed into the spray mixture as activity-enhancing agents.

The herbicidal formulations generally contain from 0.1 to 99 % by weight, especially from 0.1 to 95 % by weight, of a compound of formula I and from 1 to 99.9 % by weight of a formulation adjuvant, which preferably includes from 0 to 25 % by weight of a surface-active substance. Whereas commercial products will preferably be formulated as concentrates, the end user will normally employ dilute formulations.

The rate of application of the compounds of formula I may vary within wide limits and depends upon the nature of the soil, the method of application (pre- or post-emergence; seed dressing; application to the seed furrow; no tillage application etc.), the crop plant, the weed or grass to be controlled, the prevailing climatic conditions, and other factors governed by the method of application, the time of application and the target crop. The compounds of formula I according to

the invention are generally applied at a rate of 1- 2000 g/ha, preferably 1- 1000 g / ha and most preferably at 1- 500 g / ha.

Preferred formulations have especially the following compositions:
(% = percent by weight):

Emulsifiable concentrates:

active ingredient:	1 to 95 %, preferably 60 to 90 %
surface-active agent:	1 to 30 %, preferably 5 to 20 %
liquid carrier:	1 to 80 %, preferably 1 to 35 %

Dusts:

active ingredient:	0.1 to 10 %, preferably 0.1 to 5 %
solid carrier:	99.9 to 90 %, preferably 99.9 to 99 %

Suspension concentrates:

active ingredient:	5 to 75 %, preferably 10 to 50 %
water:	94 to 24 %, preferably 88 to 30 %
surface-active agent:	1 to 40 %, preferably 2 to 30 %

Wettable powders:

active ingredient:	0.5 to 90 %, preferably 1 to 80 %
surface-active agent:	0.5 to 20 %, preferably 1 to 15 %
solid carrier:	5 to 95 %, preferably 15 to 90 %

Granules:

active ingredient:	0.1 to 30 %, preferably 0.1 to 15 %
solid carrier:	99.5 to 70 %, preferably 97 to 85 %

The following Examples further illustrate, but do not limit, the invention.

F1. Emulsifiable concentrates	a)	b)	c)	d)
active ingredient	5 %	10 %	25 %	50 %
calcium dodecylbenzene-sulfonate	6 %	8 %	6 %	8 %
castor oil polyglycol ether (36 mol of ethylene oxide)	4 %	-	4 %	4 %
octylphenol polyglycol ether (7-8 mol of ethylene oxide)	-	4 %	-	2 %
NMP	-	-	10 %	20 %

arom. hydrocarbon mixture C_9-C_{12}	85 %	78 %	55 %	16 %

Emulsions of any desired concentration can be prepared from such concentrates by dilution with water.

F2. Solutions	a)	b)	c)	d)
active ingredient	5 %	10 %	50 %	90 %
1-methoxy-3-(3-methoxy-propoxy)propane	-	20 %	20 %	-
polyethylene glycol MW 400	20 %	10 %	-	-
NMP	-	-	30 %	10 %
arom. hydrocarbon mixture C_9-C_{12}	75 %	60 %	-	-

The solutions are suitable for application in the form of microdrops.

F3. Wettable powders	a)	b)	c)	d)
active ingredient	5 %	25 %	50 %	80 %
sodium lignosulfonate	4 %	-	3 %	-
sodium lauryl sulfate	2 %	3 %	-	4 %
sodium diisobutylnaphthalene-sulfonate	-	6 %	5 %	6 %
octylphenol polyglycol ether (7-8 mol of ethylene oxide)	-	1 %	2 %	-
highly disperse silicic acid	1 %	3 %	5 %	10 %
kaolin	88 %	62 %	35 %	-

The active ingredient is thoroughly mixed with the adjuvants and the mixture is thoroughly ground in a suitable mill, yielding wettable powders which can be diluted with water to give suspensions of any desired concentration.

F4. Coated granules	a)	b)	c)
active ingredient	0.1 %	5 %	15 %
highly disperse silicic acid	0.9 %	2 %	2 %
inorg. carrier (diameter 0.1 - 1 mm) e.g. $CaCO_3$ or SiO_2	99.0 %	93 %	83 %

The active ingredient is dissolved in methylene chloride, the solution is sprayed onto the carrier and the solvent is subsequently evaporated under reduced pressure.

F5. Coated granules	a)	b)	c)
active ingredient	0.1 %	5 %	15 %

polyethylene glycol MW 200	1.0 %	2 %	3 %
highly disperse silicic acid	0.9 %	1 %	2 %
inorg. carrier	98.0 %	92 %	80 %
(diameter 0.1 - 1 mm)			
e.g. $CaCO_3$ or SiO_2			

The finely ground active ingredient is applied uniformly, in a mixer, to the carrier moistened with polyethylene glycol. Non-dusty coated granules are obtained in this manner.

F6. Extruder granules	a)	b)	c)	d)
active ingredient	0.1 %	3 %	5 %	15 %
sodium lignosulfonate	1.5 %	2 %	3 %	4 %
carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

The active ingredient is mixed and ground with the adjuvants and the mixture is moistened with water. The resulting mixture is extruded and then dried in a stream of air.

F7. Dusts	a)	b)	c)
active ingredient	0.1 %	1 %	5 %
talcum	39.9 %	49 %	35 %
kaolin	60.0 %	50 %	60 %

Ready-to-use dusts are obtained by mixing the active ingredient with the carriers and grinding the mixture in a suitable mill.

F8. Suspension concentrates	a)	b)	c)	d)
active ingredient	3 %	10 %	25 %	50 %
ethylene glycol	5 %	5 %	5 %	5 %
nonylphenol polyglycol ether	-	1 %	2 %	-
(15 mol of ethylene oxide)				
sodium lignosulfonate	3 %	3 %	4 %	5 %
carboxymethylcellulose	1 %	1 %	1 %	1 %
37 % aqueous formaldehyde solution	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
silicone oil emulsion	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %
water	87 %	79 %	62 %	38 %

The finely ground active ingredient is intimately mixed with the adjuvants, yielding a suspension concentrate from which suspensions of any desired concentration can be prepared by dilution with water.

The invention relates also to a method for the selective control of grasses and weeds in crops of useful plants, and for non-selective weed control, which comprises treating the useful plants or the area under cultivation or the locus thereof with a compound of formula I.

Crops of useful plants in which the compositions according to the invention can be used include especially cereals, in particular wheat and barley, rice, corn, rape, sugarbeet, sugarcane, soybean, cotton, sunflower, peanut and plantation crops.

The term "crops" is to be understood as also including crops that have been rendered tolerant to herbicides or classes of herbicides (for example ALS, GS, EPSPS, PPO and HPPD inhibitors) as a result of conventional methods of breeding or genetic engineering. An example of a crop that has been rendered tolerant e.g. to imidazolinones, such as imazamox, by conventional methods of breeding is Clearfield® summer rape (Canola). Examples of crops that have been rendered tolerant to herbicides by genetic engineering methods include e.g. glyphosate- and glufosinate-resistant maize varieties commercially available under the trade names RoundupReady® and LibertyLink®. The weeds to be controlled may be both monocotyledonous and dicotyledonous weeds, such as, for example, Stellaria, Nasturtium, Agrostis, Digitaria, Avena, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Bromus, Alopecurus, Sorghum, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola and Veronica. Control of monocotyledonous weeds, in particular Agrostis, Avena, Setaria, Lolium, Echinochloa, Bromus, Alopecurus and Sorghum is very extensive.

Crops are also to be understood as being those which have been rendered resistant to harmful insects by genetic engineering methods, for example Bt maize (resistant to European corn borer), Bt cotton (resistant to cotton boll weevil) and also Bt potatoes (resistant to Colorado beetle). Examples of Bt maize are the Bt-176 maize hybrids of NK® (Syngenta Seeds). The Bt toxin is a protein that is formed naturally by *Bacillus thuringiensis* soil bacteria. Examples of toxins and transgenic plants able to synthesise such toxins are described in EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 and EP-A-427 529. Examples of transgenic plants that contain one or more genes which code for an insecticidal resistance and express one or more toxins are KnockOut® (maize), Yield Gard® (maize), NuCOTIN33B® (cotton), Bollgard® (cotton), NewLeaf® (potatoes), NatureGard® and Protexcta®. Plant crops and their seed material can be resistant to herbicides and at the same time also to insect feeding ("stacked" transgenic events). Seed can, for example, have the ability to express an insecticidally active Cry3 protein and at the same time be glyphosate-tolerant. The term "crops" is to be

understood as also including crops obtained as a result of conventional methods of breeding or genetic engineering which contain so-called output traits (e.g. improved flavour, storage stability, nutritional content).

Areas under cultivation are to be understood as including land where the crop plants are already growing as well as land intended for the cultivation of those crop plants.

The compounds of formula I according to the invention can also be used in combination with other herbicides. The following mixtures of the compound of formula I are especially important. Preferably, in these mixtures, the compound of the formula I is one of those compounds listed in Tables 1 to 192 below:
compound of formula I + acetochlor, compound of formula I + acifluorfen, compound of formula I + acifluorfen-sodium, compound of formula I + aclonifen, compound of formula I + acrolein, compound of formula I + alachlor, compound of formula I + alloxydim, compound of formula I + allyl alcohol, compound of formula I + ametryn, compound of formula I + amicarbazone, compound of formula I + amidosulfuron, compound of formula I + aminopyralid, compound of formula I + amitrole, compound of formula I + ammonium sulfamate, compound of formula I + anilofos, compound of formula I + asulam, compound of formula I + atrazine, formula I + aviglycine, formula I + azafenidin, compound of formula I + azimsulfuron, compound of formula I + BCPC, compound of formula I + beflubutamid, compound of formula I + benazolin, formula I + bencarbazone, compound of formula I + benfluralin, compound of formula I + benfuresate, compound of formula I + bensulfuron, compound of formula I + bensulfuron-methyl, compound of formula I + bensulide, compound of formula I + bentazone, compound of formula I + benzfendizone, compound of formula I + benzobicyclon, compound of formula I + benzofenap, compound of formula I + bifenox, compound of formula I + bilanafos, compound of formula I + bispyribac, compound of formula I + bispyribac-sodium, compound of formula I + borax, compound of formula I + bromacil, compound of formula I + bromobutide, formula I + bromophenoxim, compound of formula I + bromoxynil, compound of formula I + butachlor, compound of formula I + butafenacil, compound of formula I + butamifos, compound of formula I + butralin, compound of formula I + butroxydim, compound of formula I + butylate, compound of formula I + cacodylic acid, compound of formula I + calcium chlorate, compound of formula I + cafenstrole, compound of formula I + carbetamide, compound of formula I + carfentrazone, compound of formula I + carfentrazone-ethyl, compound of formula I + CDEA, compound of formula I + CEPC, compound of formula I + chlorflurenol, compound of formula I + chlorflurenol-methyl, compound of formula I + chloridazon, compound of formula I + chlorimuron, compound of formula I + chlorimuron-ethyl, compound of formula I + chloroacetic acid, compound of formula I

+ chlorotoluron, compound of formula I + chlorpropham, compound of formula I + chlorsulfuron, compound of formula I + chlorthal, compound of formula I + chlorthal-dimethyl, compound of formula I + cinidon-ethyl, compound of formula I + cinmethylin, compound of formula I + cinosulfuron, compound of formula I + cisanilide, compound of formula I + clethodim, compound of formula I + clodinafop, compound of formula I + clodinafop-propargyl, compound of formula I + clomazone, compound of formula I + clomeprop, compound of formula I + clopyralid, compound of formula I + cloransulam, compound of formula I + cloransulam-methyl, compound of formula I + CMA, compound of formula I + 4-CPB, compound of formula I + CPMF, compound of formula I + 4-CPP, compound of formula I + CPPC, compound of formula I + cresol, compound of formula I + cumyluron, compound of formula I + cyanamide, compound of formula I + cyanazine, compound of formula I + cycloate, compound of formula I + cyclosulfamuron, compound of formula I + cycloxydim, compound of formula I + cyhalofop, compound of formula I + cyhalofop-butyl, compound of formula I + 2,4-D, compound of formula I + 3,4-DA, compound of formula I + daimuron, compound of formula I + dalapon, compound of formula I + dazomet, compound of formula I + 2,4-DB, compound of formula I + 3,4-DB, compound of formula I + 2,4-DEB, compound of formula I + desmedipham, formula I + desmetryn, compound of formula I + dicamba, compound of formula I + dichlobenil, compound of formula I + ortho-dichlorobenzene, compound of formula I + para-dichlorobenzene, compound of formula I + dichlorprop, compound of formula I + dichlorprop-P, compound of formula I + diclofop, compound of formula I + diclofop-methyl, compound of formula I + diclosulam, compound of formula I + difenzoquat, compound of formula I + difenzoquat metilsulfate, compound of formula I + diflufenican, compound of formula I + diflufenzopyr, compound of formula I + dimefuron, compound of formula I + dimepiperate, compound of formula I + dimethachlor, compound of formula I + dimethametryn, compound of formula I + dimethenamid, compound of formula I + dimethenamid-P, compound of formula I + dimethipin, compound of formula I + dimethylarsinic acid, compound of formula I + dinitramine, compound of formula I + dinoterb, compound of formula I + diphenamid, formula I + dipropetryn, compound of formula I + diquat, compound of formula I + diquat dibromide, compound of formula I + dithiopyr, compound of formula I + diuron, compound of formula I + DNOC, compound of formula I + 3,4-DP, compound of formula I + DSMA, compound of formula I + EBEP, compound of formula I + endothal, compound of formula I + EPTC, compound of formula I + esprocarb, compound of formula I + ethalfluralin, compound of formula I + ethametsulfuron, compound of formula I + ethametsulfuron-methyl, formula I + ethephon, compound of formula I + ethofumesate, compound of formula I + ethoxyfen, compound of formula I + ethoxysulfuron, compound of formula I + etobenzanid, compound of formula I + fenoxaprop-P, compound of formula I + fenoxaprop-P-ethyl, compound of formula I + fentrazamide, compound of formula I + ferrous sulfate, compound of formula I + flamprop-M, compound of formula I + flazasulfuron,

compound of formula I + florasulam, compound of formula I + fluazifop, compound of formula I + fluazifop-butyl, compound of formula I + fluazifop-P, compound of formula I + fluazifop-P-butyl, formula I + fluazolate, compound of formula I + flucarbazone, compound of formula I + flucarbazone-sodium, compound of formula I + flucetosulfuron, compound of formula I + fluchloralin, compound of formula I + flufenacet, compound of formula I + flufenpyr, compound of formula I + flufenpyr-ethyl, formula I + flumetralin, compound of formula I + flumetsulam, compound of formula I + flumiclorac, compound of formula I + flumiclorac-pentyl, compound of formula I + flumioxazin, formula I + flumipropin, compound of formula I + fluometuron, compound of formula I + fluoroglycofen, compound of formula I + fluoroglycofen-ethyl, formula I + fluoxaprop, formula I + flupoxam, formula I + flupropacil, compound of formula I + flupropanate, compound of formula I + flupyrsulfuron, compound of formula I + flupyrsulfuron-methyl-sodium, compound of formula I + flurenol, compound of formula I + fluridone, compound of formula I + flurochloridone, compound of formula I + fluroxypyr, compound of formula I + flurtamone, compound of formula I + fluthiacet, compound of formula I + fluthiacet-methyl, compound of formula I + fomesafen, compound of formula I + foramsulfuron, compound of formula I + fosamine, compound of formula I + glufosinate, compound of formula I + glufosinate-ammonium, compound of formula I + glyphosate, compound of formula I + halosulfuron, compound of formula I + halosulfuron-methyl, compound of formula I + haloxyfop, compound of formula I + haloxyfop-P, compound of formula I + HC-252, compound of formula I + hexazinone, compound of formula I + imazamethabenz, compound of formula I + imazamethabenz-methyl, compound of formula I + imazamox, compound of formula I + imazapic, compound of formula I + imazapyr, compound of formula I + imazaquin, compound of formula I + imazethapyr, compound of formula I + imazosulfuron, compound of formula I + indanofan, compound of formula I + iodomethane, compound of formula I + iodosulfuron, compound of formula I + iodosulfuron-methyl-sodium, compound of formula I + ioxynil, compound of formula I + isoproturon, compound of formula I + isouron, compound of formula I + isoxaben, compound of formula I + isoxachlortole, compound of formula I + isoxaflutole, formula I + isoxapyrifop, compound of formula I + karbutilate, compound of formula I + lactofen, compound of formula I + lenacil, compound of formula I + linuron, compound of formula I + MAA, compound of formula I + MAMA, compound of formula I + MCPA, compound of formula I + MCPA-thioethyl, compound of formula I + MCPB, compound of formula I + mecoprop, compound of formula I + mecoprop-P, compound of formula I + mefenacet, compound of formula I + mefluidide, compound of formula I + mesosulfuron, compound of formula I + mesosulfuron-methyl, compound of formula I + mesotrione, compound of formula I + metam, compound of formula I + metamifop, compound of formula I + metamitron, compound of formula I + metazachlor, compound of formula I + methabenzthiazuron, formula I + methazole, compound of formula I + methylarsonic acid, compound of formula I + methyldymron,

compound of formula I + methyl isothiocyanate, compound of formula I + metobenzuron, formula I + metobromuron, compound of formula I + metolachlor, compound of formula I + S-metolachlor, compound of formula I + metosulam, compound of formula I + metoxuron, compound of formula I + metribuzin, compound of formula I + metsulfuron, compound of formula I + metsulfuron-methyl, compound of formula I + MK-616, compound of formula I + molinate, compound of formula I + monolinuron, compound of formula I + MSMA, compound of formula I + naproanilide, compound of formula I + napropamide, compound of formula I + naptalam, formula I + NDA-402989, compound of formula I + neburon, compound of formula I + nicosulfuron, formula I + nipyraclofen, formula I + n-methyl glyphosate, compound of formula I + nonanoic acid, compound of formula I + norflurazon, compound of formula I + oleic acid (fatty acids), compound of formula I + orbencarb, compound of formula I + orthosulfamuron, compound of formula I + oryzalin, compound of formula I + oxadiargyl, compound of formula I + oxadiazon, compound of formula I + oxasulfuron, compound of formula I + oxaziclomefone, compound of formula I + oxyfluorfen, compound of formula I + paraquat, compound of formula I + paraquat dichloride, compound of formula I + pebulate, compound of formula I + pendimethalin, compound of formula I + penoxsulam, compound of formula I + pentachlorophenol, compound of formula I + pentanochlor, compound of formula I + pentoxazone, compound of formula I + pethoxamid, compound of formula I + petrolium oils, compound of formula I + phenmedipham, compound of formula I + phenmedipham-ethyl, compound of formula I + picloram, compound of formula I + picolinafen, compound of formula I + pinoxaden, compound of formula I + piperophos, compound of formula I + potassium arsenite, compound of formula I + potassium azide, compound of formula I + pretilachlor, compound of formula I + primisulfuron, compound of formula I + primisulfuron-methyl, compound of formula I + prodiamine, compound of formula I + profluazol, compound of formula I + profoxydim, formula I + prohexadione-calcium, compound of formula I + prometon, compound of formula I + prometryn, compound of formula I + propachlor, compound of formula I + propanil, compound of formula I + propaquizafop, compound of formula I + propazine, compound of formula I + propham, compound of formula I + propisochlor, compound of formula I + propoxycarbazone, compound of formula I + propoxycarbazone-sodium, compound of formula I + propyzamide, compound of formula I + prosulfocarb, compound of formula I + prosulfuron, compound of formula I + pyraclonil, compound of formula I + pyraflufen, compound of formula I + pyraflufen-ethyl, formula I + pyrasulfotole, compound of formula I + pyrazolynate, compound of formula I + pyrazosulfuron, compound of formula I + pyrazosulfuron-ethyl, compound of formula I + pyrazoxyfen, compound of formula I + pyribenzoxim, compound of formula I + pyributicarb, compound of formula I + pyridafol, compound of formula I + pyridate, compound of formula I + pyriftalid, compound of formula I + pyriminobac, compound of formula I + pyriminobac-methyl, compound of formula I + pyrimisulfan, compound of formula I +

pyrithiobac, compound of formula I + pyrithiobac-sodium, formula I + pyroxasulfone (KIH-485), formula I + pyroxulam, compound of formula I + quinclorac, compound of formula I + quinmerac, compound of formula I + quinoclamine, compound of formula I + quizalofop, compound of formula I + quizalofop-P, compound of formula I + rimsulfuron, compound of formula I + sethoxydim, compound of formula I + siduron, compound of formula I + simazine, compound of formula I + simetryn, compound of formula I + SMA, compound of formula I + sodium arsenite, compound of formula I + sodium azide, compound of formula I + sodium chlorate, compound of formula I + sulcotrione, compound of formula I + sulfentrazone, compound of formula I + sulfometuron, compound of formula I + sulfometuron-methyl, compound of formula I + sulfosate, compound of formula I + sulfosulfuron, compound of formula I + sulfuric acid, compound of formula I + tar oils, compound of formula I + 2,3,6-TBA, compound of formula I + TCA, compound of formula I + TCA-sodium, formula I + tebutam, compound of formula I + tebuthiuron, formula I + tefuryltrione, compound of formula 1 + tembotrione, compound of formula I + tepraloxydim, compound of formula I + terbacil, compound of formula I + terbumeton, compound of formula I + terbuthylazine, compound of formula I + terbutryn, compound of formula I + thenylchlor, compound of formula I + thiazafluron, compound of formula I + thiazopyr, compound of formula I + thifensulfuron, compound of formula I + thiencarbazone, compound of formula I + thifensulfuron-methyl, compound of formula I + thiobencarb, compound of formula I + tiocarbazil, compound of formula I + topramezone, compound of formula I + tralkoxydim, compound of formula I + tri-allate, compound of formula I + triasulfuron, compound of formula I + triaziflam, compound of formula I + tribenuron, compound of formula I + tribenuron-methyl, compound of formula I + tricamba, compound of formula I + triclopyr, compound of formula I + trietazine, compound of formula I + trifloxysulfuron, compound of formula I + trifloxysulfuron-sodium, compound of formula I + trifluralin, compound of formula I + triflusulfuron, compound of formula I + triflusulfuron-methyl, compound of formula I + trihydroxytriazine, compound of formula I + trinexapac-ethyl, compound of formula I + tritosulfuron, compound of formula I + [3-[2-chloro-4-fluoro-5-(1-methyl-6-trifluoromethyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-3-yl)phenoxy]-2-pyridyloxy]acetic acid ethyl ester (CAS RN 353292-31-6), compound of formula I + 4-hydroxy-3-[[2-[(2-methoxyethoxy)methyl]-6-(trifluoromethyl)-3-pyridinyl]carbonyl]-bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-one (CAS RN 352010-68-5), and compound of formula I + 4-hydroxy-3-[[2-(3-methoxypropyl)-6-(difluoromethyl)-3-pyridinyl]carbonyl]bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-one.

The mixing partners for the compound of formula I may also be in the form of esters or salts, as mentioned e.g. in The Pesticide Manual, 12th Edition (BCPC) 2000.

The compounds of formula (I) according to the invention can also be used in combination with safeners. Preferably, in these mixtures, the compound of the formula (I) is one of those

compounds listed in Tables 1 to 192 below. The following mixtures with safeners, especially, come into consideration:
compound of formula I + cloquintocet-mexyl, compound of formula I + cloquintocet acid and salts thereof, compound of formula I + fenchlorazole-ethyl, compound of formula I + fenchlorazole acid and salts thereof, compound of formula I + mefenpyr-diethyl, compound of formula I + mefenpyr diacid, compound of formula I + isoxadifen-ethyl, compound of formula I + isoxadifen acid, compound of formula I + furilazole, compound of formula I + furilazole R isomer, compound of formula (I) + N-(2-methoxybenzoyl)-4-[(methylaminocarbonyl)amino]benzenesulfonamide, compound of formula I + benoxacor, compound of formula I + dichlormid, compound of formula I + AD-67, compound of formula I + oxabetrinil, compound of formula I + cyometrinil, compound of formula I + cyometrinil Z-isomer, compound of formula I + fenclorim, compound of formula I + cyprosulfamide, compound of formula I + naphthalic anhydride, compound of formula I + flurazole, compound of formula I + CL 304,415, compound of formula I + dicyclonon, compound of formula I + fluxofenim, compound of formula I + DKA-24, compound of formula I + R-29148 and compound of formula I + PPG-1292. A safening effect can also be observed for the mixtures compound of the formula I + dymron, compound of the formula I + MCPA, compound of the formula I + mecoprop and compound of the formula I + mecoprop-P.

The above-mentioned safeners and herbicides are described, for example, in the Pesticide Manual, Twelfth Edition, British Crop Protection Council, 2000. R-29148 is described, for example by P.B. Goldsbrough *et al.*, Plant Physiology, (2002), Vol. 130 pp. 1497-1505 and references therein, PPG-1292 is known from WO09211761 and N-(2-methoxybenzoyl)-4-[(methylaminocarbonyl)amino]benzenesulfonamide is known from EP365484.

The rate of application of safener relative to the herbicide is largely dependent upon the mode of application. In the case of field treatment, generally from 0.001 to 5.0 kg of safener/ha, preferably from 0.001 to 0.5 kg of safener/ha, and generally from 0.001 to 2 kg of herbicide/ha, but preferably from 0.005 to 1 kg/ha, are applied.

The herbicidal compositions according to the invention are suitable for all methods of application customary in agriculture, such as, for example, pre-emergence application, post-emergence application and seed dressing. Depending upon the intended use, the safeners can be used for pretreating the seed material of the crop plant (dressing the seed or seedlings) or introduced into the soil before or after sowing, followed by the application of the (unsafened) compound of the formula I, optionally in combination with a co-herbicide. It can, however, also be applied alone or together with the herbicide before or after emergence of the plants. The treatment of the plants or

the seed material with the safener can therefore take place in principle independently of the time of application of the herbicide. The treatment of the plant by simultaneous application of herbicide and safener (e.g. in the form of a tank mixture) is generally preferred. The rate of application of safener relative to herbicide is largely dependent upon the mode of application. In the case of field treatment, generally from 0.001 to 5.0 kg of safener/ha, preferably from 0.001 to 0.5 kg of safener/ha, are applied. In the case of seed dressing, generally from 0.001 to 10 g of safener/kg of seed, preferably from 0.05 to 2 g of safener/kg of seed, are applied. When the safener is applied in liquid form, with seed soaking, shortly before sowing, it is advantageous to use safener solutions which contain the active ingredient in a concentration of from 1 to 10000 ppm, preferably from 100 to 1000 ppm.

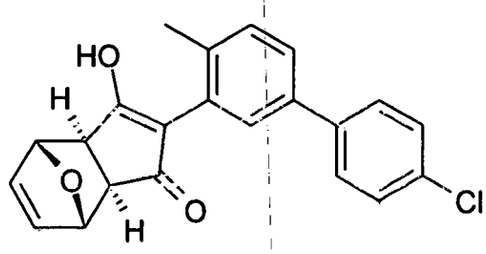
The following Examples illustrate the invention further but do not limit the invention.

Preparation Examples:

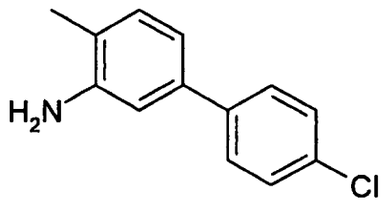
Those skilled in the art will appreciate that certain compounds described below are β-ketoenols, and as such may exist as a single tautomer or as a mixture of keto-enol and diketone tautomers, as described, for example by J. March, Advanced Organic Chemistry, third edition, John Wiley and Sons. The compounds are shown in Table T1 as a single enol tautomer, but it should be inferred that this description covers both the diketone form and any possible enols which could arise through tautomerism. Furthermore, some of the compounds in Table T1 and Table P1 are drawn as single enantiomers for the purposes of simplicity, but unless specified as single enantiomers these structures should be construed as representing a mixture of enantiomers. Within the detailed experimental section the diketone tautomer is chosen for naming purposes, even if the predominant tautomer is the enol form.
Where more than one tautomer or other isomer are observed in proton nmr, the data shown are for the mixture of isomers.

Example 1

Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(4'-chloro-4-methylbiphen-3-yl)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-8-ene-3,5-dione.

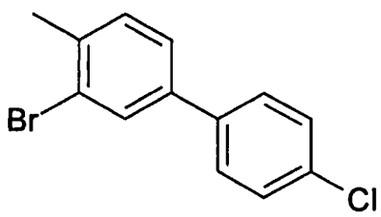


Step 1: Preparation of 3-amino-4'-chloro-4-methylbiphenyl.



Tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0) (3.7 g, 3 mmol) and 4-chlorophenylboronic acid (20.2 g, 0.13 mol) are added to a solution of 5-bromo-2-methylaniline (20 g, 0.1 mol) in 1,2-dimethoxy-ethane (200 ml). After stirring the reaction mixture for 15 minutes at 20 °C, a solution of 20% aqueous sodium carbonate (300 ml) is added to the mixture, and the resulting mixture is refluxed for 24 hours. The reaction mixture is cooled to room temperature, diluted with water (600 ml) and extracted using ethyl acetate. The combined organic extracts are dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and the filtrate evaporated under reduced pressure. The residue is further purified by column chromatography on silica gel, eluting with 7% ethyl acetate in hexane to give 3-amino-4'-chloro-4-methylbiphenyl.

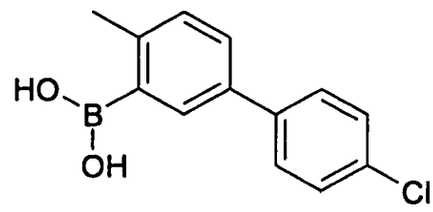
Step 2: Preparation of 3-bromo-4'-chloro-4-methylbiphenyl.



Hydrobromic acid (48% wt. in water, 120 ml) is added dropwise to a suspension of 5-(4-chlorophenyl)-2-methylaniline (21 g, 0.09 mol) in water (80 ml), and the mixture is stirred until the solid is dissolved. The mixture is cooled to -5 °C and a solution of sodium nitrite (10.12 g, 0.14 mol) in water (50 ml) is added dropwise, maintaining the temperature at 0-5 °C. The reaction mixture is stirred for 1 hour, then added to a pre-cooled solution of cuprous bromide (17.9 g, 0.12

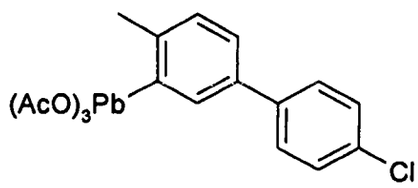
mol) in hydrobromic acid (48% wt. in water, 120 ml) at 0 °C. The reaction mixture is stirred and allowed to warm to room temperature overnight. The mixture is extracted with ethyl acetate, and the organic extracts are combined, dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and the filtrate is concentrated under reduced pressure. The residue is further purified by column chromatography on silica gel, eluting with 2% ethyl acetate in hexane to give 3-bromo-4'-chloro-4-methylbiphenyl.

Step 3: Preparation of 4'-chloro-4-methylbiphen-3-ylboronic acid.



5-(4-chlorophenyl)-2-methyl-1-bromobenzene (5.0 g, 0.02 mol) is dissolved in tetrahydrofuran (125 ml), and the temperature is brought to -78 °C. *n*-Butyllithium (1.33 molar solution in hexanes, 17.3 ml,) is added dropwise over 30 minutes, maintaining the temperature at approximately -78 °C. The reaction mixture is stirred for one and a half hours at -78 °C, then trimethylborate (2.58 g, 0.024 mol) is added dropwise and the reaction mixture stirred for three and a half hours, allowing it to warm to 0 °C. A solution of 2N aqueous hydrochloric acid (50 ml) is then added dropwise, and once the addition is complete the mixture is stirred for 2 hours. The mixture is concentrated under reduced pressure to remove most of the tetrahydrofuran, then diluted with water (~ 80 ml) and extracted with diethyl ether. The organic extracts are combined, dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and the filtrate is evaporated under reduced pressure. The residue is further purified by column chromatography on silica gel, eluting with 7% ethyl acetate in hexane to give 4'-chloro-4-methylbiphen-3-ylboronic acid.

Step 4: Preparation of 4'-chloro-4-methylbiphen-3-yllead triacetate.



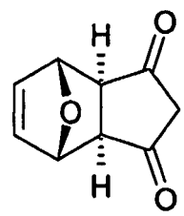
Step 4a

To a mixture of lead tetraacetate (2.44 g, 5.50 mmol) and mercuric diacetate (0.16 g, 0.50 mmol), thoroughly flushed with nitrogen, is added anhydrous chloroform (6 ml). This mixture is warmed to 40 °C, and 4'-chloro-4-methylbiphen-3-ylboronic acid (1.23 g, 5.00 mmol) is added in one portion, and the suspension is heated at this temperature for 5 hours. After cooling to room temperature the mixture is concentrated to a small volume, then triturated with hexanes and filtered to yield crude 4'-chloro-4-methylbiphen-3-yllead triacetate.

Step 4b

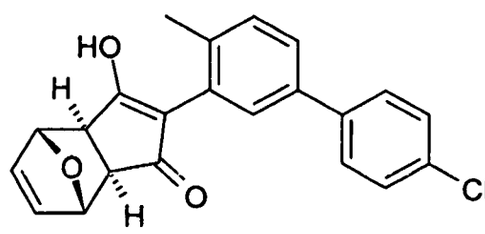
Crude 4'-chloro-4-methylbiphen-3-yllead triacetate (1.50 g) is dissolved in anhydrous chloroform (20ml), to which is added powdered anhydrous potassium carbonate (0.59 g, 4.24 mmol) followed by rapid stirring for 5 minutes. Solids are removed by filtration, and the organic solution is concentrated to afford pure 4'-chloro-4-methylbiphen-3-yllead triacetate.

Step 5: Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-8-ene-3,5-dione.



Furan (13.9 ml, 0.19 mol) is added to cyclopentene-1,4-dione (18.4 g, 0.19 mol) and the reaction mixture is stirred at room temperature for 5 days. The mixture is diluted with methanol and (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-8-ene-3,5-dione is collected by filtration, and used without further purification in the next step.

Step 6: Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(4'-chloro-4-methylbiphenyl-3-yl)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-8-ene-3,5-dione.

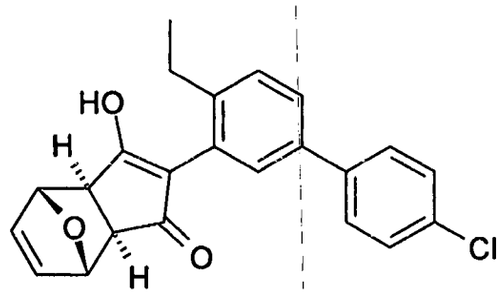


To a mixture of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-8-ene-3,5-dione (374 mg, 2.3 mmol) and phenanthroline (610 mg, 5 mmol) under an atmosphere of nitrogen is added dry toluene (20 ml) and 4'-chloro-4-methylbiphen-3-yllead triacetate (2.0 g, 3.4 mmol).The reaction mixture is heated at reflux for 3.5 hours, then cooled to room temperature, acidified to pH1 with 2N aqueous hydrochloric acid (20 ml), ethyl acetate (20 ml) added and the mixture is filtered to remove solids. The filtrate is poured into a separating funnel and extracted with ethyl acetate. The organic extracts are combined, dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and the filtrate is evaporated under reduced pressure. The crude product is purified by column chromatography on silica gel to give (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(4'-chloro-4-methylbiphenyl-3-yl)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-8-ene-3,5-dione.

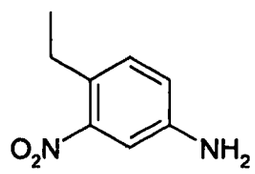
1H NMR ($CDCl_3$) δ_H 7.31 - 7.10 (7H, m), 6.54 - 6.49 (2H, m), 5.17 (1H, s), 5.13 (1H, s), 3.16 (1H, d), 2.77 (1H, d), 2.26 (3H, s).

Example 2

Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(4'-chloro-4-ethylbiphen-3-yl)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-8-ene-3,5-dione.



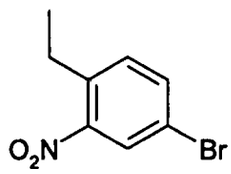
Step 1: Preparation of 4-ethyl-3-nitroaniline.



Ammonium nitrate (39.6 g, 0.49 mol) is added portionwise to a chilled (ice-bath) solution of 4-ethylaniline (20 g, 0.16 mol) in concentrated sulfuric acid (100ml), maintaining the temperature at –10 °C to 0 °C by external cooling. The reaction mixture is stirred for two hours, then poured

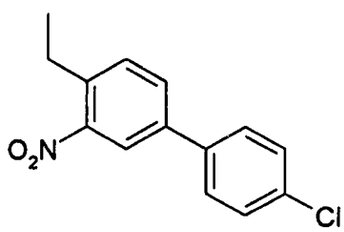
onto crushed ice, and the precipitate is collected by filtration. The solid is taken up in water, the solution made neutral by addition of dilute aqueous sodium hydroxide solution and extracted with ethyl acetate. The organic extracts are combined, dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and the filtrate is evaporated under reduced pressure to give 4-ethyl-3-nitroaniline.

Step 2: Preparation of 4-bromo-1-ethyl-2-nitrobenzene.



Hydrobromic acid (48% wt. in water, 240 ml) is added dropwise to a suspension of 4-ethyl-3-nitroaniline (20 g, 0.12 mol) in water (80 ml), and the mixture is stirred until the solid dissolves. The mixture is cooled to -5 °C and a solution of sodium nitrite (19.8 g, 0.28 mol) in water (100 ml) is added dropwise, maintaining the temperature at 0-5 °C. Once the addition is complete, the cooling bath is removed and the reaction mixture is stirred for one hour at room temperature. The mixture is added dropwise to a pre-cooled solution of cuprous bromide (22.4 g, 0.16 mol) in hydrobromic acid (48% wt. in water) at 0 °C. The reaction mixture is stirred and allowed to warm to room temperature over three hours. The mixture is extracted with diethyl ether, and the organic extracts are combined, dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and the filtrate is concentrated under reduced pressure. The residue is further purified by column chromatography on silica gel, eluting with hexane to give 4-bromo-1-ethyl-2-nitrobenzene.

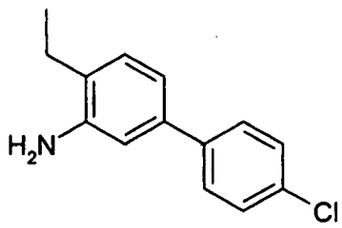
Step 3: Preparation of 4'-chloro-4-ethyl-3-nitrobiphenyl.



To 4-bromo-1-ethyl-2-nitrobenzene (20.0 g, 87 mmol) in 1,2-dimethoxyethane (150 ml) is added, at room temperature, 4-chlorophenylboronic acid (14.98 g, 96 mmol) and tetrakis-(triphenylphosphine)palladium(0) (2.0 g, 1.74 mmol) and nitrogen gas is bubbled through the mixture. After stirring for 10 minutes at 20 °C, a solution of sodium carbonate (73.8 g, 0.696 mol)

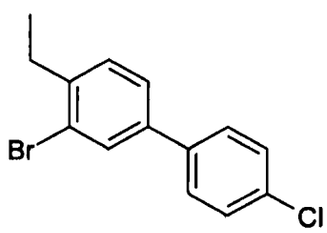
in water (350 ml) is added and mixture is refluxed for 16 hours. The reaction mixture is cooled to room temperature, filtered through diatomaceous earth, washing with ethyl acetate (200 ml). The mixture is poured into a separating funnel and the two phases are separated. The aqueous phase is extracted with ethyl acetate. The organic extracts are combined, dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and the filtrate is evaporated under reduced pressure to give 4'-chloro-4-ethyl-3-nitrobiphenyl (23.84 g) as a brown oil used without further purification in the next step.

Step 4: Preparation of 3-amino-4'-chloro-4-ethylbiphenyl.



4-(4-chlorophenyl)-1-ethyl-2-nitrobenzene (22.6 g, 86 mmol) is suspended in methanol (250 ml) and the reaction mixture is stirred at room temperature. Water (100 ml) is added, followed by zinc dust (39.0 g, 0.60 mol) and ammonium chloride (13.8 g, 0.26 mol) and the mixture is heated to reflux for 1 hour. The reaction mixture is cooled to room temperature, filtered through diatomaceous earth and the filtrate is evaporated under reduced pressure to remove most of the methanol. The residue is partitioned between ethyl acetate and water and the aqueous phase is re-extracted with ethyl acetate. The organic extracts are combined, washed with water and brine, dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and the filtrate is evaporated under reduced pressure to give 3-amino-4'-chloro-4-ethylbiphenyl (15.0 g) as a colourless solid. The product is used directly without further purification in Step 5.

Step 5: Preparation of 3-bromo-4'-chloro-4-ethylbiphenyl.



Step 5a

3-Amino-4'-chloro-4-ethylbiphenyl (60.0 g, 0.26 mol) is added portionwise to a mixture of hydrobromic acid (48% wt. in water, 350 ml) and water (250 ml), and once the addition is complete the mixture is heated to 40 °C and stirred for 20 minutes, before being cooled to 5 °C in an ice bath. A solution of sodium nitrite (20.65 g, 0.30 mol) in water (100 ml) is added dropwise over 45 minutes, and once the addition is complete the mixture is stirred at 5 °C for a further 45 minutes.

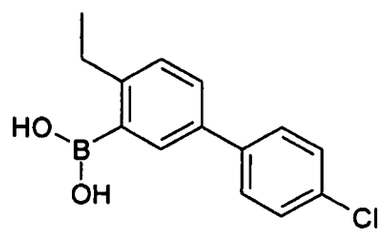
Step 5b

Meanwhile, hydrobromic acid (48% wt. in water, 400 ml) is heated and stirred at 70 °C and copper sulfate pentahydrate (74.75 g, 0.30 mol) is added in one portion and the mixture is stirred at 70 °C for two minutes to give a dark purple solution, and then copper powder (26.44 g, 0.42 mol) is added in one portion, resulting in a pink suspension.

Step 5c

The mixture containing the diazonium salt (prepared in step 5a) is added portionwise over 70 minutes to the stirred mixture prepared in Step 5b at 70 °C (in between additions the mixture containing the diazonium salt is kept cold in an ice bath). Once the addition is complete the mixture is stirred at 70 °C for a further 30 minutes and then allowed to cool to room temperature, and extracted with ethyl acetate. The organic extracts are combined, washed with water and brine, dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and the filtrate is evaporated under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel affords 3-bromo-4'-chloro-4-ethylbiphenyl.

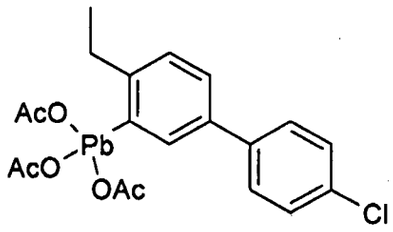
Step 6: Preparation of 4'-chloro-4-ethylbiphen-3-ylboronic acid.



3-Bromo-4'-chloro-4-ethylbiphenyl (10 g, 0.03 mol) is dissolved in tetrahydrofuran (250 ml), and the temperature is brought to -78 °C. *n*-Butyllithium (1.33 molar solution in hexanes, 34.6 ml) is added dropwise over 30 minutes, maintaining the temperature at around -78 °C. The reaction

mixture is stirred for one and a half hours, then trimethylborate (4.9 g, 0.05 mol) is added dropwise and the reaction mixture is stirred for two hours. A solution of 2N aqueous hydrochloric acid (100 ml) is added dropwise, and once the addition is complete the mixture is stirred for two hours. The mixture is concentrated to remove most of the tetrahydrofuran, then diluted with water and extracted with diethyl ether. The organic extracts are washed with water and brine, combined, dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and the filtrate is evaporated under reduced pressure. The residue is further purified by column chromatography on silica gel, eluting with 7% ethyl acetate in hexane to give 4'-chloro-4-ethylbiphen-3-ylboronic acid.

Step 7: Preparation of 4'-chloro-4-ethylbiphen-3-yllead triacetate.



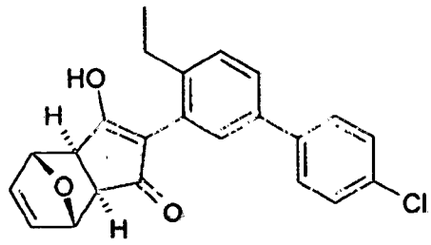
Step 7a

To a mixture of lead tetraacetate (2.15 g, 4.85 mmol) and mercuric diacetate (0.15 g, 0.47 mmol), thoroughly flushed with nitrogen, is added anhydrous chloroform (6 ml). This mixture is warmed to 40 °C, and 4'-chloro-4-ethylbiphen-3-ylboronic acid (1.17 g, 4.50 mmol) is added in one portion and the suspension is heated at this temperature for 5 hours. The mixture is then cooled to room temperature, concentrated to a small volume and triturated with hexanes and filtered to yield crude 4'-chloro-4-ethylbiphen-3-yllead triacetate.

Step 7b

Crude 4'-chloro-4-ethylbiphen-3-yllead triacetate (1.50 g) is dissolved in anhydrous chloroform (20 ml), to which is added powdered anhydrous potassium carbonate (0.58 g, 4.16mmol) followed by rapid stirring for 5 minutes. The solids are removed by filtration, and the organic solution is concentrated to afford pure 4'-chloro-4-ethylbiphen-3-yllead triacetate.

Step 8: Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(4'-chloro-4-ethylbiphen-3-yl)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-8-ene-3,5-dione.

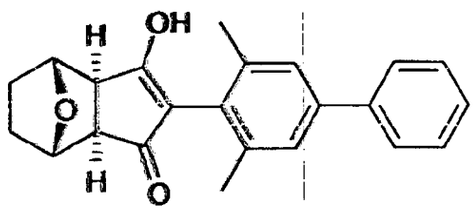


To a mixture of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-8-ene-3,5-dione (1.7 g, 0.01 mol), 4-dimethylaminopyridine (5.0 g, 0.04 mol) and 4'-chloro-4-ethylbiphen-3-yllead triacetate (9.2 g, 0.015 mol) under an atmosphere of nitrogen is added dry chloroform (50 ml)).The reaction mixture is heated at 40 °C for 5 hours, then cooled to room temperature. The mixture is diluted with ethyl acetate (50 ml), acidified with 2N aqueous hydrochloric acid (50 ml), and the mixture is filtered to remove solids. The filtrate is poured into a separating funnel and extracted with ethyl acetate. The organic extracts are combined, dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and the filtrate is evaporated under reduced pressure. The crude product is purified by column chromatography on silica gel to give (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(4'-chloro-4-ethylbiphen-3-yl)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-8-ene-3,5-dione.

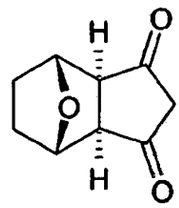
1H NMR ($CDCl_3$) δ_H 7.52 - 7.47 (3H, m), 7.40 - 7.37 (3H, m), 7.25 (1H, m), 6.51 (2H, s), 5.10 (2H, br. s), 2.81 (2H, br. s), 2.53 (2H, q), 1.15 - 1.12 (3H, m).

Example 3

Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(3,5-dimethylbiphen-4-yl)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione.

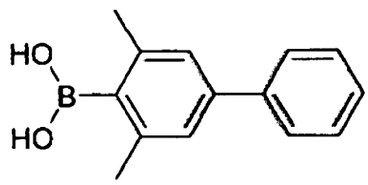


Step 1: Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione.



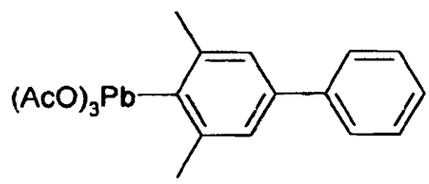
(*1RS,2SR,6RS,7SR*)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-8-ene-3,5-dione (2.1 g, 12.8 mmol), prepared in Example 1, Step 5, is dissolved in warm methanol (180 ml) and the mixture is allowed to cool to room temperature. The mixture is then hydrogenated in the presence of 5% palladium on carbon (approx. 50 mg) at 3.5 bar for 4 hours. The catalyst is removed by filtration through diatomaceous earth and the filtrate is concentrated under reduced pressure to afford (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione.

Step 2: Preparation of 3,5-dimethylbiphen-4-ylboronic acid.



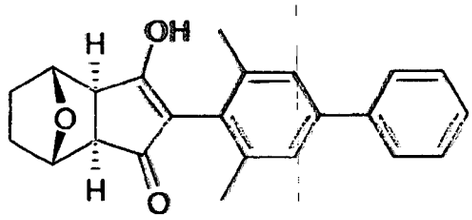
t-Butyllithium (1.7 M solution in hexane, 36.2 ml, 61.6 mmol) is added dropwise to a solution of 3,5-dimethylbiphenyl (7.27g, 28 mmol) in dry tetrahydrofuran (150 ml) at -78 °C under an atmosphere of nitrogen. The reaction mixture is stirred at -78 °C for 30 minutes, then trimethylborate (9.54 ml, 84 mmol) is added. The resulting mixture is stirred at -78 °C for 30 minutes and then allowed to warm to room temperature. The reaction mixture is acidified with 10% aqueous hydrochloric acid solution and extracted with diethyl ether. The organic layers are combined, dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and the filtrate is evaporated to dryness to give a yellow solid. The crude product is triturated with isohexane and filtered to give 3,5-dimethylbiphen-4-ylboronic acid.

Step 3: Preparation of 3,5-dimethylbiphen-4-yllead triacetate.



To a solution of lead tetraacetate (4.3 g, 9.7 mmol) in dry chloroform (15 ml) at 40 °C is added 3,5-dimethylbiphen-4-ylboronic acid (2.0 g, 8.8 mmol) in one portion under an atmosphere of nitrogen. The reaction mixture is stirred at 40 °C for 4 hours, and then is cooled to room temperature and filtered, washing the residual solid with chloroform (50 ml). The filtrate is filtered through a plug of potassium carbonate on diatomaceous earth and the filtrate is evaporated to afford 3,5-dimethylbiphen-4-yllead triacetate. The reagent is diluted in chloroform and used as a standard solution.

Step 4: Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(3,5-dimethylbiphen-4-yl)-10-oxa-tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione.

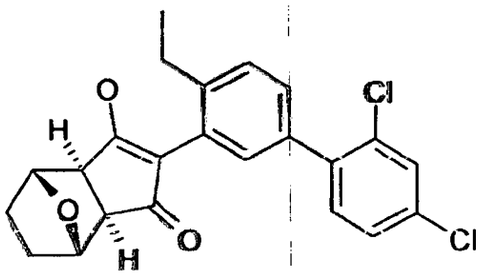


To a mixture of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione (166 mg, 1 mmol) and 4-dimethylaminopyridine (610 mg, 5 mmol) under an atmosphere of nitrogen is added dry chloroform (5.6 ml), and the mixture is stirred at room temperature until all the solids are dissolved. To this solution is then added dry toluene (2 ml), and 3,5-dimethylbiphen-4-yllead triacetate (0.5 M solution in dry chloroform, 2.4 ml, 1.2 mmol).The reaction mixture is heated at reflux for 1 hour, then cooled to room temperature, acidified to pH1 with 2N aqueous hydrochloric acid, filtered and extracted with dichloromethane. The organic extracts are combined, dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and the filtrate evaporated under reduced pressure. The crude product is purified by column chromatography on silica gel to give (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(3,5-dimethylbiphen-4-yl)-10-oxa-tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione.

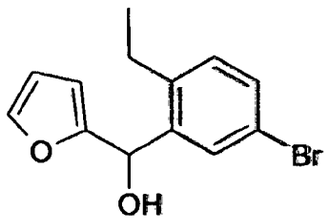
^{1}H NMR (400MHz, d_6-MeOH) δ_H 7.60 (2H, d), 7.43 (2H, t), 7.39 - 7.31 (3H, *m*), 4.64 (2H, m), 2.90 (2H, s), 2.19 (6H, s), 1.89 – 1.82 (2H, m), 1.73 - 1.57 (2H, m).

Example 4

Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(2',4'-dichloro-4-ethylbiphen-3-yl)-10-oxa-tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione

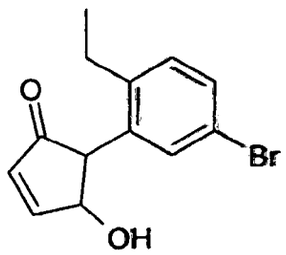


Step 1: Preparation of (5-bromo-2-ethylphenyl)furan-2-ylmethanol



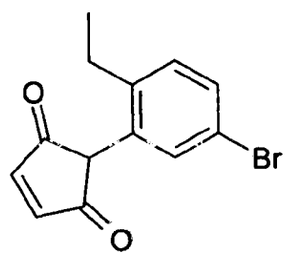
4-Bromo-2-iodoethyl benzene (50.0 g, 0.161 mol) is dissolved in anhydrous tetrahydrofuran (250 ml) and cooled to -70 °C under an atmosphere of nitrogen. Isopropylmagnesium chloride (2 M solution in tetrahydrofuran, 100 ml, 0.200 mmol) is added dropwise with vigorous stirring over 40 minutes, maintaining the internal temp below -60 °C by external cooling. When the addition is complete, the reaction is stirred at -70 °C for 20 minutes then allowed to warm to room temperature over 1 hour and 20 minutes. The reaction mixture is then cooled to -70 °C and a solution of 2-furaldehyde (16 ml, 18.6 g, 190 mmol) in tetrahydrofuran (50 ml) is added dropwise over 40 minutes. On completion of the addition, the reaction is allowed to warm to room temperature and stirred at room temperature for 3 hours. Saturated aqueous ammonium chloride solution (~500 ml) is added and the mixture is extracted into ethyl acetate. The organic solutions are combined, washed with brine, dried over anhydrous magnesium sulfate and concentrated under reduced pressure. The residue is further purified by column chromatography on silica gel to give (5-bromo-2-ethylphenyl)furan-2-ylmethanol.

Step 2: Preparation of 5-(5-bromo-2-ethylphenyl)-4-hydroxycyclopent-2-enone.



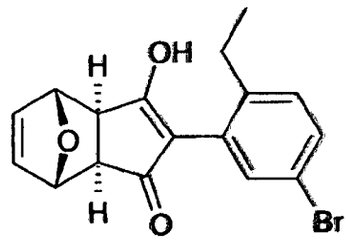
A solution of (5-bromo-2-ethylphenyl)furan-2-ylmethanol (40.73 g, 0.145 mol) in acetone (1150 ml) and water (170 ml) is heated to 55 °C and 30 drops of polyphosphoric acid are added. The mixture is stirred at 55 °C for 44 hours, then cooled to room temperature. The reaction mixture is concentrated under reduced pressure to remove most of the acetone then ethyl acetate (500 ml) is added, and the reaction mixture is partitioned. The aqueous phase is extracted into ethyl acetate and the organic solutions are combined, washed with saturated aqueous sodium bicarbonate solution and brine, dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and the filtrate is concentrated under reduced pressure. The residue is purified by column chromatography on silica gel to give 5-(5-bromo-2-ethylphenyl)-4-hydroxycyclopent-2-enone.

Step 3: Preparation of 2-(5-bromo-2-ethylphenyl)cyclopent-4-ene-1,3-dione.



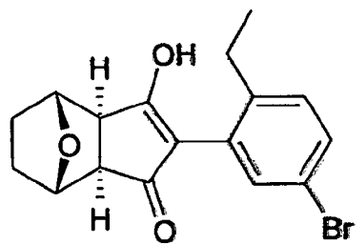
Jones' reagent (75 ml of 1.67 M solution, 125 mmol) is added dropwise over 30 minutes to a cooled (ice-bath) solution of 5-(5-bromo-4-ethylphenyl)-4-hydroxycyclopent-2-enone (33 g, 117 mmol) in acetone (400 ml). The mixture is stirred for 20 minutes, then the cooling bath is removed and the mixture is stirred for 1 hour at room temperature. Isopropanol (150 ml) is added to the yellow slurry and the mixture is stirred at room temperature for 2 hours. The mixture is diluted with ethyl acetate and washed with brine, dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and the filtrate is evaporated under reduced pressure to give 2-(5-bromo-2-ethylphenyl)cyclopent-4-ene-1,3-dione.

Step 4: Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(5-bromo-2-ethylphenyl)-10-oxatricyclo-[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-8-en-3,5-dione.



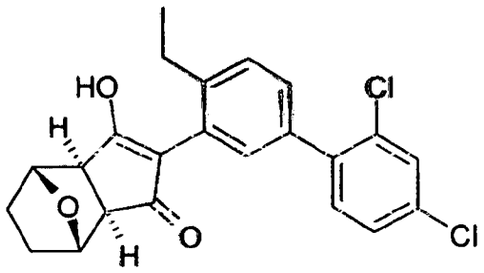
Furan (4.0 ml, 55.0 mmol) and magnesium iodide (1.00 g, 3.6 mmol) are added to a solution of 2-(5-bromo-2-ethylphenyl)cyclopent-4-ene-1,3-dione (5.0 g, 17.9 mmol) in dichloromethane (20 ml) and the mixture is stirred at room temperature for 3 days. A further quantity of furan (1.3 ml, 17.8 mmol) is added and stirring continued for 18 hours, and then a further quantity of furan (1.3 ml, 17.8 mmol) is added and the mixture is stirred for 48 hours, and then allowed to stand at room temperature for 5 days. The reaction mixture is dissolved in methanol and concentrated under reduced pressure. The residue is purified by column chromatography on silica gel to give (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(5-bromo-2-ethylphenyl)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-8-en-3,5-dione.

Step 5: Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(5-bromo-2-ethylphenyl)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione.



A solution of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(5-bromo-2-ethylphenyl)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]-dec-8-en-3,5-dione (3.00 g , 8.6 mmol) in methanol (250 ml) is hydrogenated at 3.5 bar over 5% palladium on carbon for 2 hours at room temperature. The catalyst is removed by filtration through diatomaceous earth and the solvent is evaporated under reduced pressure to give (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(5-bromo-2-ethylphenyl)-10-oxatricyclo-[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione.

Step 6: Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(2',4'-dichloro-4-ethylbiphen-3-yl)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione

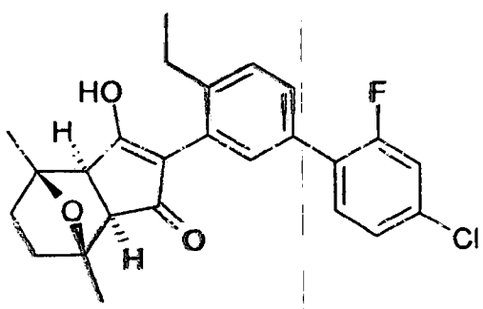


A mixture of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(5-bromo-2-ethylphenyl)-10-oxatricyclo-[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-8-en-3,5-dione (104 mg, 0.3 mmol), 2,4-dichlorophenylboronic acid (114 mg, 0.6 mmol) and cesium fluoride (449 mg, 3.0 mmol) in degassed 1,2-dimethoxyethane (1.5 ml) are stirred under nitrogen at room temperature for 40 minutes. [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II) complex with dichloromethane (39 mg, 0.06 mmol) is added, followed by a further quantity of 1,2-dimethoxyethane (1 ml) and reaction mixture is heated to 80 °C for 16 hours. The mixture is cooled to room temperature, then diluted with dichloromethane and filtered through a small plug of diatomaceous earth. The filtrate is concentrated under reduced pressure and the residue is purified by column chromatography on silica gel to give (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(2',4'-dichloro-4-ethylbiphen-3-yl)-1,7-dimethyl-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione.

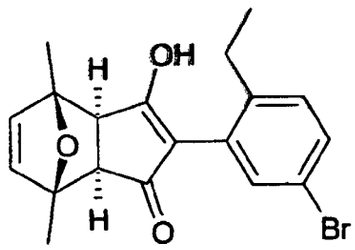
^{1}H NMR (400MHz, d_4-MeOH) δ_H 7.52 – 7.51 (1H, m), 7.35 – 7.32 (4H, m), 7.03 (1H, s), 4.61 – 4.60 (2H, m), 2.24 (2H, s), 2.52 (2H, q), 1.82 – 1.79 (2H, m), 1.67 – 1.64 (2H, m), 1.12 (3H, t)

Example 5:

Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(4'-chloro-4-ethyl-2'-fluorobiphen-3-yl)-1,7-dimethyl-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione.

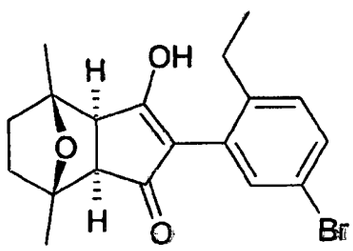


Step 1: Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(5-bromo-2-ethylphenyl)-1,7-dimethyl-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-8-en-3,5-dione.



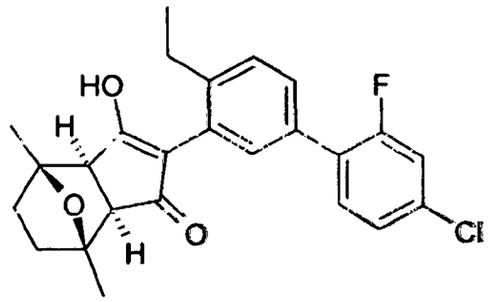
2,5-Dimethylfuran (2.3 ml, 21.6 mmol) and magnesium iodide (0.40 g, 1.4 mmol) are added to a solution of 2-(5-bromo-2-ethylphenyl)cyclopent-4-ene-1,3-dione (2.0 g , 7.2 mmol) in dichloromethane (10 ml) and the mixture is stirred at room temperature for 3 days. The reaction mixture is concentrated under reduced pressure and the residue is purified by column chromatography on silica gel to give (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(5-bromo-2-ethylphenyl)-1,7-dimethyl-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-8-en-3,5-dione.

Step 2: Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(5-bromo-2-ethylphenyl)-1,7-dimethyl-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione.



A solution of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(5-bromo-2-ethylphenyl)-1,7-dimethyl-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-8-en-3,5-dione (1.63 g , 4.3 mmol) in methanol (200 ml) is hydrogenated at 3.5 bar over 5% palladium on carbon for 1 hour and 30 minutes at room temperature. The catalyst is removed by filtration through diatomaceous earth and the solvent is evaporated under reduced pressure. Trituration with diethyl ether gives (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(5-bromo-2-ethylphenyl)-1,7-dimethyl-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione.

Step 3: Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(4'-chloro-4-ethyl-2'-fluorobiphen-3-yl)-1,7-dimethyl-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione.

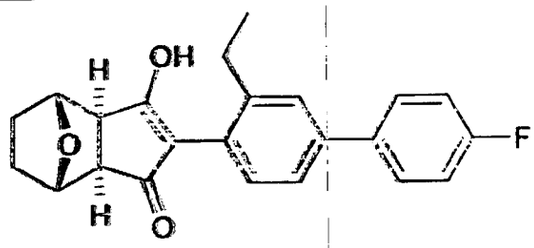


A mixture of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(5-bromo-2-ethylphenyl)-1,7-dimethyl-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-8-en-3,5-dione (113 mg, 0.3 mmol), 4-chloro-2-fluorophenylboronic acid (103 mg, 0.6 mmol) and cesium fluoride (449 mg, 3.0 mmol) in degassed 1,2-dimethoxyethane (1.5 ml) are stirred under nitrogen at room temperature for 40 minutes. [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II) complex with dichloromethane (48 mg, 0.06 mmol) is added, followed by a further quantity of 1,2-dimethoxyethane (1 ml) and reaction mixture is heated to 80 °C for 18 hours. The mixture is cooled to room temperature, then diluted with dichloromethane and filtered through a small plug of diatomaceous earth. The filtrate is evaporated and the residue is purified by column chromatography on silica gel, to give (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(4'-chloro-4-ethyl-2'-fluorobiphen-3-yl)-1,7-dimethyl-10-oxatricyclo-[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione.

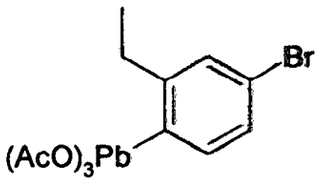
^{1}H NMR (400MHz, d_4-MeOH) 7.45 – 7.43 (1H, m), 7.38 – 7.31 (2H, m), 7.16 – 7.13 (3H, m), 2.78 (2H, br. s), 2.54 (2H, br. m), 1.75 – 1.70 (4H, m), 1.56 (6H, s), 1.15 (3H, t)

Example 6

Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(3-ethyl-4'-fluorobiphen-4-yl)-10-oxatricyclo-[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione.

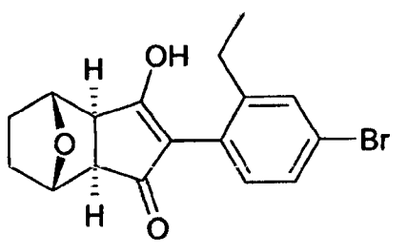


Step 1: Preparation of 4-bromo-2-ethylphenyllead triacetate.



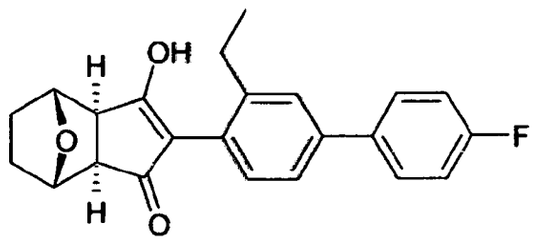
Dry chloroform (30 ml) is added to a mixture of lead tetraacetate (8.52 g, 19.3 mmol) and mercuric diacetate (0.28 g, 0.875 mmol) under an atmosphere of nitrogen, and the reaction mixture is stirred and heated to 40 °C. 4-Bromo-2-ethylphenylboronic acid (4.0 g, 17.5 mmol) is added in one portion and the mixture is stirred at 40 °C for 4 hours. The reaction mixture is cooled to 0 °C, and potassium carbonate (2.66 g, 19.3 mmol) is added portionwise. The mixture is stirred for 5 minutes, then filtered through a small plug of diatomaceous earth, washing with chloroform. The filtrate concentrated under reduced pressure to give 4-bromo-2-ethylphenyllead triacetate.

Step 2: Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(4-bromo-2-ethylphenyl)-10-oxatricyclo-[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione.



4-Dimethylaminopyridine (3.67 g, 30.0 mmol) and toluene (10 ml) are added to a solution of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione (1.0 g, 6.0 mmol) in chloroform (40 ml) and the reaction mixture is heated to 80 °C. 4-Bromo-2-ethylphenyllead triacetate (5.13 g, 9.04 mmol) is added portionwise over 20 minutes, and once the addition is complete the reaction mixture is stirred at 80 °C for a further 4 hours. The mixture is cooled to room temperature, 2M aqueous hydrochloric acid (40 ml) is added, and the mixture is stirred vigorously for 15 minutes, then filtered through a small plug of diatomaceous earth, washing with dichloromethane (40 ml). The organic phase is separated, and the aqueous phase is extracted with dichloromethane. The organic solutions are combined, dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and the filtrate is concentrated under reduced pressure. The residue is purified by column chromatography on silica gel to give (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(4-bromo-2-ethylphenyl)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]-decane-3,5-dione.

Step 3: Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(3-ethyl-4'-fluorobiphen-4-yl)-10-oxatricyclo-[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione.



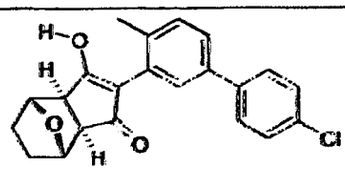
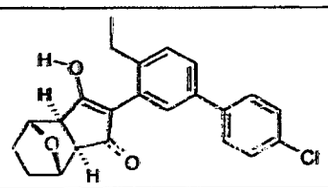
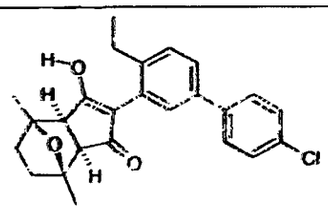
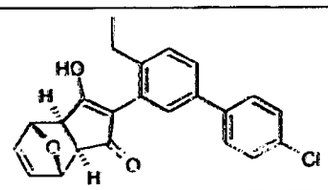
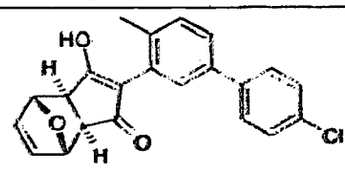
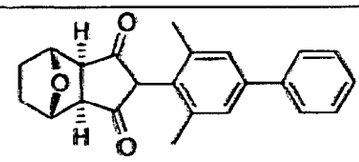
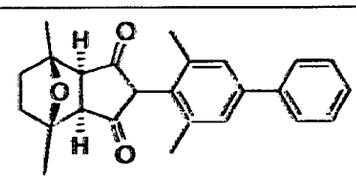
A mixture of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(4-bromo-2-ethylphenyl)-10-oxatricyclo-[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione (200 mg, 0.57 mmol), 4-fluorophenylboronic acid (112 mg, 0.80 mmol) and cesium fluoride (260 mg, 1.71 mmol) are stirred together in degassed 1,2-dimethoxyethane (5 ml) at room temperature under an atmosphere of nitrogen for 40 minutes at room temperature. [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II) complex with dichloromethane (74mg, 0.09 mmol) is added, and the reaction mixture is heated to 80 °C for 20 hours. The mixture is cooled to room temperature, filtered through a plug of diatomaceous earth, washing with 2M aqueous hydrochloric acid and dichloromethane. The organic phase is collected, and the aqueous phase is extracted with dichloromethane. The organic solutions are combined, dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and the filtrate is concentrated under reduced pressure. The residue is purified by column chromatography on silica gel to give (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(3-ethyl-4'-fluorobiphen-4-yl)-10-oxatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione.

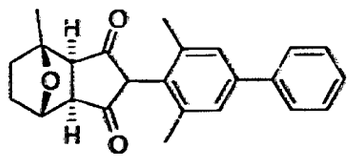
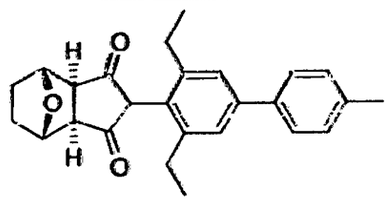
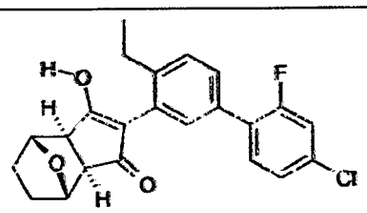
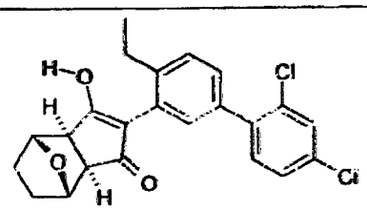
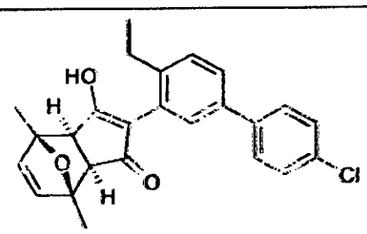
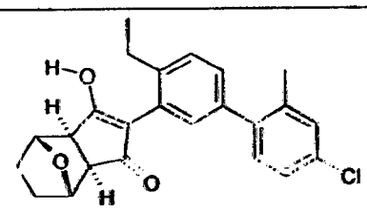
^{1}H NMR (400MHz, d_4-MeOH) δ_H 7.62 (2H, m), 7.46 (1H, m), 7.39 (1H, dd), 7.15 (2H, m), 7.06 (1H, d), 4.61 (2H, m), 2.85 (2H, s), 2.53 (2H, q), 1.78-1.86 (2H, m) 1.63-1.70 (2H, m), 1.12 (3H, t)

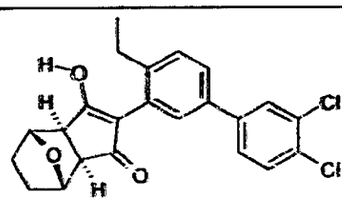
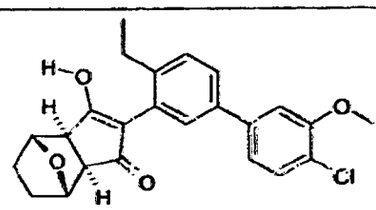
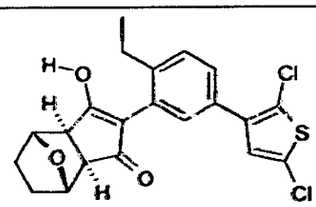
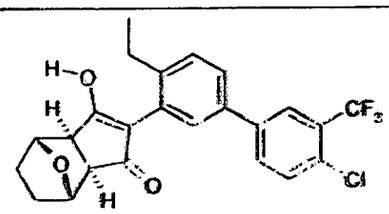
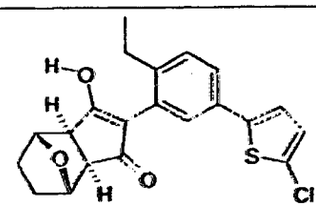
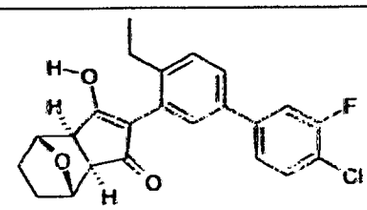
Additional compounds in Table T1 below are prepared by similar methods using appropriate starting materials.

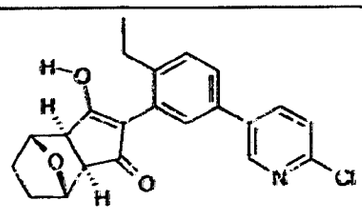
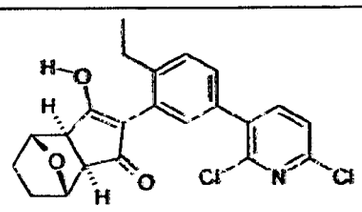
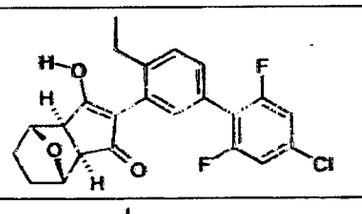
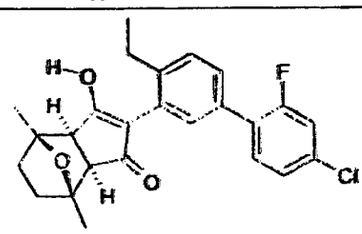
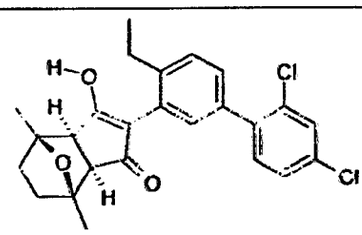
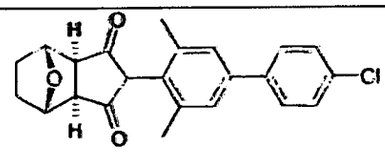
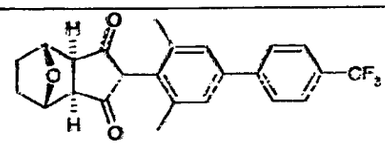
Where more than one tautomer or rotational conformer is observed in the proton NMR spectrum, the data shown below are for the mixture of isomers and conformers.

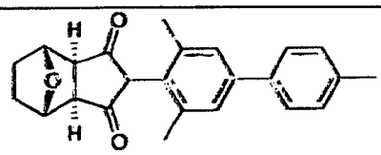
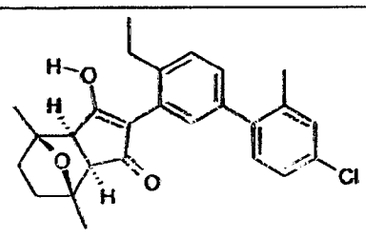
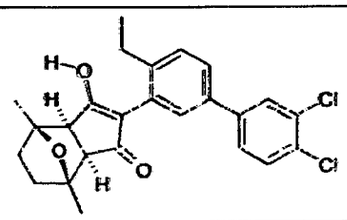
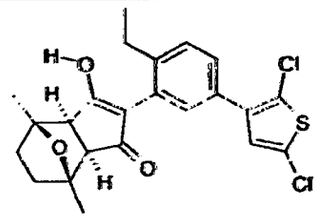
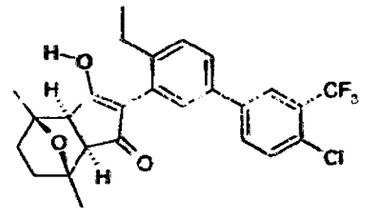
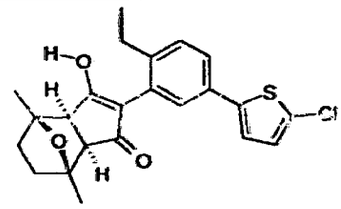
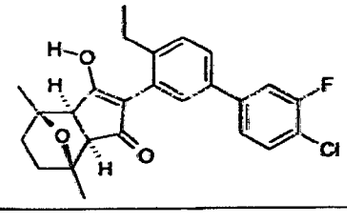
Table T1

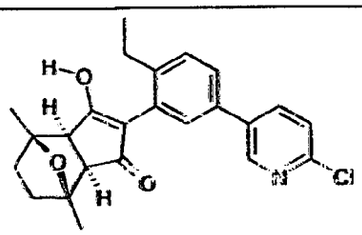
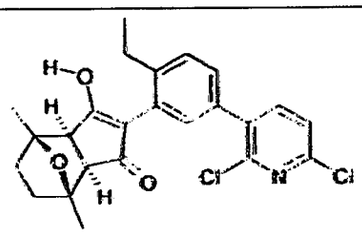
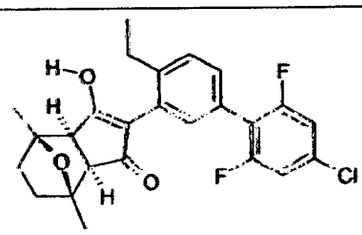
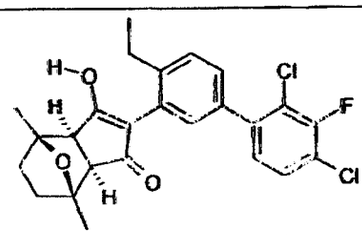
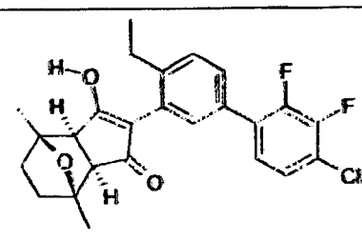
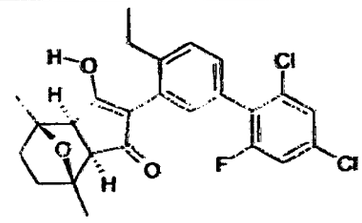
Compound Number	Structure	^{1}H nmr ($CDCl_3$ unless stated) or other physical data
T1		δ_H 7.52 – 7.19 (7H, m), 4.62 – 4.58 (2H, m), 2.69- 2.67 (2H, m), 2.12 (3H, s), 1.76 – 1.73 (2H, m), 1.47 – 1.41 (2H, m).
T2		δ_H 7.61 – 7.18 (7H, m), 4.62 (2H, br.s), 2.85 (2H, br. s), 2.52 (2H, q), 1.86 - 1.78 (2H, m), 1.68 – 1.63 (2H, m), 1.11 (3H, t).
T3		δ_H 7.51 – 7.47 (3H, m), 7.40 - 7.37 (3H, m), 7.23 (1H, apparent s), 2.81 (2H, br. s), 2.69 - 2.53 (2H, m), 1.75 – 1.72 (4H, m), 1.58 (6H, s), 1.16 (3H, t).
T4		δ_H 7.52 - 7.47 (3H, m), 7.40 - 7.37 (3H, m), 7.25 (1H, m), 6.51 (2H, s), 5.10 (2H, br. s), 2.81 (2H, br. s), 2.53 (2H, q), 1.15 - 1.12 (3H, m).
T5		δ_H 7.31 - 7.10 (7H, m), 6.54 - 6.49 (2H, m), 5.17 (1H, s), 5.13 (1H, s), 3.16 (1H, d), 2.77 (1H, d), 2.26 (3H, s).
T6		(d_4-MeOH) δ_H 7.60 (2H, d), 7.43 (2H, t), 7.39 - 7.31 (3H, m), 4.64 (2H, m), 2.90 (2H, s), 2.19 (6H, s), 1.88 – 1.82 (2H, m), 1.73 - 1.67 (2H, m).
T7		δ_H 7.55 (2H, d), 7.43 (2H, t), 7.36 - 7.30 (3H, m), 3.03 (1H, d), 2.69 (1H, d), 2.24 (3H, s), 2.18 (3H, s), 1.80-1.70 (4H, m), 1.57 (d, 6H).

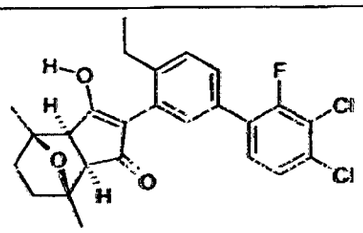
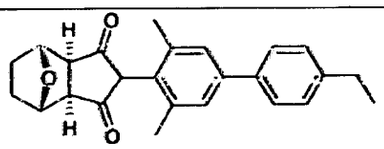
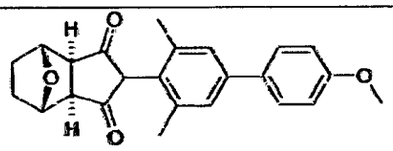
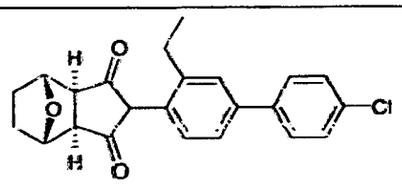
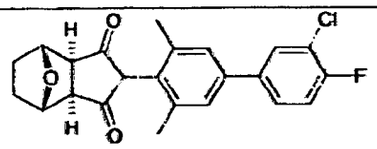
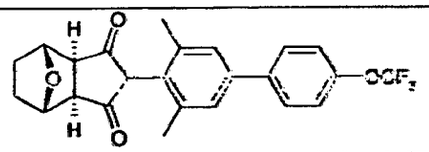
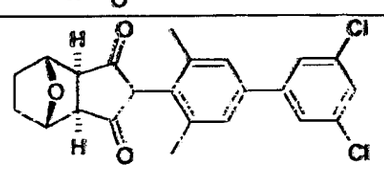
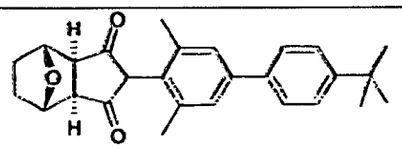
Compound Number	Structure	^{1}H nmr ($CDCl_3$ unless stated) or other physical data
T8		δ_H 7.56 (2H, d), 7.43 (2H, t), 7.36-7.31 (3H, m), 4.70 (0.5H, d), 4.66 (0.5H, d), 3.08 (0.5H, d), 2.94 (0.5H, d), 2.83 (0.5H, d), 2.62 (0.5H, d), 2.23 (3H, d), 2.18 (H, s), 2.04 - 1.94 (1H, m), 1.69 - 1.59 (6H, m).
T9		δ_H 7.47 (2H, d), 7.32 (2H, d), 7.24 (2H, d), 6.99 (1H, br s), 4.72(2H,s), 2.96 (1H, br s), 2.73 (1H, br s), 2.47 (4H, br m), 2.39 (3H, s), 1.84 (2H, br s), 1.58 (2H, d), 1.1 (6H, m).
T10		(d_4-MeOH) δ_H 7.48 – 7.41 (2H, m), 7.34 (1H, d), 7.26 – 7.24 (2H, m), 7.15 (1H, s), 4.61 (2H, s), 2.85 (2H, s), 2.51 (2H, q), 1.82 – 1.80 (2H, m), 1.65 (2H, d), 1.11 (3H, t).
T11		(d_4-MeOH) δ_H 7.52 – 7.51 (1H, m), 7.35 – 7.32 (4H, m), 7.03 (1H, s), 4.61 – 4.60 (2H, m), 2.84 (2H, s), 2.52 (2H, q), 1.82 – 1.79 (2H, m), 1.67 – 1.64 (2H, m), 1.12 (3H, t).
T12		(d_4-MeOH) δ_H 7.59 - 7.56 (2H, m), 7.51 (1H, dd), 7.42 - 7.39 (2H, m), 7.35 (1H, d), 7.26 (1H, d), 6.36 (2H, s), 2.80 (2H, s), 2.54 (2H, q), 1.63 (6H, s), 1.12 (3H, t).
T13		δ_H 7.28 (1H, s), 7.17 – 7.11 (4H, m), 6.96 (1H, s), 4.63 (2H, s), 2.73 (2H, s), 2.51 – 2.46 (2H, m), 2.22 (3H, s), 1.79 (2H, br. m), 1.55 (2H, d), 1.10 (3H, t).

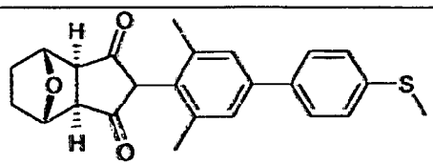
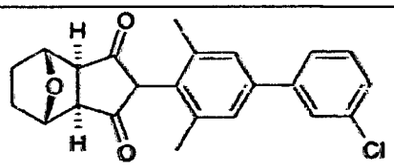
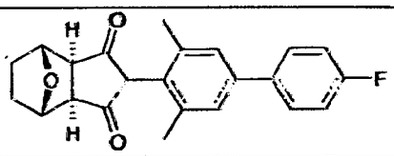
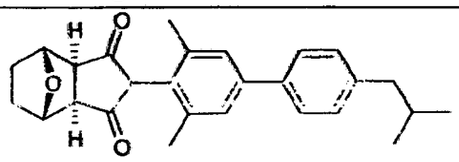
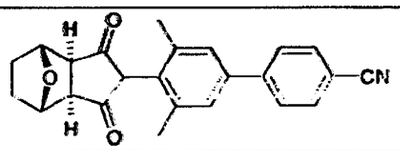
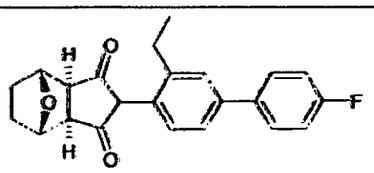
Compound Number	Structure	^{1}H nmr ($CDCl_3$ unless stated) or other physical data
T14		δ_H 7.60 (1H, s), 7.38 – 7.36 (3H, br. m), 7.29 – 7.27 (1H, br. m), 7.20 (1H, br. s), 4.65 (2H, s), 2.70 (2H, br. s), 2.50 – 2.40 (2H, br. m), 1.77 (2H, br. s), 1.49 (2H, br. s), 1.09 (3H, br. s).
T15		δ_H 7.41 (1H, d), 7.31 (2H, t), 7.22 (1H, br. s), 7.09 – 7.04 (2H, m), 4.66 (2H, s), 3.91 (3H, s), 2.75 (2H, s), 2.50 – 2.45 (2H, q), 1.82 – 1.80 (2H, m), 1.56 (2H, d), 1.09 (3H, t).
T16		δ_H 7.42 (1H, d), 7.28 (1H, d), 7.15 (1H, s), 6.87 (1H, s), 4.65 (2H, s), 2.71 (2H, s), 2.50 – 2.48 (2H, m), 1.77 (2H, br. s), 1.50 (2H, br. s), 1.13 – 1.08 (3H, br. m).
T17		δ_H 7.86 (1H, s), 7.65 (1H, s), 7.51 – 7.30 (4H, m), 4.70 (2H, s), 2.77 – 2.55 (4H, m), 1.82 (2H, br. s), 1.55 (2H, br. s), 1.15 (3H, br. apparent s).
T18		δ_H 7.56 – 7.54 (1H, br. m), 7.36 – 7.34 (1H, m), 7.22 – 7.18 (1H, m), 6.98 (1H, s), 6.82 (1H, s), 4.67 (2H, s), 2.73 (2H, s), 2.47 – 2.40 (2H, m), 1.79 (2H, s), 1.52 (2H, s), 1.09 (3H, br. apparent s).
T19		δ_H 7.41 – 7.38 (1H, m), 7.35 (1H, d), 7.30 (2H, d), 7.24 – 7.21 (2H, br. m), 4.66 (2H, s), 2.73 (2H, s), 2.51 – 2.46 (2H, m), 1.80 – 1.78 (2H, m), 1.52 (2H, d), 1.10 (3H, t).

Compound Number	Structure	^{1}H nmr ($CDCl_3$ unless stated) or other physical data
T20		δ_H 7.79 – 7.71 (2H, m), 7.22 – 7.20 (2H, m), 7.08 – 7.02 (2H, br. m), 4.75 (2H, s), 2.58 – 2.53 (4H, m), 1.85 – 1.84 (2H, br. m), 1.58 (2H, d), 1.08 (3H, t).
T21		δ_H 7.65 – 7.63 (1H, m), 7.32 – 7.26 (3H, m), 7.06 (1H, s), 4.64 (2H, s), 2.73 (2H, s), 2.50 – 2.48 (2H, m), 1.80 - 1.79 (2H, m), 1.54 – 1.53 (2H, m), 1.12 – 1.07 (3H, m).
T22		δ_H 7.37 – 7.32 (2H, m), 7.13 (1H, br. s), 6.98 (2H, d), 4.69 (2H, s), 2.75 – 2.53 (4H, m), 1.81 (2H, br. s), 1.55 (2H, br. s), 1.14 (3H, t).
T23		(d_4-MeOH) δ_H 7.45 – 7.43 (1H, m), 7.38 – 7.31 (2H, m), 7.16 – 7.13 (3H, m), 2.78 (2H, br. s), 2.54 (2H, br. m), 1.75 – 1.70 (4H, m), 1.56 (6H, s), 1.15 (3H, t)
T24		(d_4-MeOH) δ_H 7.52 (1H), 7.37 – 7.34 (4H, m), 7.05 (1H, s), 2.85 (2H, s), 2.56 – 2.54 (2H, m), 1.85 – 1.81 (2H, m), 1.69 – 1.66 (2H, m), 1.52 (6H, s), 1.14 (3H, t)
T25		(d_4-MeOH) δ_H 7.58 (2H, d), 7.40 (2H, d), 7.28 (2H, s), 4.61 (2H, m), 2.87 (2H, s), 2.15 (6H, s), 1.82 (2H, m), 1.67 (2H, m)
T26		(d_6-DMSO) δ_H 7.80 (2H, d), 7.74 (2H, d), 7.31 (2H, s), 4.46 (2H, s), 2.73 (2H, s), 2.04 (6H, d), 1.61 (2H, m), 1.51 (2H, m)

Compound Number	Structure	^{1}H nmr ($CDCl_3$ unless stated) or other physical data
T27		(d_3-Acetonitrile) δ_H 7.55 (2H, d), 7.33 (2H, s), 7.28 (2H, d), 4.60 (2H, d), 2.85 (2H, s), 2.16 (6H, d), 1.80 (2H, m), 1.65 (2H, m)
T28		δ_H 7.29 (1H, d), 7.20 – 7.07 (4H, m), 6.91 (1H, s), 2.73 (2H, br. s), 2.52 (2H, br. m), 2.22 (3H, s), 1.68 (4H, s), 1.53 (6H, s), 1.13 (3H, t).
T29		δ_H 7.59 (1H, s), 7.43 (2H, d), 7.34 (2H, d), 7.17 (1H, s), 2.76 (2H, br. s), 2.52 (2H, br. m), 1.71 (4H, s), 1.54 (6H, s), 1.12 (3H, t).
T30		δ_H 7.45 (1H, d), 7.35 (1H, d), 7.17 (1H, d), 6.87 (1H, s), 2.78 (2H, br. s), 2.57 – 2.53 (2H, br. m), 1.75 – 1.70 (4H, m), 1.56 (6H, s), 1.14 (3H, t).
T31		δ_H 7.80 (1H, s), 7.59 (1H, d), 7.46 (2H, dd), 7.35 (1H, d), 7.18 (1H, s), 2.76 (2H, br. s), 2.50 (2H, br. apparent s), 1.69 (4H, s), 1.54 (6H, s), 1.12 (3H, t).
T32		δ_H 7.35 (1H, d), 7.22 (1H, d), 7.11 (1H, s), 6.96 (1H, d), 6.82 (1H, d), 2.68 (2H, s), 2.44 (2H, br. apparent s), 1.64 (4H, s), 1.51 (6H, s), 1.07 (3H, t).
T33		δ_H 7.42 – 7.21 (5H, m), 7.14 (1H, s), 2.71 (2H, br. s), 2.49 – 2.47 (2H, br. m), 1.68 (4H, s), 1.52 (6H, s), 1.10 (3H, t).

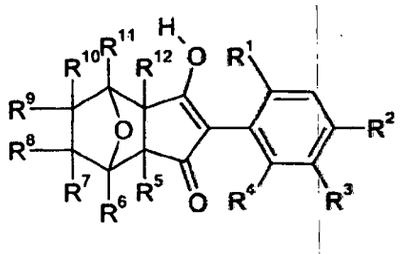
Compound Number	Structure	^{1}H nmr ($CDCl_3$ unless stated) or other physical data
T34		δ_H 7.67 (1H, d), 7.51 (1H, s), 7.15 (2H, br. s), 6.94 – 6.88 (2H, m), 2.57 (4H, br. m), 1.76 – 1.72 (4H, br. m), 1.63 (6H, br. s), 1.09 (3H, t).
T35		δ_H 7.63 (1H, d), 7.38 (2H, s), 7.29 (1H, d), 7.12 (1H, s), 2.81 (2H, br. s), 2.57 (2H, br. m), 1.76 – 1.71 (4H, m), 1.57 (6H, s), 1.17 (3H, t).
T36		δ_H 7.42 – 7.37 (2H, m), 7.11 (1H, s), 7.01 – 6.99 (2H, m), 2.60 – 2.53 (3H, m), 2.00 (1H, s), 1.76 – 1.71 (4H, m), 1.57 (6H, s), 1.17 (3H, t).
T37		δ_H 7.40 (1H, d), 7.35 – 7.33 (1H, m), 7.16 – 7.13 (2H, m), 7.10 – 7.06 (1H, m), 2.72 (2H, br. s), 2.50 – 2.49 (2H, br. m), 1.68 (4H, s), 1.53 (6H, s), 1.12 (3H, t).
T38		δ_H 7.32 – 7.27 (2H, br. m), 7.04 – 7.02 (3H, br. m), 2.82 – 2.67 (2H, br. m), 2.51 (2H, s), 1.69 (4H, s), 1.53 (6H, s), 1.13 (3H, t).
T39		δ_H 7.41 (1H, d), 7.31 – 7.29 (2H, m), 7.10 (1H, dd), 7.01 (1H, br. s), 2.79 (2H, br. s), 2.61 – 2.53 (2H, m), 1.76 – 1.71 (4H, m), 1.57 (6H, s), 1.18 (3H, t).

Compound Number	Structure	^{1}H nmr ($CDCl_3$ unless stated) or other physical data
T40		(d_6-acetone) δ_H 7.50 – 7.43 (3H, m), 7.36 (1H, d), 7.19 (1H, s), 2.83 (2H, br. s), 2.58 (2H, q), 1.81 – 1.77 (2H, m), 1.63 – 1.60 (2H, m), 1.50 (6H, s), 1.13 (3H, t).
T41		(d_6-DMSO) δ_H 7.55 (2H, d), 7.28 (2H, d), 7.26 (2H, s), 4.52 (2H, s), 2.80 (2H, s), 2.64 (2H, q), 2.07 (6H, d), 1.68 (2H, m), 1.57 (2H, m), 1.21 (3H, t).
T42		(d_6-DMSO) δ_H 7.57 (2H, d), 7.24 (2H, s), 7.01 (2H, d), 4.52 (2H, s), 3.79 (3H, s), 2.80 (2H, s), 2.08 (6H, d), 1.67 (2H, m), 1.57 (2H, m).
T43		(d_4-methanol) δ_H 7.61 (2H, dd), 7.49 (1H, d), 7.39-7.45 (3H, m), 7.08 (1H, dd), 4.62 (2H, s), 2.85 (2H, s), 2.54 (2H, q), 1.79-1.86 (2H, m) 1.67 (2H, m), 1.13 (3H, t).
T44		δ_H 7.50 (2H, d), 7.40 (1H, m), 7.10 (2H, d), 4.50 (2H, s), 2.80 (2H, s), 2.10 (6H, d), 1.70 (2H, m), 1.40 (2H, d).
T45		δ_H 7.50 (2H, d), 7.20 (4H, m), 4.40 (2H, m), 2.80 (2H, m), 2.00 (6H, d), 1.60 (2H, m), 1.50 (2H, d).
T46		δ_H 7.50 (1H, d), 7.40 (1H, s), 7.35 (1H, d), 7.10 (2H, d), 4.50 (2H, s), 2.80 (2H, s), 2.10 (6H, s), 1.70 (2H, m), 1.40 (2H, d).
T47		δ_H 7.50 (2H, d), 7.40 (2H, s), 7.20 (2H, s), 4.50 (2H, s), 2.80 (2H, m), 2.00 (6H, d), 1.65 (2H, m), 1.50

Compound Number	Structure	^{1}H nmr ($CDCl_3$ unless stated) or other physical data
		(2H, d), 1.20 (9H, s).
T48		δ_H 7.60 (2H, d), 7.30 (2H, d), 7.20 (2H, s), 4.50 (2H, s), 2.80 (2H, m), 2.59 (3H, s), 2.00 (6H, d), 1.65 (2H, m), 1.50 (2H, d).
T49		δ_H 7.60 (1H, s), 7.50 (1H, d), 7.40 (1H, m), 7.35 (1H, m), 7.30 (2H, s), 4.50 (2H, m), 2.70 (2H, m), 2.00 (6H, d), 1.60 (2H, m), 1.50 (2H, d).
T50		δ_H 7.60 (2H, m), 7.20 (4H, m), 4.40 (2H, m), 2.80 (2H, m), 2.00 (6H, d), 1.60 (2H, m), 1.50 (2H, d).
T51		δ_H 7.50 (2H, m), 7.20 (2H, s), 7.15 (2H, d), 4.40 (2H, m), 3.70 (2H, m), 2.40 (2H, m), 2.00 (6H, d), 1.80 (1H, m), 1.60 (2H, m), 1.50 (2H, d), 1.08 (6H, d).
T52		δ_H 7.70 (2H, m), 7.30 (4H, m), 4.40 (2H, m), 2.80 (2H, m), 2.00 (6H, d), 1.60 (2H, m), 1.50 (2H, d).
T53		(d_5-methanol) δ_H 7.62 (2H, m), 7.46 (1H, m), 7.39 (1H, dd), 7.15 (2H, m), 7.06 (1H, d), 4.61 (2H, m), 2.85 (2H, s), 2.53 (2H, q), 1.78-1.86 (2H, m) 1.63-1.70 (2H, m), 1.12 (3H, t).

The compounds of the following Tables 1 to 192 can be obtained in an analogous manner.

Table 1 covers 252 compounds of the type T-1



T-1

wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Compound Number	R^2	R^3
1.001	phenyl	H
1.002	2-fluorophenyl	H
1.003	3-fluorophenyl	H
1.004	4-fluorophenyl	H
1.005	2-chlorophenyl	H
1.006	3-chlorophenyl	H
1.007	4-chlorophenyl	H
1.008	2-bromophenyl	H
1.009	3-bromophenyl	H
1.010	4-bromophenyl	H
1.011	2-methylphenyl	H
1.012	3-methylphenyl	H
1.013	4-methylphenyl	H
1.014	4-ethylphenyl	H
1.015	4-isopropylphenyl	H
1.016	4-isobutylphenyl	H
1.017	4-*tert*-butylphenyl	H
1.018	2-cyanophenyl	H
1.019	3-cyanophenyl	H
1.020	4-cyanophenyl	H
1.021	2-methoxyphenyl	H
1.022	3-methoxyphenyl	H
1.023	4-methoxyphenyl	H
1.024	2-trifluoromethylphenyl	H
1.025	3-trifluoromethylphenyl	H

Compound Number	R^2	R^3
1.026	4-trifluoromethylphenyl	H
1.027	4-trifluoromethoxyphenyl	H
1.028	4-difluoromethoxyphenyl	H
1.029	4-methylthiophenyl	H
1.030	4-methylsulfinylphenyl	H
1.031	4-methylsulfonylphenyl	H
1.032	4-trifluoromethylthiophenyl	H
1.033	4-trifluoromethylsulfinylphenyl	H
1.034	4-trifluoromethylsulfonylphenyl	H
1.035	2,3-difluorophenyl	H
1.036	2,4-difluorophenyl	H
1.037	2,5-difluorophenyl	H
1.038	2,6-difluorophenyl	H
1.039	3,4-difluorophenyl	H
1.040	3,5-difluorophenyl	H
1.041	2,3-dichlorophenyl	H
1.042	2,4-dichlorophenyl	H
1.043	2,5-dichlorophenyl	H
1.044	2,6-dichlorophenyl	H
1.045	3,4-dichlorophenyl	H
1.046	3,5-dichlorophenyl	H
1.047	2,3,4-trichlorophenyl	H
1.048	2,3,5-trichlorophenyl	H
1.049	2,3,6-trichlorophenyl	H
1.050	2,4,5-trichlorophenyl	H
1.051	2,4,6-trichlorophenyl	H
1.052	3,4,5-trichlorophenyl	H
1.053	2-chloro-3-fluorophenyl	H
1.054	2-chloro-4-fluorophenyl	H
1.055	2-chloro-4-fluorophenyl	H
1.056	2-chloro-4-fluorophenyl	H
1.057	3-chloro-2-fluorophenyl	H
1.058	3-chloro-4-fluorophenyl	H

Compound Number	R^2	R^3
1.059	3-chloro-5-fluorophenyl	H
1.060	4-chloro-2-fluorophenyl	H
1.061	4-chloro-3-fluorophenyl	H
1.062	5-chloro-2-fluorophenyl	H
1.063	4-chloro-2-methylphenyl	H
1.064	4-chloro-3-methylphenyl	H
1.065	4-chloro-2-trifluoromethylphenyl	H
1.066	4-chloro-3-trifluoromethylphenyl	H
1.067	4-chloro-2-cyanophenyl	H
1.068	4-chloro-3-cyanophenyl	H
1.069	4-chloro-2-methoxyphenyl	H
1.070	4-chloro-3-methoxyphenyl	H
1.071	4-fluoro-2-methylphenyl	H
1.072	4-fluoro-3-methylphenyl	H
1.073	4-fluoro-2-trifluoromethylphenyl	H
1.074	4-fluoro-3-trifluoromethylphenyl	H
1.075	2-fluoro-4-trifluoromethylphenyl	H
1.076	3-fluoro-4-trifluoromethylphenyl	H
1.077	2,3,4-trifluorophenyl	H
1.078	2,3,5-trifluorophenyl	H
1.079	2,3,6-trifluorophenyl	H
1.080	2,4,5-trifluorophenyl	H
1.081	2,4,6-trifluorophenyl	H
1.082	3,4,5-trifluorophenyl	H
1.083	3,4-dichloro-2-fluorophenyl	H
1.084	3,4-dichoro-5-fluorophenyl	H
1.085	4,5-dichloro-2-fluorophenyl	H
1.086	2-chloro-3,4-difluorophenyl	H
1.087	2-chloro-4,5-difluorophenyl	H
1.088	2-chloro-4,6-difluorophenyl	H
1.089	3-chloro-4,5-difluorophenyl	H
1.090	3,4-methylenedioxyphenyl	H
1.091	benzo[1,3]diox-5-yl	H

Compound Number	R^2	R^3
1.092	2,3-dihydrobenzo[1,4]dioxin-6-yl	H
1.093	2-naphthyl	H
1.094	2-pyridyl	H
1.095	3-pyridyl	H
1.096	4-pyridyl	H
1.097	3-chloropyridin-2-yl	H
1.098	4-chloropyridin-2-yl	H
1.099	5-chloropyridin-2-yl	H
1.100	6-chloropyridin-2-yl	H
1.101	2-chloropyridin-3-yl	H
1.102	4-chloropyridin-3-yl	H
1.103	2-chloropyridin-4-yl	H
1.104	3-chloropyridin-4-yl	H
1.105	2-chloropyridin-5-yl	H
1.106	3-chloropyridin-5-yl	H
1.107	3-methylpyridin-2-yl	H
1.108	4-methylpyridin-2-yl	H
1.109	5-methylpyridin-2-yl	H
1.110	6-methylpyridin-2-yl	H
1.111	2-methylpyridin-3-yl	H
1.112	4-methylpyridin-3-yl	H
1.113	2-methylpyridin-4-yl	H
1.114	3-methylpyridin-4-yl	H
1.115	2-methylpyridin-5-yl	H
1.116	3-methylpyridinyl-5-yl	H
1.117	2-trifluoromethylpyridin-5-yl	H
1.118	3-trifluoromethylpyridin-5-yl	H
1.119	2,6-dichloropyridin-3-yl	H
1.120	2-chloro-4-methylpyridin-5-yl	H
1.121	6-chloro-2-methylpyridin-3-yl	H
1.122	5-chlorothiophen-2-yl	H
1.123	2-chlorothiophen-3-yl	H
1.124	2,5-dichlorothiophen-3-yl	H

Compound Number	R^2	R^3
1.125	1-methylpyrazol-4-yl	H
1.126	4-chloropyrazol-1-yl	H
1.127	H	phenyl
1.128	H	2-fluorophenyl
1.129	H	3-fluorophenyl
1.130	H	4-fluorophenyl
1.131	H	2-chlorophenyl
1.132	H	3-chlorophenyl
1.133	H	4-chlorophenyl
1.134	H	2-bromophenyl
1.135	H	3-bromophenyl
1.136	H	4-bromophenyl
1.137	H	2-methylphenyl
1.138	H	3-methylphenyl
1.139	H	4-methylphenyl
1.140	H	4-ethylphenyl
1.141	H	4-isopropylphenyl
1.142	H	4-isobutylphenyl
1.143	H	4-*tert*-butylphenyl
1.144	H	2-cyanophenyl
1.145	H	3-cyanophenyl
1.146	H	4-cyanophenyl
1.147	H	2-methoxyphenyl
1.148	H	3-methoxyphenyl
1.149	H	4-methoxyphenyl
1.150	H	2-trifluoromethylphenyl
1.151	H	3-trifluoromethylphenyl
1.152	H	4-trifluoromethylphenyl
1.153	H	4-trifluoromethoxyphenyl
1.154	H	4-difluoromethoxyphenyl
1.155	H	4-methylthiophenyl
1.156	H	4-methylsulfinylphenyl
1.157	H	4-methylsulfonylphenyl

Compound Number	R^2	R^3
1.158	H	4-trifluoromethylthiophenyl
1.159	H	4-trifluoromethylsulfinylphenyl
1.160	H	4-trifluoromethylsulfonylphenyl
1.161	H	2,3-difluorophenyl
1.162	H	2,4-difluorophenyl
1.163	H	2,5-difluorophenyl
1.164	H	2,6-difluorophenyl
1.165	H	3,4-difluorophenyl
1.166	H	3,5-difluorophenyl
1.167	H	2,3-dichlorophenyl
1.168	H	2,4-dichlorophenyl
1.169	H	2,5-dichlorophenyl
1.170	H	2,6-dichlorophenyl
1.171	H	3,4-dichlorophenyl
1.172	H	3,5-dichlorophenyl
1.173	H	2,3,4-trichlorophenyl
1.174	H	2,3,5-trichlorophenyl
1.175	H	2,3,6-trichlorophenyl
1.176	H	2,4,5-trichlorophenyl
1.177	H	2,4,6-trichlorophenyl
1.178	H	3,4,5-trichlorophenyl
1.179	H	2-chloro-3-fluorophenyl
1.180	H	2-chloro-4-fluorophenyl
1.181	H	2-chloro-4-fluorophenyl
1.182	H	2-chloro-4-fluorophenyl
1.183	H	3-chloro-2-fluorophenyl
1.184	H	3-chloro-4-fluorophenyl
1.185	H	3-chloro-5-fluorophenyl
1.186	H	4-chloro-2-fluorophenyl
1.187	H	4-chloro-3-fluorophenyl
1.188	H	5-chloro-2-fluorophenyl
1.189	H	4-chloro-2-methylphenyl
1.190	H	4-chloro-3-methylphenyl

Compound Number	R^2	R^3
1.191	H	4-chloro-2-trifluoromethylphenyl
1.192	H	4-chloro-3-trifluoromethylphenyl
1.193	H	4-chloro-2-cyanophenyl
1.194	H	4-chloro-3-cyanophenyl
1.195	H	4-chloro-2-methoxyphenyl
1.196	H	4-chloro-3-methoxyphenyl
1.197	H	4-fluoro-2-methylphenyl
1.198	H	4-fluoro-3-methylphenyl
1.199	H	4-fluoro-2-trifluoromethylphenyl
1.200	H	4-fluoro-3-trifluoromethylphenyl
1.201	H	2-fluoro-4-trifluoromethylphenyl
1.202	H	3-fluoro-4-trifluoromethylphenyl
1.203	H	2,3,4-trifluorophenyl
1.204	H	2,3,5-trifluorophenyl
1.205	H	2,3,6-trifluorophenyl
1.206	H	2,4,5-trifluorophenyl
1.207	H	2,4,6-trifluorophenyl
1.208	H	3,4,5-trifluorophenyl
1.209	H	3,4-dichloro-2-fluorophenyl
1.210	H	3,4-dichoro-5-fluorophenyl
1.211	H	4,5-dichloro-2-fluorophenyl
1.212	H	2-chloro-3,4-difluorophenyl
1.213	H	2-chloro-4,5-difluorophenyl
1.214	H	2-chloro-4,6-difluorophenyl
1.215	H	3-chloro-4,5-difluorophenyl
1.216	H	3,4-methylenedioxyphenyl
1.217	H	benzo[1,3]diox-5-yl
1.218	H	2,3-dihydrobenzo[1,4]dioxin-6-yl
1.219	H	2-naphthyl
1.220	H	2-pyridyl
1.221	H	3-pyridyl
1.222	H	4-pyridyl
1.223	H	3-chloropyridin-2-yl

Compound Number	R^2	R^3
1.224	H	4-chloropyridin-2-yl
1.225	H	5-chloropyridin-2-yl
1.226	H	6-chloropyridin-2-yl
1.227	H	2-chloropyridin-3-yl
1.228	H	4-chloropyridin-3-yl
1.229	H	2-chloropyridin-4-yl
1.230	H	3-chloropyridin-4-yl
1.231	H	2-chloropyridin-5-yl
1.232	H	3-chloropyridin-5-yl
1.233	H	3-methylpyridin-2-yl
1.234	H	4-methylpyridin-2-yl
1.235	H	5-methylpyridin-2-yl
1.236	H	6-methylpyridin-2-yl
1.237	H	2-methylpyridin-3-yl
1.238	H	4-methylpyridin-3-yl
1.239	H	2-methylpyridin-4-yl
1.240	H	3-methylpyridin-4-yl
1.241	H	2-methylpyridin-5-yl
1.242	H	3-methylpyridinyl-5-yl
1.243	H	2-trifluoromethylpyridin-5-yl
1.244	H	3-trifluoromethylpyridin-5-yl
1.245	H	2,6-dichloropyridin-3-yl
1.246	H	2-chloro-4-methylpyridin-5-yl
1.247	H	6-chloro-2-methylpyridin-3-yl
1.248	H	5-chlorothiophen-2-yl
1.249	H	2-chlorothiophen-3-yl
1.250	H	2,5-dichlorothiophen-3-yl
1.251	H	1-methylpyrazol-4-yl
1.252	H	4-chloropyrazol-1-yl

Table 2 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 3 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 4 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxymethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 5 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethoxymethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 6 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxyethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 7 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 8 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is ethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 9 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methoxymethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 10 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is ethoxymethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 11 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methoxyethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 12 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^7, R^8, R^9, R^{10} are hydrogen, R^{11} is methyl, R^{12} is hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 13 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 14 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 15 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 16 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxymethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 17 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethoxymethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 18 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxyethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 19 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 20 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is ethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 21 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methoxymethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 22 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is ethoxymethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 23 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methoxyethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 24 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^7, R^8, R^9, R^{10} are hydrogen, R^{11} is methyl, R^{12} is hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 25 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 26 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 27 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5 is hydrogen, R^6 is ethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 28 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxymethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 29 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5 is hydrogen, R^6 is ethoxymethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 30 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxyethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 31 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 32 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is ethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 33 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methoxymethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 34 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is ethoxymethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 35 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methoxyethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 36 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^7, R^8, R^9, R^{10} are hydrogen, R^{11} is methyl, R^{12} is hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 37 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 38 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 39 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5 is hydrogen, R^6 is ethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 40 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxymethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 41 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5 is hydrogen, R^6 is ethoxymethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 42 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxyethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 43 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 44 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is ethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 45 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methoxymethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 46 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is ethoxymethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 47 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methoxyethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 48 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^7, R^8, R^9, R^{10} are hydrogen, R^{11} is methyl, R^{12} is hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 49 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1

Table 50 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 51 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 52 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxymethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 53 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethoxymethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 54 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxyethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 55 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 56 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is ethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 57 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methoxymethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 58 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is ethoxymethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 59 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methoxyethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 60 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^7, R^8, R^9, R^{10} are hydrogen, R^{11} is methyl, R^{12} is hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 61 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1

Table 62 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 63 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 64 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxymethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 65 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethoxymethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 66 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxyethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 67 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^9 is methyl, R^8, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 68 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is ethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 69 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methoxymethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 70 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is ethoxymethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 71 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methoxyethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 72 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^7, R^8, R^9, R^{10} are hydrogen, R^{11} is methyl, R^{12} is hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 73 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1

Table 74 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 75 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 76 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxymethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 77 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethoxymethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 78 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxyethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 79 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 80 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is ethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 81 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methoxymethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 82 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is ethoxymethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 83 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methoxyethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 84 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^7, R^8, R^9, R^{10} are hydrogen, R^{11} is methyl, R^{12} is hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 85 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1

Table 86 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 87 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 88 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxymethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 89 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethoxymethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 90 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxyethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 91 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 92 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is ethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

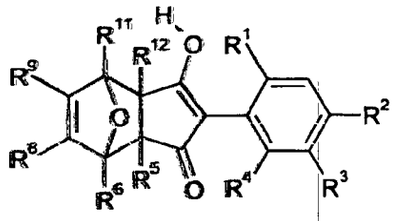
Table 93 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methoxymethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 94 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is ethoxymethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 95 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5, R^6 and R^7 are hydrogen, R^8 is methoxyethyl, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 96 covers 252 compounds of the type T-1 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^7, R^8, R^9, R^{10} are hydrogen, R^{11} is methyl, R^{12} is hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 97 covers 252 compounds of the type T-2



T-2

wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 98 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 99 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 100 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxymethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 101 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethoxymethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 102 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxyethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 103 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 104 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is ethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 105 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methoxymethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 106 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is ethoxymethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 107 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methoxyethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 108 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is methyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^8 and R^9 are hydrogen, R^{11} is methyl, R^{12} is hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 109 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 110 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 111 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 112 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxymethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 113 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethoxymethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 114 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxyethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 115 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 116 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is ethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 117 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methoxymethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 118 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is ethoxymethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 119 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methoxyethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 120 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is ethyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^7 and R^8 are hydrogen, R^{11} is methyl, R^{12} is hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 121 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 122 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 123 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5 is hydrogen, R^6 is ethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 124 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxymethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 125 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5 is hydrogen, R^6 is ethoxymethyl, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 126 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxyethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 127 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 128 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is ethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 129 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methoxymethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 130 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is ethoxymethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 131 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methoxyethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 132 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are methyl, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^8 and R^9 are hydrogen, R^{11} is methyl, R^{12} is hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 133 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 134 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 135 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5 is hydrogen, R^6 is ethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 136 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxymethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 137 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5 is hydrogen, R^6 is ethoxymethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 138 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxyethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 139 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 140 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is ethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 141 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methoxymethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 142 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is ethoxymethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 143 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5 and R^6 and are hydrogen, R^8 is methoxyethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 144 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 and R^4 are ethyl, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^8 and R^9 are hydrogen, R^{11} is methyl, R^{12} is hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 145 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1

Table 146 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 147 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 148 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxymethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 149 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethoxymethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 150 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxyethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 151 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 152 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is ethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 153 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methoxymethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 154 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is ethoxymethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 155 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methoxyethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 156 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is difluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^8 and R^9 are hydrogen, R^{11} is methyl, R^{12} is hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 157 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1

Table 158 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 159 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 160 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxymethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 161 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethoxymethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 162 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxyethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 163 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 164 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is ethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 165 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methoxymethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 166 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is ethoxymethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 167 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methoxyethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 168 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is trifluoromethoxy, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^8 and R^9 are hydrogen, R^{11} is methyl, R^{12} is hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 169 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1

Table 170 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 171 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 172 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxymethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 173 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethoxymethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 174 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxyethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 175 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 176 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is ethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 177 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methoxymethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 178 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is ethoxymethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 179 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methoxyethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 180 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is cyclopropyl, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^8 and R^9 are hydrogen, R^{11} is methyl, R^{12} is hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 181 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1

Table 182 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 183 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 184 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxymethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 185 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is ethoxymethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 186 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^6 is methoxyethyl, R^8, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 187 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 188 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is ethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 189 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methoxymethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

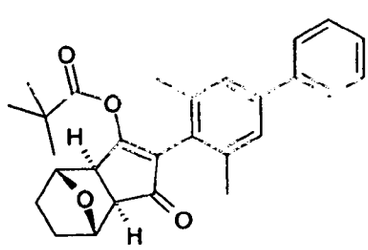
Table 190 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is ethoxymethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 191 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5 and R^6 are hydrogen, R^8 is methoxyethyl, R^9, R^{11} and R^{12} are hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Table 192 covers 252 compounds of the type T-2 wherein R^1 is chlorine, R^4 is hydrogen, R^5 is hydrogen, R^8 is methyl, R^5 and R^9 are hydrogen, R^{11} is methyl, R^{12} is hydrogen and R^2 and R^3 are as defined in Table 1.

Example 7

Preparation of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(3,5-dimethylbiphenyl-4-yl)-5-oxo-10-oxa-tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-3-en-3-yl 2,2-dimethylpropionate

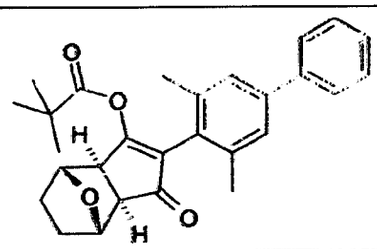
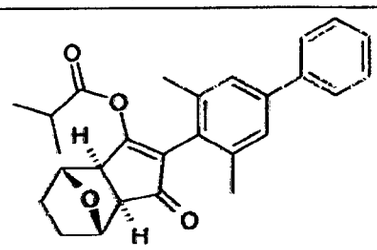
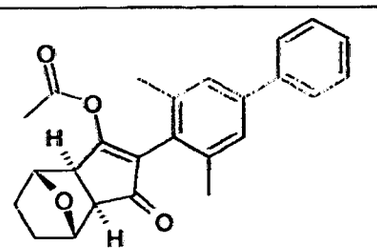


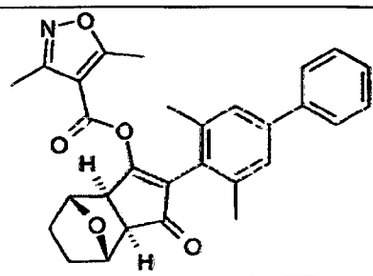
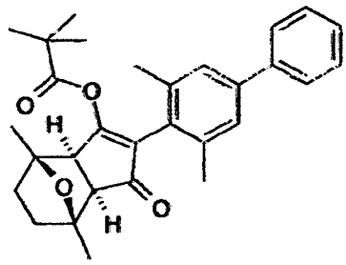
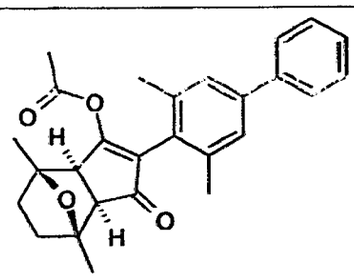
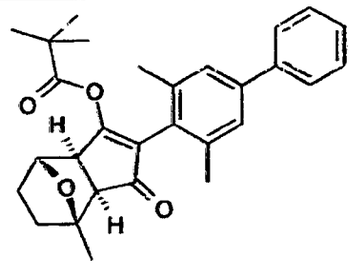
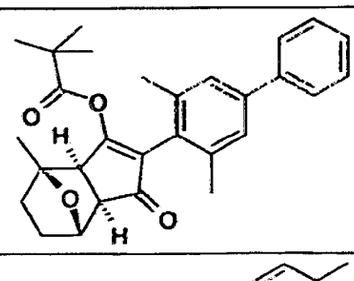
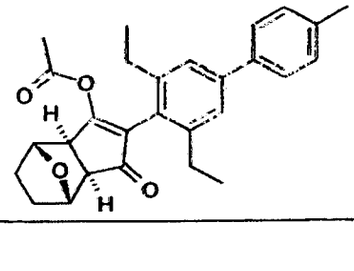
To a solution of (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(3,5-dimethylbiphenyl-4-yl)-10-oxa-tricyclo-[5.2.1.$0^{2,6}$]decane-3,5-dione (80 mg, 0.23 mmol) in dichloromethane (5 ml) and triethylamine (140 µl, 1 mmol) is added pivaloyl chloride (124 µl, 1 mmol) at room temperature. The reaction mixture is stirred overnight at room temperature. Silica gel is added to the crude reaction mixture, the solvent is evaporated under reduced pressure and the residue is purified by column chromatography on silica gel to give (*1RS,2SR,6RS,7SR*)-4-(3,5-dimethylbiphenyl-4-yl)-5-oxo-10-oxa-tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-3-en-3-yl 2,2-dimethylpropionate.

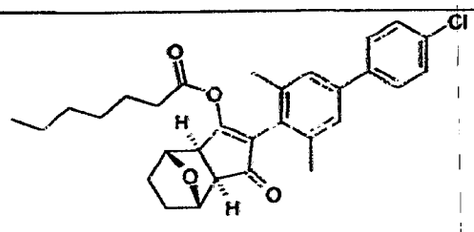
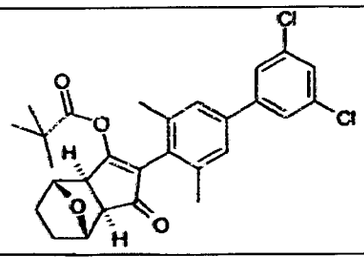
^{1}H NMR (400MHz) δ_H 7.62 (2H, d), 7.46 (t, 2H), 7.37 (1H, t), 7.32 (1H, s), 7.30 (1H, s), 4.82 (1H, d), 4.64 (1H, d), 3.53 (1H, d), 2.87 (1H, d), 2.25 (3H, s), 2.19 (3H, s), 2.00-1.86 (2H, m), 1.73-1.63 (2H, m), 1.16 (9H, s).

Additional compounds in Table P1 below are prepared by similar methods using appropriate starting materials.

Table P1

Compound Number	Structure	^{1}H nmr ($CDCl_3$ unless stated) or other physical data
P1		δ_H 7.62 (2H, d), 7.46 (t, 2H), 7.37 (1H, t), 7.32 (1H, s), 7.30 (1H, s), 4.82 (1H, d), 4.64 (1H, d), 3.53 (1H, d), 2.87 (1H, d), 2.25 (3H, s), 2.19 (3H, s), 2.00-1.86 (2H, m), 1.73-1.63 (2H, m), 1.16 (9H, s).
P2		δ_H 7.57 (2H, d), 7.41 (2H, t), 7.32 (1H, t), 7.27 (1H, s), 7.25 (1H, s), 4.77 (1H, d), 4.60 (1H, d), 3.52 (1H, d), 2.82 (1H, d), 2.63 (1H, sept.), 2.20 (3H, s), 2.14 (3H, s), 1.95-1.81 (2H, m), 1.67-1.58 (2H, m), 1.13 (3H, d), 1.06 (3H, d).
P3		δ_H 7.57 (2H, d), 7.42 (2H, t), 7.32 (1H, t), 7.28 (1H, s), 7.26 (1H, s), 4.76 (1H, d), 4.61 (1H, d), 3.58 (1H, d), 2.82 (1H, d), 2.20 (3H, s), 2.17 (3H, s), 2.15 (3H, s), 1.95-1.81 (2H, m), 1.67-1.58 (2H, m).

P4		δ_H 7.55 (2H, d), 7.42 (2H, t), 7.33 (1H, t), 7.29 (1H, s), 7.26 (1H, s), 4.81 (1H, d), 4.67 (1H, d), 3.81 (1H, d), 2.87 (1H, d), 2.36 (3H, s), 2.22 (3H, s), 2.20 (3H, s), 2.15 (3H, s), 1.99-1.84 (2H, m), 1.77-1.62 (1H, m).
P5		δ_H 7.57 (2H, d), 7.41 (2H, t), 7.32 (1H, t), 7.27 (1H, s), 7.25 (1H, s), 3.48 (1H, d), 2.80 (1H, d), 2.24 (3H, s), 2.12 (3H, s), 1.84-1.67 (4H, m), 1.57 (6H, d), 1.06 (9H, s).
P6		δ_H 7.57 (2H, d), 7.41 (2H, t), 7.32 (1H, t), 7.29 (1H, s), 7.27 (1H, s), 3.63 (1H, d), 2.79 (1H, d), 2.23 (3H, s), 2.15 (3H, s), 2.13 (3H, s), 1.85-1.69 (4H, m), 1.57 (6H, d).
P7		δ_H 7.57 (2H, d), 7.41 (2H, t), 7.32 (1H, t), 7.27 (1H, s), 7.25 (1H, s), 4.49 (1H, d), 3.58 (1H, d), 2.70 (1H, d), 2.21 (3H, s), 2.14 (3H, s), 2.03-1.97 (1H, m), 1.72-1.61 (3H, m), 1.58 (3H, s), 1.11 (9H, s).
P8		δ_H 7.57 (2H, d), 7.41 (2H, t), 7.32 (1H, t), 7.27 (1H, s), 7.25 (1H, s), 4.72 (1H, d), 3.38 (1H, d), 2.94 (1H, d), 2.24 (3H, s), 2.12 (3H, s), 1.80-1.61 (4H, m), 1.60 (3H, s), 1.07 (9H, s).
P9		δ_H 7.47 (2H, d), 7.30 (2H, dd), 7.20 (2H, d), 4.70 (1H, d), 4.60 (1H, d), 3.60 (1H, d), 2.80 (1H, d), 2.39-2.49 (4H, m), 2.37 (3H, s), 2.17 (3H, s), 1.90-1.84 (2H, m), 1.67-1.60 (2H, m), 1.15-1.08 (6H, m)

P10		δ_H 7.54 (2H, d), 7.42 (2H, d), 7.28 (1H, s), 7.26 (1H, s), 4.80 (1H, d), 4.65 (1H, d), 3.56 (1H, d), 2.85 (1H, d), 2.24 (3H, s), 2.19 (3H, s), 1.99-1.85 (2H, m), 1.72-1.54 (4H, m), 1.40-1.22 (5H, m), 0.94-0.84 (4H, m).
P11		δ_H 7.50 (1H, d), 7.40 (1H, s), 7.30 (1H, d), 7.20 (2H, d), 4.80 (1H, d), 4.60 (1H, d), 3.50 (1H, d), 2.80 (1H, d), 2.20 (3H, s), 2.10 (3H, s), 1.85 (2H, m), 1.60 (2H, m), 1.10 (9H, s).

Biological Examples

Monocotyledonous and dicotyledonous test plants were sown in standard soil in pots. After cultivation for one day (pre-emergence) or after 10 days cultivation (post-emergence) under controlled conditions in a glasshouse, the plants were sprayed with an aqueous spray solution derived from the formulation of the technical active ingredient in 0.6 ml acetone and 45 ml formulation solution containing 10.6% Emulsogen EL (Registry number 61791-12-6), 42.2% N-methyl pyrrolidone, 42.2% dipropylene glycol monomethyl ether (Registry number 34590-94-8) and 0.2 % X-77 (Registry number 11097-66-8). The test plants were then grown in a greenhouse under optimum conditions until, 15 days later for post-emergence and 20 days for pre-emergence, the test was evaluated (100 = total damage to plant; 0 = no damage to plant).

Test plants:
Alopecurus myosuroides (ALOMY), *Avena fatua* (AVEFA), *Lolium perenne* (LOLPE), *Setaria faberi* (SETFA), *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG)

Pre-Emergence Activity

Compound Number	Rate g/ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T2	250	70	40	50	80	70	90
T3	250	70	80	80	100	100	100
T4	250	60	50	60	100	100	100

Compound Number	Rate g/ ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T6	250	50	0	70	100	80	100
T7	250	90	40	40	100	100	100
T8	250	90	50	80	100	100	100
T9	250	70	50	80	50	60	100
T10	250	70	70	80	100	100	100
T11	250	70	60	80	100	90	100
T12	250	70	20	60	100	100	90
T13	250	40	20	30	80	80	70
T14	250	10	20	40	100	90	90
T15	250	20	10	20	80	90	100
T17	250	0	0	20	80	90	90
T18	250	50	20	80	90	100	90
T19	250	70	70	60	90	100	90
T21	250	50	50	60	100	90	100
T23	250	40	60	70	100	100	100
T24	250	10	30	30	100	100	100
T26	250	0	0	0	70	70	70
T27	250	0	30	30	40	40	60
T28	250	0	30	40	20	30	0
T29	250	10	0	30	50	40	0
T31	250	0	50	20	10	30	60
T32	250	30	0	60	100	30	70
T33	250	20	0	50	80	70	70
T37	250	20	30	50	80	100	80
T38	250	0	30	50	90	30	100
T40	250	10	10	0	70	100	50
P1	250	100	70	100	90	100	100
P2	250	100	70	90	100	100	80
P3	250	100	60	100	100	100	80
P4	250	100	50	90	100	100	100
P5	250	100	0	70	100	100	70

Compound Number	Rate g/ ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
P6	250	80	30	70	100	100	100
P7	250	100	90	100	100	100	90
P8	250	100	90	100	100	100	90
P9	250	50	60	70	60	40	100

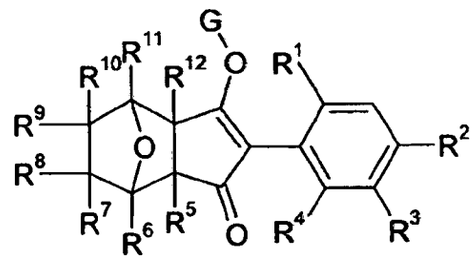
Post-Emergence Activity

Compound Number	Rate g/ ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T2	125	100	100	80	100	100	100
T3	125	100	90	80	90	90	90
T4	125	80	60	80	100	100	100
T6	125	80	30	50	60	30	70
T7	125	70	60	60	90	80	100
T8	125	100	90	70	100	100	100
T9	125	80	20	80	70	80	100
T10	125	90	90	90	100	100	100
T11	125	100	90	50	100	90	100
T12	125	100	100	80	100	100	100
T13	125	50	30	40	80	10	100
T14	125	90	80	30	100	100	100
T15	125	100	90	40	100	100	100
T17	125	90	90	40	100	100	100
T18	125	100	100	70	100	100	100
T19	125	100	100	90	100	100	100
T21	125	80	80	40	90	100	100
T23	125	100	100	70	90	90	100
T24	125	90	90	60	100	100	100
T26	125	30	20	30	100	90	90
T27	125	70	40	70	70	60	70
T28	125	90	90	50	100	70	100

Compound Number	Rate g/ ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T29	125	90	90	50	100	100	100
T31	125	90	80	40	100	100	100
T32	125	70	70	60	70	70	100
T33	125	100	100	80	100	100	100
T37	125	90	100	70	100	100	100
T38	125	100	90	50	80	100	100
T40	125	60	40	30	80	100	100
P1	125	100	50	90	80	80	100
P2	125	100	80	99	100	90	100
P3	125	100	80	100	90	80	100
P4	125	100	90	90	80	80	100
P5	125	70	20	40	90	100	100
P6	125	70	50	60	100	90	100
P7	125	100	100	80	100	100	100
P8	125	100	100	80	100	100	100
P9	125	80	80	80	90	100	100

What is claimed is:

1. Compounds of formula I



(I),

wherein

R^1 is methyl, ethyl, *n*-propyl, isopropyl, halomethyl, haloethyl, halogen, vinyl, ethynyl, methoxy, ethoxy, halomethoxy, haloethoxy or cyclopropyl,

R^2 and R^3 are independently of each other hydrogen, halogen, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6haloalkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_3-C_6alkenyloxy, C_3-C_6haloalkenyloxy, C_3-C_6alkynyloxy, C_3-C_6cycloalkyl, C_1-C_6alkylthio, C_1-C_6alkylsulfinyl, C_1-C_6alkylsulfonyl, C_1-C_6alkoxysulfonyl, C_1-C_6haloalkoxysulfonyl, cyano, nitro, optionally substituted aryl or optionally substituted heteroaryl, where at least one of R^2 and R^3 is optionally substituted aryl or optionally substituted heteroaryl,

R^4 is hydrogen, methyl, ethyl, *n*-propyl, isopropyl, halomethyl, haloethyl, halogen, vinyl, ethynyl, methoxy, ethoxy, halomethoxy or haloethoxy,

R^5 and R^{12} are independently of each other hydrogen, C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3alkylthio, halogen or C_1-C_6alkoxycarbonyl, or

R^5 and R^{12} join together to form a 3-7 membered carbocyclic ring, optionally containing an oxygen or sulfur atom, and

R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10} and R^{11} are independently of each other hydrogen or a substituent, or

R^7 and R^8 or R^9 and R^{10}, together with the carbon atoms to which they are attached form a keto, or optionally substituted imino or optionally substituted alkenyl unit, or any two of R^7, R^8, R^9 and R^{10} together form a 3-8 membered carbocyclic ring optionally containing a heteroatom selected from O, S or N and optionally substituted, or R^7 and R^{10} together form a bond, and

G is hydrogen, an alkali metal, alkaline earth metal, sulfonium, ammonium or a latentiating group.

2. Compounds according to claim 1, wherein R^1 is methyl, ethyl, vinyl, ethynyl, cyclopropyl, difluoromethoxy or trifluoromethoxy.

3. Compounds according to claim 1, wherein R^2 and R^3 are independently of each other hydrogen, optionally substituted phenyl, optionally substituted naphthyl or optionally substituted heteroaryl.

4. Compounds according to claim 1, wherein R^4 is hydrogen, methyl, ethyl, vinyl or ethynyl.

5. Compounds according to claim 1, wherein R^5 and R^{12} are independently of each other hydrogen or C_1-C_2alkyl.

6. Compounds according to claim 1, wherein R^6 and R^{11} are independently of each other hydrogen, halogen, formyl, cyano or nitro or
R^6 and R^{11} are independently of each other C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_1-C_6alkoxy, C_3-C_7 cycloalkyl, C_3-C_7 cycloalkenyl, phenyl, heteroaryl or a 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted, or
R^6 and R^{11} are independently of each other a group COR^{13}, CO_2R^{14} or $CONR^{15}R^{16}$, CR^{17}=NOR^{18}, CR^{19}=$NNR^{20}R^{21}$, NHR^{22}, $NR^{22}R^{23}$ or OR^{24}, wherein
R^{13} is C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_5-C_7cycloalkenyl, phenyl, heteroaryl or a 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted,
R^{14} is hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_5-C_7cycloalkenyl, phenyl, heteroaryl or is 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted,
R^{15} is hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_5-C_7cycloalkenyl, phenyl, heteroaryl or a 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted,
R^{16} is hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, C_3-C_7 cycloalkyl, C_5-C_7cycloalkenyl, C_1-C_6alkylsulfonyl, phenylsulfonyl, heteroarylsulfonyl, amino, C_1-C_6alkylamino, diC_1-C_6alkylamino, phenyl, heteroaryl or a 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted, or
R^{15} and R^{16} may be joined to form an optionally substituted 3-7 membered ring, optionally containing an oxygen, sulfur or nitrogen atom,
R^{17} and R^{19} are independently of each other hydrogen, C_1-C_3alkyl or C_3-C_6cycloalkyl,

R^{18}, R^{20} and R^{21} are independently of each other hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylthiocarbonyl, aminocarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl, phenyl or heteroaryl, where all these substituents are optionally substituted,

R^{22} is C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylthiocarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl, C_1-C_6alkylsulfonyl, phenylcarbonyl, phenoxycarbonyl, phenylaminocarbonyl, phenylthiocarbonyl, phenylsulfonyl, heteroarylcarbonyl, heteroaryloxycarbonyl, heteroarylaminocarbonyl, heteroarylthiocarbonyl or heteroarylsulfonyl, where all these substituents are optionally substituted,

R^{23} is C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylthiocarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl, C_1-C_6alkylsulfonyl, phenyl or heteroaryl, where all these substituents are optionally substituted, or R^{22} and R^{23} may be joined to form an optionally substituted 3-7 membered ring, optionally containing an oxygen, sulfur or nitrogen atom, where all these substituents are optionally substituted, and

R^{24} is C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylthiocarbonyl, aminocarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl, C_1-C_6alkylsulfonyl, tri(C_1-C_6alkyl)silyl, phenyl or heteroaryl, where all these substituents are optionally substituted.

7. Compounds according to claim 1, wherein R^7, R^8, R^9 and R^{10} are independently of each other hydrogen, halogen, hydroxyl, formyl, amino, cyano or nitro, or

R^7, R^8, R^9 and R^{10} are independently of each other C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6alkylthio, C_1-C_6alkylsulfinyl, C_1-C_6alkylsulfonyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_4-C_7cycloalkenyl, tri(C_1-C_6alkyl)silyl, phenyl, heteroaryl or a 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted, or

R^7, R^8, R^9 and R^{10} are independently of each other a group COR^{13}, CO_2R^{14} or $CONR^{15}R^{16}$, CR^{17}=NOR^{18}, CR^{19}=$NNR^{20}R^{21}$, $NR^{22}R^{23}$ or OR^{24}, wherein

R^{13} is C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_5-C_7cycloalkenyl, phenyl, heteroaryl or a 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted,

R^{14} is hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_5-C_7cycloalkenyl, phenyl, heteroaryl or is 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted,

R^{15} is hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, C_3-C_7 cycloalkyl, C_5-C_7cycloalkenyl, phenyl, heteroaryl or a 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted,
R^{16} is hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, C_3-C_7 cycloalkyl, C_5-C_7cycloalkenyl, C_1-C_6alkylsulfonyl, amino, C_1-C_6alkylamino, diC_1-C_6alkylamino, phenyl, heteroaryl or a 3-7 membered heterocyclyl, where all these substituents are optionally substituted, or
R^{15} and R^{16} may be joined to form an optionally substituted 3-7 membered ring, optionally containing an oxygen, sulfur or nitrogen atom,
R^{17} and R^{19} are independently of each other hydrogen, C_1-C_3alkyl or C_3-C_6cycloalkyl,
R^{18}, R^{20} and R^{21} are independently of each other hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylthiocarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl, phenyl or heteroaryl, where all these substituents are optionally substituted,
R^{22} and R^{23} are independently of each other C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylthiocarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl, C_1-C_6alkylsulfonyl, phenyl or heteroaryl or R^{22} and R^{23} may be joined to form an optionally substituted 3-7 membered ring, optionally containing an oxygen, sulfur or nitrogen atom, where all these substituents are optionally substituted, and
R^{24} is C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_3-C_7 cycloalkyl, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylthiocarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl, C_1-C_6alkylsulfonyl, tri(C_1-C_6alkyl)silyl, phenyl or heteroaryl, where all these substituents are optionally substituted.

8. Compounds according to claim 1, wherein R^7, R^8, R^9 and R^{10} are independently of each other hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_1-C_6alkoxy or C_1-C_6alkoxyC_1-C_6alkyl.

9. Compounds according to claim 1, wherein R^7 and R^{10} together with the carbon atoms to which they are attached form a saturated 3-4 membered ring, optionally containing a heteroatom or group selected from O, S or NR^{28}, and optionally substituted by C_1-C_4alkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4alkylthio, halogen, C_1-C_4alkylcarbonyl or C_1-C_4alkoxycarbonyl, or
R^7 and R^{10} together with the carbon atoms to which they are attached form a 5-8 membered ring, optionally containing a heteroatom selected from O, S or N, and optionally substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, C_1-C_3haloalkyl,

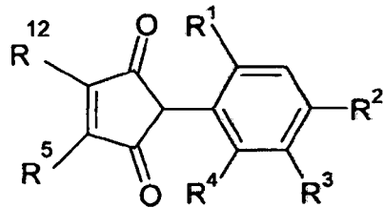
halogen, phenyl, phenyl substituted by C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylcarbonyl, C_1-C_4alkoxycarbonyl, aminocarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl, halogen, cyano or by nitro, heteroaryl or heteroaryl substituted by C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylcarbonyl, halogen, cyano or by nitro, or

R^7 and R^{10} together form a bond, wherein

R^{28} is hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylaminocarbonyl, diC_1-C_6alkylaminocarbonyl, phenoxycarbonyl C_1-C_6alkylsulfonyl, phenylsulfonyl or heteroaryloxycarbonyl, where all these substituents are optionally substituted.

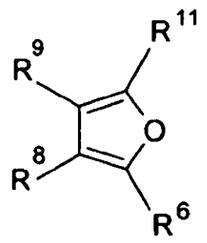
10. Compounds according to claim 1, wherein G denotes hydrogen, an alkali metal or a latentiating group.

11. A process for the preparation of a compound of formula I, wherein G is H and R^7 and R^{10} form a bond, according to claim 1 which comprises reacting a compound of the formula (OO)



(OO),

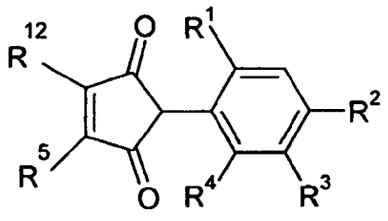
wherein R^1 to R^5 and R^{12} are as defined in claim 1, with a compound of the formula (H)



(H),

wherein R^6, R^8, R^9 and R^{11} are as defined in claim 1, in the presence or absence of a Lewis acid as catalyst and in the presence or absence of a solvent.

12. Compounds of the formula (OO)



(OO),

wherein R^1 to R^5 and R^{12} are as defined in claim 1.

13. A herbicidal composition, which, in addition to comprising formulation assistants, comprises a herbicidally effective amount of a compound of formula I.

14. A composition according to claim 13, which, in addition to comprising the compound of formula I, comprises a further herbicide as mixing partner and, optionally, a safener.

15. A method of controlling grasses and weeds in crops of useful plants, which comprises applying a herbicidally effective amount of a compound of formula I, or of a composition comprising such a compound, to the plants or to the locus thereof.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/006496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D493/04 A01N43/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/48869 A (BAYER AG [DE]; LIEB FOLKER [DE]; FISCHER REINER [DE]; GRAFF ALAN [DE];) 30 September 1999 (1999-09-30) abstract; claims; examples	1,11-13, 15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 November 2008	11/11/2008

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	van Laren, Martijn

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/006496

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9948869 A	30-09-1999	AT 312818 T	15-12-2005
		AU 751256 B2	08-08-2002
		AU 3414799 A	18-10-1999
		BR 9909143 A	05-12-2000
		CA 2325526 A1	30-09-1999
		CN 1600772 A	30-03-2005
		CN 1303375 A	11-07-2001
		CN 1590372 A	09-03-2005
		DE 19813354 A1	30-09-1999
		DK 1066258 T3	24-04-2006
		EP 1066258 A1	10-01-2001
		ES 2252940 T3	16-05-2006
		ID 26974 A	22-02-2001
		JP 2002507599 T	12-03-2002
		TR 200002752 T2	21-12-2000
		US 6458965 B1	01-10-2002

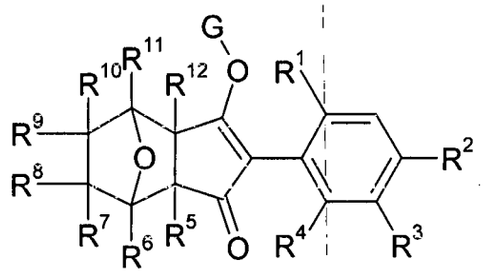
NUEVOS HERBICIDAS

La presente invención se refiere a nuevos compuestos de ciclopentandiona activos como herbicidas y derivados de dichos compuestos, a procesos para su preparación, a composiciones que comprenden esos compuestos, y a su uso en el control de malezas, en especial en cultivos de plantas útiles, o en la inhibición del crecimiento vegetal no deseado.

Los compuestos de ciclopentandiona que tienen acción herbicida se describen, por ejemplo, en WO 01/74770 y WO 96/03366.

En la actualidad, se han descubierto nuevos compuestos de ciclopentandiona, y derivados de ellos, que poseen propiedades herbicidas y de inhibición del crecimiento.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula I



(I),

donde

R^1 es metilo, etilo, *n*–propilo, isopropilo, halometilo, haloetilo, halógeno, vinilo, etinilo, metoxi, etoxi, halometoxi, haloetoxi o ciclopropilo,

R^2 y R^3 son independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, alquiloC_1–C_6, haloalquiloC_1–C_6, alcoxiC_1–C_6, haloalcoxiC_1–C_6, alqueniloC_2–C_6, haloalqueniloC_2–C_6, alquiniloC_2–C_6, alqueniloxiC_3–C_6, haloalqueniloxiC_3–C_6, alquiniloxiC_3–C_6, cicloalquiloC_3–C_6, alquiltioC_1–C_6, alquilsulfiniloC_1–C_6, alquilsulfoniloC_1–C_6, alcoxisulfoniloC_1–C_6, haloalcoxisulfoniloC_1–C_6, ciano, nitro, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido, donde al menos uno de R^2 y R^3 es arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido,

R^4 es hidrógeno, metilo, etilo, *n*–propilo, isopropilo, halometilo, haloetilo, halógeno, vinilo, etinilo, metoxi, etoxi, halometoxi o haloetoxi,

R^5 y R^{12} son independientemente entre sí hidrógeno, alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, alquiltioC_1–C_3, halógeno o alcoxicarboniloC_1–C_6, o

R^5 y R^{12} se unen para formar un anillo carbocíclico de 3–7 miembros, que opcionalmente contiene un átomo de oxígeno o azufre, y

R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10} y R^{11} son independientemente entre sí hidrógeno o un sustituyente, o

R^7 y R^8 o R^9 y R^{10}, junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos forman una unidad ceto o imino opcionalmente sustituida o alquenilo opcionalmente sustituido, o cualesquiera dos de R^7, R^8, R^9 y R^{10} juntos forman un anillo carbocíclico de 3–8 miembros que opcionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de O, S o N y opcionalmente sustituido, o R^7 y R^{10} juntos forman un enlace, y

G es hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, sulfonio, amonio o un grupo de latencia.

En las siguientes definiciones de los compuestos de fórmula I, cada resto alquilo, ya sea solo o como parte de un grupo mayor (tal como alcoxi, alcoxicarbonilo,

alquilcarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo) es una cadena recta o ramificada y es, por ejemplo, metilo, etilo, *n*–propilo, *n*–butilo, *n*–pentilo, *n*–hexilo, isopropilo, *n*–butilo, *sec*–butilo, isobutilo, *ter*–butilo o neopentilo. Los grupos alquilo son adecuadamente grupos alquilo C_1 a C_6, pero preferentemente son alquiloC_1–C_4 y, más preferentemente, grupos alquiloC_1–C_2.

Los restos alquenilo y alquinilo pueden estar en forma de cadena recta o ramificada, y los restos alquenilo, cuando corresponda, pueden tener configuración (*E*) o (*Z*). Los ejemplos son vinilo, alilo y propargilo. Los restos alquenilo y alquinilo pueden contener uno o varios enlaces dobles y/o triples en cualquier combinación. Se entiende que se incluye a los grupos alenilo y alquilinilalquenilo en estos términos.

Halógeno es flúor, cloro, bromo o iodo.

Los grupos haloalquilo son grupos alquilo que están sustituidos con uno o varios de los mismos o diferentes átomos de halógeno y son, por ejemplo, CF_3, CF_2Cl, CF_2H, CCl_2H, FCH_2, $ClCH_2$, $BrCH_2$, CH_3CHF, $(CH_3)_2CF$, CF_3CH_2 o CHF_2CH_2.

En el contexto de la presente memoria descriptiva, el término "arilo" preferentemente se refiere a fenilo y naftilo. El término "heteroarilo" se refiere a un sistema anular aromático que contiene al menos un heteroátomo y que consiste en un único anillo o en dos o más anillos fusionados. Preferentemente, los anillos únicos contienen hasta tres heteroátomos, y los sistemas bicíclicos hasta cuatro heteroátomos, los cuales preferentemente se pueden seleccionar de nitrógeno, oxígeno y azufre. Los ejemplos de tales grupos incluyen furilo, tienilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, 1,2,3–triazolilo, 1,2,4–triazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4–oxadiazolilo, 1,3,4–oxadiazolilo, 1,2,5–oxadiazolilo, 1,2,3–tiadiazolilo, 1,2,4–

tiadiazolilo, 1,3,4–tiadiazolilo, 1,2,5–tiadiazolilo, piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, 1,2,3–triazinilo, 1,2,4–triazinilo, 1,3,5–triazinilo, benzofurilo, benzisofurilo, benzotienilo, benzisotienilo, indolilo, isoindolilo, indazolilo, benzotiazolilo, benzisotiazolilo, benzoxazolilo, benzisoxazolilo, benzimidazolilo, 2,1,3–benzoxadiazol, quinolinilo, isoquinolinilo, cinolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, naftiridinilo, benzotriazinilo, purinilo, pteridinilo e indolizinilo. Los ejemplos preferidos de radicales heteroaromáticos incluyen piridilo, pirimidinilo, triazinilo, tienilo, furilo, oxazolilo, isoxazolilo, 2,1,3–benzoxadiazolilo y tiazolilo.

Cicloalquilo incluye preferentemente ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Cicloalquilalquilo preferentemente es ciclopropilmetilo. Cicloalquenilo incluye ciclopentenilo y ciclohexenilo.

Los anillos carbocíclicos, tales como aquellos formados por cualesquiera dos de R^7, R^8, R^9 y R^{10}, incluyen grupos cicloalquilo y cicloalquenilo de hasta 7 átomos, que opcionalmente incluyen uno o varios, preferentemente 1 ó 2 heteroátomos seleccionados de O, S y N, que conducen a heterociclos tales como 1,3–dioxolano, oxetano, tetrahidrofurano, morfolina, tiomorfolina y piperazina.

Cuando están presentes, los sustituyentes opcionales en arilo, heteroarilo, cicloalquilo o heterociclilo se seleccionan independientemente de halógeno, nitro, ciano, rodano, isotiocianato, alquiloC_{1-6}, haloalquiloC_{1-6}, alcoxiC_{1-6}–alquilo(C_{1-6}), alqueniloC_{2-6}, haloalqueniloC_{2-6}, alquiniloC_{2-6}, cicloalquiloC_{3-7} (éste mismo opcionalmente sustituido con alquiloC_{1-6} o halógeno), cicloalqueniloC_{5-7} (éste mismo opcionalmente sustituido con alquiloC_{1-6} o halógeno), hidroxi, alcoxiC_{1-10}, alcoxiC_{1-10}–alcoxi(C_{1-10}), tri–alquilsilil(C_{1-4})–alcoxi(C_{1-6}), alcoxicarbonilC_{1-6}–alcoxi(C_{1-10}), haloalcoxiC_{1-10}, aril–alcoxi(C_{1-4}) (donde el grupo arilo está opcionalmente sustituido

con halógeno o alquiloC$_{1-6}$), cicloalquiloxiC$_{3-7}$ (donde el grupo cicloalquilo está opcionalmente sustituido con alquiloC$_{1-6}$ o halógeno), alqueniloxiC$_{3-10}$, alquiniloxiC$_{3-10}$, mercapto, alquiltioC$_{1-10}$, haloalquiltioC$_{1-10}$, aril–alquiltio(C$_{1-4}$), cicloalquiltioC$_{3-7}$ (donde el grupo cicloalquilo está opcionalmente sustituido con alquiloC$_{1-6}$ o halógeno), tri–alquilsilil(C$_{1-4}$)–alquiltio(C$_{1-6}$), ariltio, alquilC$_{1-6}$sulfonilo, haloalquilC$_{1-6}$sulfonilo, alquilC$_{1-6}$sulfinilo, haloalquilC$_{1-6}$sulfinilo, arilsulfonilo, tri–alquil(C$_{1-4}$)sililo, arildi–alquil(C$_{1-4}$)sililo, alquil(C$_{1-4}$)diarilsililo, triarilsililo, alquilC$_{1-10}$carbonilo, HO$_2$C, alcoxiC$_{1-10}$carbonilo, aminocarbonilo, alquilC$_{1-6}$aminocarbonilo, di(alquilC$_{1-6}$)–aminocarbonilo, *N*–(alquilC$_{1-3}$)–*N*–(alcoxiC$_{1-3}$)aminocarbonilo, alquilC$_{1-6}$carboniloxi, arilcarboniloxi, di–alquil(C$_{1-6}$)amino–carboniloxi, arilo (éste mismo opcionalmente sustituido con alquiloC$_{1-6}$ o halógeno), heteroarilo (éste mismo opcionalmente sustituido con alquiloC$_{1-6}$ o halógeno), heterociclilo (éste mismo opcionalmente sustituido con alquiloC$_{1-6}$ o halógeno), ariloxi (donde el grupo arilo está opcionalmente sustituido con alquiloC$_{1-6}$ o halógeno), heteroariloxi (donde el grupo heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquiloC$_{1-6}$ o halógeno), heterocicliloxi (donde el grupo heterociclilo está opcionalmente sustituido con alquiloC$_{1-6}$ o halógeno), amino, alquilC$_{1-6}$amino, di–alquil(C$_{1-6}$)amino, alquilC$_{1-6}$carbonilamino, *N*–alquil(C$_{1-6}$)carbonil–*N*–alquil(C$_{1-6}$)amino, arilcarbonilo (donde el grupo arilo mismo está opcionalmente sustituido con halógeno o alquiloC$_{1-6}$) o dos posiciones adyacentes en un sistema arilo o heteroarilo se pueden ciclar para formar un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5, 6 ó 7 miembros, éste mismo opcionalmente sustituido con halógeno o alquiloC$_{1-6}$. Otros sustituyentes para arilo o heteroarilo incluyen arilcarbonilamino (donde el grupo arilo está sustituido por alquiloC$_{1-6}$ o halógeno), alcoxi(C$_{1-6}$)carbonilamino–alcoxi(C$_{1-6}$)carbonil–*N*–alquil(C$_{1-6}$)amino, ariloxicarbonilamino (donde el grupo arilo está sustituido por alquiloC$_{1-6}$ o halógeno), ariloxicarbonil–*N*–alquil(C$_{1-6}$)amino, (donde el grupo arilo está sustituido por alquiloC$_{1-6}$ o halógeno), arilsulfonilamino (donde el grupo arilo está sustituido por

alquiloC$_{1-6}$ o halógeno), arilsulfonil–*N*–alquil(C$_{1-6}$)amino (donde el grupo arilo está sustituido por alquiloC$_{1-6}$ o halógeno), aril–*N*–alquil(C$_{1-6}$)amino (donde el grupo arilo está sustituido por alquiloC$_{1-6}$ o halógeno), arilamino (donde el grupo arilo está sustituido por alquiloC$_{1-6}$ o halógeno), heteroarilamino (donde el grupo heteroarilo está sustituido por alquiloC$_{1-6}$ o halógeno), heterociclilamino (donde el grupo heterociclilo está sustituido por alquiloC$_{1-6}$ o halógeno), aminocarbonilamino, alquilC$_{1-6}$aminocarbonilamino, di–alquil(C$_{1-6}$)aminocarbonilamino, arilaminocarbonilamino (donde el grupo arilo está sustituido por alquiloC$_{1-6}$ o halógeno), aril–*N*–alquil(C$_{1-6}$)amino–carbonilamino (donde el grupo arilo está sustituido por alquiloC$_{1-6}$ o halógeno), alquilC$_{1-6}$aminocarbonil–*N*–alquil(C$_{1-6}$)amino, di–alquil(C$_{1-6}$)aminocarbonil–*N*–alquil(C$_{1-6}$)amino, arilaminocarbonil–*N*–alquil(C$_{1-6}$)amino (donde el grupo arilo está sustituido por alquiloC$_{1-6}$ o halógeno) y aril–*N*–alquil(C$_{1-6}$)aminocarbonil–*N*–alquil(C$_{1-6}$)amino (donde el grupo arilo está sustituido por alquiloC$_{1-6}$ o halógeno).

Para restos arilo sustituidos, grupos heterociclilo y grupos heteroarilo, se prefiere particularmente que uno o varios sustituyentes sean independientemente seleccionados de halógeno, en particular cloro, ciano, alquiloC$_{1-6}$, haloalquiloC$_{1-6}$, alcoxiC$_{1-6}$, haloalcoxiC$_{1-6}$, alquiltioC$_{1-6}$, alquilC$_{1-6}$sulfinilo, alquilC$_{1-6}$sulfonilo, nitro y ciano. Se entenderá que los sustituyentes dialquilamino incluyen aquellos en los cuales los grupos dialquilo, junto con el átomo de N al cual están unidos, forman un anillo heterocíclico de cinco, seis o siete miembros, que puede contener uno o dos heteroátomos adicionales seleccionados de O, N ó S y que está opcionalmente sustituido por uno o dos grupos alquilo(C$_{1-6}$) seleccionados independientemente. Cuando se forman anillos heterocíclicos uniendo dos grupos en un átomo de N, los anillos resultantes son adecuadamente pirrolidina, piperidina, tiomorfolina y

morfolina, cada uno de los cuales puede estar sustituido por uno o dos grupos alquilo(C_{1-6}) seleccionados independientemente.

La invención se refiere además a las sales que los compuestos de fórmula I son capaces de formar con aminas, metales alcalinos y metales alcalinotérreos, bases o bases de amonio cuaternario.

Entre los hidróxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos que pueden formar sales, debe hacerse especial mención a los hidróxidos de litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, pero especialmente a los hidróxidos de sodio y potasio. Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención también incluyen hidratos, los cuales se pueden formar durante la formación de la sal.

Los ejemplos de aminas adecuadas para la formación de sales de amonio incluyen amoníaco, así como alquilaminasC_1–C_{18}, hidroxialquilaminasC_1–C_4 y alcoxialquilaminasC_2–C_4 primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo metilamina, etilamina, *n*–propilamina, isopropilamina, los cuatro isómeros de butilamina, *n*–amilamina, isoamilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, metiletilamina, metilisopropilamina, metilhexilamina, metilnonilamina, metilpentadecilamina, metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilheptilamina, etiloctilamina, hexilheptilamina, hexiloctilamina, dimetilamina, dietilamina, di–*n*–propilamina, diisopropilamina, di–*n*–butilamina, di–*n*–amilamina, diisoamilamina, dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina, etanolamina, *n*–propanolamina, isopropanolamina, *N,N*–dietanolamina, *N*–etilpropanolamina, *N*–butiletanolamina, alilamina, *n*–but–2–enilamina, *n*–pent–2–enilamina, 2,3–dimetilbut–2–enilamina, dibut–2–enilamina, *n*–hex–2–enilamina, propilendiamina, trimetilamina, trietilamina,

tri–*n*–propilamina, triisopropilamina, tri–*n*–butilamina, triisobutilamina, tri–*sec*–butilamina, tri–*n*–amilamina, metoxietilamina y etoxietilamina; aminas heterocíclicas, por ejemplo piridina, quinolina, isoquinolina, morfolina, piperidina, pirrolidina, indolina, quinuclidina y azepina; arilaminas primarias, por ejemplo anilinas, metoxianilinas, etoxianilinas, *o*–, *m*– y *p*–toluidinas, fenilendiaminas, benzidinas, naftilaminas y *o*–, *m*– y *p*–cloroanilinas; pero especialmente trietilamina, isopropilamina y diisopropilamina.

Las bases de amonio cuaternario preferidas, adecuadas para la formación de sales, corresponden, por ejemplo, a la fórmula $[N(R_a R_b R_c R_d)]OH$, donde R_a, R_b, R_c y R_d son cada uno independientemente de los otros alquiloC_1–C_4. Se pueden obtener otras bases de tetraalquilamonio adecuadas con otros aniones, por ejemplo, mediante reacciones de intercambio de aniones.

Los grupos de latencia G se seleccionan de modo tal de permitir su eliminación mediante uno o una combinación de procesos bioquímicos, químicos o físicos para obtener compuestos de fórmula I donde G es H antes, durante o después de la aplicación al área o las plantas tratadas. Los ejemplos de estos procesos incluyen escisión enzimática, hidrólisis química y fotólisis. Los compuestos que tienen tales grupos G pueden ofrecer ciertas ventajas, tales como mejor penetración en la cutícula de las plantas tratadas, mayor tolerancia de los cultivos, mayor compatibilidad o estabilidad en mezclas formuladas que contienen otros herbicidas, antídotoes de herbicidas, reguladores del crecimiento vegetal, fungicidas o insecticidas, o lixiviación reducida en los suelos.

Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes G, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 y R^8, los compuestos de fórmula I pueden existir en diferentes formas isoméricas. Cuando

G es hidrógeno, por ejemplo, los compuestos de fórmula I pueden existir en diferentes formas tautoméricas. Además, cuando los sustituyentes contienen enlaces dobles, puede haber isómeros *cis* y *trans*. Esta invención cubre todos esos isómeros y tautómeros, y sus mezclas en toda proporción. Estos isómeros también entran dentro del alcance de los compuestos de fórmula I reivindicados.

Debe entenderse que en aquellos compuestos de fórmula I en los cuales G es un catión de metal, amonio (tal como NH_4+; N(alquilo)$_4$+) o sulfonio (tal como S(alquilo)$_3$+), la correspondiente carga negativa está ampliamente deslocalizada en la unidad O–C=C–C=O.

En un compuestos de fórmula I preferido, R^1 es metilo, etilo, vinilo, etinilo, ciclopropilo, difluormetoxi o trifluormetoxi. Más preferentemente, R^1 es metilo o etilo.

Preferentemente, R^2 y R^3 son independientemente entre sí hidrógeno, fenilo opcionalmente sustituido, naftilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido. Más preferentemente, R^2 y R^3 son independientemente entre sí hidrógeno, fenilo o fenilo sustituido por alquiloC_1–C_2, haloalquiloC_1–C_2, alcoxiC_1–C_2, haloalcoxiC_1–C_2, fluor, cloro, bromo o ciano, heteroarilo o heteroarilo sustituido por alquiloC_1–C_2, haloalquiloC_1–C_2, alcoxiC_1–C_2, haloalcoxiC_1–C_2, fluor, cloro, bromo o ciano.

Se prefiere particularmente que R^2 sea hidrógeno y R^3 sea fenilo o fenilo sustituido por alquiloC_1–C_2, haloalquiloC_1–C_2, alcoxiC_1–C_2, haloalcoxiC_1–C_2, fluor, cloro, bromo o ciano, o que R^2 sea fenilo o fenilo sustituido por alquiloC_1–C_2, haloalquiloC_1–C_2, alcoxiC_1–C_2, haloalcoxiC_1–C_2, fluor, cloro, bromo o ciano, y R^3 sea hidrógeno.

Se da preferencia a aquellos grupos fenilo R^2 y R^3, que están sustituidos por fluor, cloro, bromo, especialmente fluor o cloro, en la posición 4.

Preferentemente, R^4 es hidrógeno, metilo, etilo, vinilo o etinilo. Más preferentemente, R^4 es hidrógeno, metilo o etilo.

En compuestos de fórmula I preferidos, R^5 y R^{12} son independientemente entre sí hidrógeno o alquiloC_1–C_3, donde, más preferentemente, R^5 y R^{12} son hidrógeno.

Preferentemente, en los compuestos de fórmula I, R^6 y R^{11} son independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, formilo, ciano o nitro o

R^6 y R^{11} son independientemente entre sí alquiloC_1–C_6, alqueniloC_2–C_6, alquiniloC_2–C_6, alcoxiC_1–C_6, cicloalquiloC_3–C_7, cicloalqueniloC_3–C_7, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos, o

R^6 y R^{11} son independientemente entre sí un grupo COR^{13}, CO_2R^{14} o $CONR^{15}R^{16}$, CR^{17}=NOR^{18}, CR^{19}=$NNR^{20}R^{21}$, NHR^{22}, $NR^{22}R^{23}$ o OR^{24}, donde

R^{13} es alquiloC_1–C_6, alqueniloC_2–C_6, alquiniloC_2–C_6, cicloalquiloC_3–C_7, cicloalqueniloC_5–C_7, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,

R^{14} es hidrógeno, alquiloC_1–C_6, alqueniloC_2–C_6, alquiniloC_2–C_6, cicloalquiloC_3–C_7, cicloalqueniloC_5–C_7, fenilo, heteroarilo o heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,

R^{15} es hidrógeno, alquiloC_1–C_6, alqueniloC_2–C_6, alquiniloC_2–C_6, cicloalquiloC_3–C_7, cicloalqueniloC_5–C_6, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,

R^{16} es hidrógeno, alquiloC_1–C_6, alqueniloC_3–C_6, alquiniloC_3–C_6, alcoxiC_1–C_6, haloalcoxiC_1–C_6, cicloalquiloC_3–C_7, cicloalqueniloC_5–C_7, alquilsulfoniloC_1–C_6, fenilsulfonilo, heteroarilsulfonilo, amino, alquilaminoC_1–C_6, di–alquilaminoC_1–C_6, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos, o

R^{15} y R^{16} se pueden unir para formar un anillo de 3–7 miembros opcionalmente sustituido, que opcionalmente contiene un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno,

R^{17} y R^{19} son independientemente entre sí hidrógeno, alquiloC_1–C_3 o cicloalquiloC_3–C_6,

R^{18}, R^{20} y R^{21} son independientemente entre sí hidrógeno, alquiloC_1–C_6, alqueniloC_3–C_6, alquiniloC_3–C_6, cicloalquiloC_3–C_7, alquilcarboniloC_1–C_6, alcoxicarboniloC_1–C_6, alquiltiocarboniloC_1–C_6, aminocarbonilo, alquilaminocarboniloC_1–C_6, di–alquilaminocarboniloC_1–C_6, fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,

R^{22} es alquilcarboniloC_1–C_6, alcoxicarboniloC_1–C_6, alquiltiocarboniloC_1–C_6, alquilaminocarboniloC_1–C_6, di–alquilaminocarboniloC_1–C_6, alquilsulfoniloC_1–C_6, fenilcarbonilo, fenoxicarbonilo, fenilaminocarbonilo, feniltiocarbonilo, fenilsulfonilo, heteroarilcarbonilo, heteroariloxicarbonilo, heteroarilaminocarbonilo, heteroariltiocarbonilo o heteroarilsulfonilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,

R^{23} es alquiloC_1–C_6, alqueniloC_3–C_6, alquiniloC_3–C_6, cicloalquiloC_3–C_7, alquilcarboniloC_1–C_6, alcoxicarboniloC_1–C_6, alquiltiocarboniloC_1–C_6, alquilaminocarboniloC_1–C_6, di–alquilaminocarboniloC_1–C_6, alquilsulfoniloC_1–C_6, fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos, o

R^{22} y R^{23} pueden unirse para formar un anillo de 3–7 miembros opcionalmente sustituido, que opcionalmente contiene un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos, y

R^{24} es alqueniloC_3–C_6, alquiniloC_3–C_6, cicloalquiloC_3–C_7, alquilcarboniloC_1–C_6, alcoxicarboniloC_1–C_6, alquiltiocarboniloC_1–C_6, aminocarbonilo, alquilaminocarboniloC_1–C_6, di–alquilaminocarboniloC_1–C_6, alquilsulfoniloC_1–C_6, tri(alquilC_1–C_6)sililo, fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos.

Más preferentemente, R^6 y R^{11} son independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, ciano, alquiloC_1–C_6 opcionalmente sustituido o un grupo COR^{13}, CO_2R^{14} o $CONR^{15}R^{16}$, CR^{17}=NOR^{18} o CR^{19}=$NNR^{20}R^{21}$, donde

R^{13}, R^{14}, R^{15} y R^{16} son alquiloC_1–C_6,

R^{17} y R^{19} son hidrógeno o alquiloC_1–C_3,

R^{18} es alquiloC_1–C_3, y

R^{20} y R^{21} son independientemente entre sí hidrógeno o alquiloC_1–C_3, donde

se prefiere particularmente que R^6 y R^{11} sean independientemente uno del otro hidrógeno, metilo o metilo sustituido por alcoxiC_1–C_3.

Se da preferencia a compuestos de fórmula I en los cuales R^7, R^8, R^9 y R^{10} son independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, hidroxilo, formilo, amino, ciano o nitro, o

R^7, R^8, R^9 y R^{10} son independientemente entre sí alquiloC_1–C_6, alqueniloC_2–C_6, alquiniloC_3–C_6, alcoxiC_1–C_6, alquiltioC_1–C_6, alquilsulfiniloC_1–C_6, alquilsulfoniloC_1–C_6, cicloalquiloC_3–C_7, cicloalqueniloC_4–C_7, tri(alquilC_1–C_6)sililo, fenilo, heteroarilo o un

heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos, o

R^7, R^8, R^9 y R^{10} son independientemente entre sí un grupo COR^{13}, CO_2R^{14} o $CONR^{15}R^{16}$, $CR^{17}=NOR^{18}$, $CR^{19}=NNR^{20}R^{21}$, $NR^{22}R^{23}$ o OR^{24}, donde

R^{13} es alquiloC$_1$–C$_6$, alquenyloC$_2$–C$_6$, alquiniloC$_2$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_7$, cicloalquenyloC$_5$–C$_7$, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,

R^{14} es hidrógeno, alquiloC$_1$–C$_6$, alquenyloC$_3$–C$_6$, alquiniloC$_3$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_7$, cicloalquenyloC$_5$–C$_7$, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,

R^{15} es hidrógeno, alquiloC$_1$–C$_6$, alquenyloC$_3$–C$_6$, alquiniloC$_3$–C$_6$, alcoxiC$_1$–C$_6$, haloalcoxiC$_1$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_7$, cicloalquenyloC$_5$–C$_7$, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,

R^{16} es hidrógeno, alquiloC$_1$–C$_6$, alquenyloC$_3$–C$_6$, alquiniloC$_3$–C$_6$, alcoxiC$_1$–C$_6$, haloalcoxiC$_1$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_7$, cicloalquenyloC$_5$–C$_7$, alquilsulfoniloC$_1$–C$_6$, amino, alquilaminoC$_1$–C$_6$, di–alquilaminoC$_1$–C$_6$, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos, o

R^{15} y R^{16} pueden unirse para formar un anillo de 3–7 miembros opcionalmente sustituido, que opcionalmente contiene un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno,

R^{17} y R^{19} son independientemente entre sí hidrógeno, alquiloC$_1$–C$_3$ o cicloalquiloC$_3$–C$_6$,

R^{18}, R^{20} y R^{21} son independientemente entre sí hidrógeno, alquiloC$_1$–C$_6$, alquenyloC$_3$–C$_6$, alquiniloC$_3$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_6$, alquilcarboniloC$_1$–C$_6$, alcoxicarboniloC$_1$–C$_6$, alquiltiocarboniloC$_1$–C$_6$, alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, di–alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,

R^{22} y R^{23} son independientemente entre sí alquiloC$_1$–C$_6$, alqueniloC$_2$–C$_6$, alquiniloC$_2$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_7$, alquilcarboniloC$_1$–C$_6$, alcoxicarboniloC$_1$–C$_6$, alquiltiocarboniloC$_1$–C$_6$, alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, di–alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, alquilsulfoniloC$_1$–C$_6$, fenilo o heteroarilo, o

R^{22} y R^{23} pueden unirse para formar un anillo de 3–7 miembros opcionalmente sustituido, que opcionalmente contiene un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos, y

R^{24} es alqueniloC$_2$–C$_6$, alquiniloC$_2$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_7$, alquilcarboniloC$_1$–C$_6$, alcoxicarboniloC$_1$–C$_6$, alquiltiocarboniloC$_1$–C$_6$, alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, di–alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, alquilsulfoniloC$_1$–C$_6$, tri(alquilC$_1$–C$_6$)sililo, fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos.

Más preferentemente, R^7, R^8, R^9 y R^{10} son independientemente entre sí hidrógeno, ciano, alquiloC$_1$–C$_6$, alqueniloC$_2$–C$_6$, alcoxiC$_1$–C$_6$, alcoxiC$_1$–C$_6$alquiloC$_1$–C$_6$, un heterociclilo de 3–7 miembros o CR^{17}=NOR^{18}, donde

R^{17} es hidrógeno o alquiloC$_1$–C$_3$ y

R^{18} es alquiloC$_1$–C$_3$.

Se prefiere especialmente que R^7, R^8, R^9 y R^{10} sean independientemente entre sí hidrógeno, alquiloC$_1$–C$_6$, alqueniloC$_2$–C$_6$, alcoxiC$_1$–C$_6$ o alcoxiC$_1$–C$_6$alquiloC$_1$–C$_6$.

En un grupo de compuestos de fórmula I preferidos, R^7 y R^8 juntos forman una unidad =O, o forman una unidad =$CR^{25}R^{26}$, o forman una unidad =NR^{27}, o forman junto con el átomo de carbono al cual están unidos un anillo de 3–8 miembros, que opcionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de O, S ó N y está opcionalmente sustituido by alquiloC$_1$–C$_3$, alcoxiC$_1$–C$_3$, alquiltioC$_1$–C$_3$, alquilsulfiniloC$_1$–C$_3$, alquilsulfoniloC$_1$–C$_3$, haloalquiloC$_1$–C$_3$, halógeno, fenilo, fenilo

sustituido por alquiloC$_1$–C$_4$, haloalquiloC$_1$–C$_4$, alcoxiC$_1$–C$_4$, haloalcoxiC$_1$–C$_4$, alquiltioC$_1$–C$_4$, alquilsulfiniloC$_1$–C$_4$, alquilsulfoniloC$_1$–C$_4$, alquilcarboniloC$_1$–C$_4$, alcoxicarboniloC$_1$–C$_4$, aminocarbonilo, alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, di–alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido por alquiloC$_1$–C$_4$, haloalquiloC$_1$–C$_4$, alcoxiC$_1$–C$_4$, haloalcoxiC$_1$–C$_4$, alquiltioC$_1$–C$_4$, alquilsulfiniloC$_1$–C$_4$, alquilsulfoniloC$_1$–C$_4$, alquilcarboniloC$_1$–C$_4$, halógeno, ciano o nitro, donde

R^{25} y R^{26} son independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, ciano o nitro, o

R^{25} y R^{26} son independientemente entre sí alquiloC$_1$–C$_6$, alcoxiC$_1$–C$_6$, alquilaminoC$_1$–C$_6$, di–alquilaminoC$_1$–C$_6$, alquilcarboniloC$_1$–C$_6$, alcoxicarboniloC$_1$–C$_6$, alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, di–alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, *N*–fenil–*N*–alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, *N*–fenil–alquilC$_1$–C$_6$–*N*–alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, *N*–heteroaril–*N*–alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, *N*–heteroaril–alquilC$_1$–C$_6$–*N*–alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, fenilo, heteroarilo, cicloalquiloC$_3$–C$_8$ o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos, o

R^{25} y R^{26} se pueden unir para formar un anillo de 5–8 miembros que opcionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de O, S ó N y está opcionalmente sustituido por alquiloC$_1$–C$_2$ o alcoxiC$_1$–C$_2$,

R^{27} es nitro o ciano, o

R^{27} es alquilaminoC$_1$–C$_6$, di–alquilaminoC$_1$–C$_6$, alcoxiC$_1$–C$_6$, alqueniloxiC$_3$–C$_6$, alquiniloxiC$_3$–C$_6$, fenoxi, fenilamino, *N*–fenil–*N*–alquilaminoC$_1$–C$_6$, *N*–fenil–alquilC$_1$–C$_6$–*N*–alquilaminoC$_1$–C$_6$, heteroariloxi, heteroarilamino, *N*–heteroaril–*N*–alquilaminoC$_1$–C$_6$ o *N*–heteroaril–alquilC$_1$–C$_6$–*N*–alquilaminoC$_1$–C$_6$, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos, donde

Se prefiere particularmente cuando R^7 y R^8 juntos formar una unidad =O o =NR^{27}, donde R^{27} es alcoxiC$_{1-3}$.

Se da preferencia a compuestos de fórmula I en los cuales R^7 y R^{10} junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos forman un anillo saturado de 3–4 miembros, que opcionalmente contiene un heteroátomo o un grupo seleccionado de O, S ó NR^{28}, y opcionalmente sustituido por alquiloC_1–C_4, alcoxiC_1–C_4, alquiltioC_1–C_4, halógeno, alquilcarboniloC_1–C_4 o alcoxicarboniloC_1–C_4, o

R^7 y R^{10} junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos forman un anillo de 5–8 miembros, que opcionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de O, S ó N, y opcionalmente sustituido por alquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, alquiltioC_1–C_3, alquilsulfiniloC_1–C_3, alquilsulfoniloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, halógeno, fenilo, fenilo sustituido por alquiloC_1–C_4, haloalquiloC_1–C_4, alcoxiC_1–C_4, haloalcoxiC_1–C_4, alquiltioC_1–C_4, alquilsulfiniloC_1–C_4, alquilsulfoniloC_1–C_4, alquilcarboniloC_1–C_4, alcoxicarboniloC_1–C_4, aminocarbonilo, alquilaminocarboniloC_1–C_6, di–alquilaminocarboniloC_1–C_6, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido por alquiloC_1–C_4, haloalquiloC_1–C_4, alcoxiC_1–C_4, haloalcoxiC_1–C_4, alquiltioC_1–C_4, alquilsulfiniloC_1–C_4, alquilsulfoniloC_1–C_4, alquilcarboniloC_1–C_4, halógeno, ciano o nitro, o

R^7 y R^{10} juntos forman un enlace, donde

R^{28} es hidrógeno, alquiloC_1–C_6, alqueniloC_3–C_6, alquiniloC_3–C_6, alcoxiC_1–C_6, alquilcarboniloC_1–C_6, alcoxicarboniloC_1–C_6, alquilaminocarboniloC_1–C_6, di–alquilaminocarboniloC_1–C_6, fenoxicarbonilo alquilsulfoniloC_1–C_6, fenilsulfonilo o heteroariloxicarbonilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos.

Más preferentemente, R^7 y R^{10} juntos forman un enlace.

El grupo de latencia G preferentemente se selecciona de los grupos $-C(X^a)-R^a$, $C(X^b)-X^c-R^b$, $C(X^d)-N(R^c)-R^d$, $-SO_2-R^e$, $-P(X^e)(R^f)-R^g$ o $CH_2-X^f-R^h$, donde X^a, X^b, X^c, X^d, X^e y X^f son independientemente entre sí oxígeno o azufre;

R^a es H, alquiloC_1–C_{18}, alqueniloC_2–C_{18}, alquiniloC_2–C_{18}, haloalquiloC_1–C_{10}, cianoalquiloC_1–C_{10}, nitroalquiloC_1–C_{10}, aminoalquiloC_1–C_{10}, alquilaminoC_1–C_5alquiloC_1–C_5, dialquilaminoC_2–C_8alquiloC_1–C_5, cicloalquilC_3–C_7alquiloC_1–C_5, alcoxiC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alqueniloxiC_3–C_5alquiloC_1–C_5, alquinilC_3–C_5oxialquiloC_1–C_5, alquiltioC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alquilsulfinilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alquilsulfonilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alquilidenaminoxiC_2–C_8alquiloC_1–C_5, alquilcarbonilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alcoxicarbonilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, aminocarbonil–alquiloC_1–C_5, alquilaminocarbonilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, dialquilaminocarbonilC_2–C_8alquiloC_1–C_5, alquilcarbonilaminoC_1–C_5alquiloC_1–C_5, *N*–alquilcarbonilC_1–C_5–*N*–alquilaminoC_1–C_5alquiloC_1–C_5, trialquilsililC_3–C_6alquiloC_1–C_5, fenil–alquiloC_1–C_5 (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, alquiltioC_1–C_3, alquilsulfiniloC_1–C_3, alquilsulfoniloC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro), heteroaril–alquiloC_1–C_5 (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, alquiltioC_1–C_3, alquilsulfiniloC_1–C_3, alquilsulfoniloC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro), haloalqueniloC_2–C_5, cicloalquiloC_3–C_8, fenilo o fenilo sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro,

R^b es alquiloC_1–C_{18}, alqueniloC_3–C_{18}, alquiniloC_3–C_{18}, haloalquiloC_2–C_{10}, cianoalquiloC_1–C_{10}, nitroalquiloC_1–C_{10}, aminoalquiloC_2–C_{10}, alquilaminoC_1–C_5alquiloC_1–C_5, dialquilaminoC_2–C_8alquiloC_1–C_5, cicloalquilC_3–C_7alquiloC_1–C_5, alcoxiC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alqueniloxiC_3–C_5alquiloC_1–C_5, alquiniloxiC_3–C_5alquiloC_1–C_5, alquiltioC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alquilsulfinilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alquilsulfonilC_1–

C_5alquiloC_1–C_5, alquilidenaminoxiC_2–C_8alquiloC_1–C_5, alquilcarbonilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alcoxicarbonilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, aminocarbonil–alquiloC_1–C_5, alquilaminocarbonilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, dialquilaminocarbonilC_2–C_8alquiloC_1–C_5, alquilcarbonilaminoC_1–C_5alquiloC_1–C_5, *N*–alquilcarbonilC_1–C_5–*N*–alquilaminoC_1–C_5alquiloC_1–C_5, trialquilsililC_3–C_6alquiloC_1–C_5, fenil–alquiloC_1–C_5 (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, alquiltioC_1–C_3, alquilsulfiniloC_1–C_3, alquilsulfoniloC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro), heteroaril–alquiloC_1–C_5 (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, alquiltioC_1–C_3, alquilsulfiniloC_1–C_3, alquilsulfoniloC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro), haloalqueniloC_3–C_5, cicloalquiloC_3–C_8, fenilo o fenilo sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro,

R^c y R^d son cada uno independientemente del otro hidrógeno, alquiloC_1–C_{10}, alqueniloC_3–C_{10}, alquiniloC_3–C_{10}, haloalquiloC_2–C_{10}, cianoalquiloC_1–C_{10}, nitroalquiloC_1–C_{10}, aminoalquiloC_1–C_{10}, alquilaminoC_1–C_5alquiloC_1–C_5, dialquilaminoC_2–C_8alquiloC_1–C_5, cicloalquilC_3–C_7alquiloC_1–C_5, alcoxiC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alqueniloxiC_3–C_5alquiloC_1–C_5, alquiniloxiC_3–C_5alquiloC_1–C_5, alquiltioC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alquilsulfinilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alquilsulfonilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alquilidenaminoxiC_2–C_8alquiloC_1–C_5, alquilcarbonilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alcoxicarbonilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, aminocarbonil–alquiloC_1–C_5, alquilaminocarbonilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, dialquilaminocarbonilC_2–C_8alquiloC_1–C_5, alquilcarbonilaminoC_1–C_5alquiloC_1–C_5, *N*–alquilcarbonilC_1–C_5–*N*–alquilaminoalquiloC_2–C_5, trialquilsililC_3–C_6alquiloC_1–C_5, fenil–alquiloC_1–C_5 (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, alquiltioC_1–C_3, alquilsulfiniloC_1–C_3, alquilsulfoniloC_1–

C_3, halógeno, ciano o nitro), heteroaril–alquiloC_1–C_5 (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, alquiltioC_1–C_3, alquilsulfiniloC_1–C_3, alquilsulfoniloC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro), haloalqueniloC_2–C_5, cicloalquiloC_3–C_8, fenilo o fenilo sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro, heteroarilamino o heteroarilamino sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro, diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro, fenilamino o fenilamino sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro, difenilamino o difenilamino sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro o cicloalquilaminoC_3–C_7, di–cicloalquilaminoC_3–C_7 o cicloalcoxiC_3–C_7, o R^c y R^d se pueden unir para formar un anillo de 3–7 miembros, que opcionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de O ó S,

R^e es alquiloC_1–C_{10}, alqueniloC_2–C_{10}, alquiniloC_2–C_{10}, haloalquiloC_1–C_{10}, cianoalquiloC_1–C_{10}, nitroalquiloC_1–C_{10}, aminoalquiloC_1–C_{10}, alquilaminoC_1–C_5alquiloC_1–C_5, dialquilaminoC_2–C_8alquiloC_1–C_5, cicloalquilC_3–C_7alquiloC_1–C_5, alcoxiC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alqueniloxiC_3–C_5alquiloC_1–C_5, alquiniloxiC_3–C_5alquiloC_1–C_5, alquiltioC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alquilsulfinilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alquilsulfonilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alquilidenaminoxiC_2–C_8alquiloC_1–C_5, alquilcarbonilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alcoxicarbonilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, aminocarbonil–alquiloC_1–C_5, alquilaminocarbonilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, dialquilaminocarbonilC_2–C_8alquiloC_1–C_5, alquilcarbonilaminoC_1–C_5alquiloC_1–C_5, *N*–alquilcarbonilC_1–C_5–*N*–alquilaminoC_1–C_5alquiloC_1–C_5, trialquilsililC_3–C_6alquiloC_1–C_5, fenil–alquiloC_1–C_5 (donde el fenilo

puede estar opcionalmente sustituido por alquiloC$_1$–C$_3$, haloalquiloC$_1$–C$_3$, alcoxiC$_1$–C$_3$, haloalcoxiC$_1$–C$_3$, alquiltioC$_1$–C$_3$, alquilsulfiniloC$_1$–C$_3$, alquilsulfoniloC$_1$–C$_3$, halógeno, ciano o nitro), heteroaril–alquiloC$_1$–C$_5$ (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido por alquiloC$_1$–C$_3$, haloalquiloC$_1$–C$_3$, alcoxiC$_1$–C$_3$, haloalcoxiC$_1$–C$_3$, alquiltioC$_1$–C$_3$, alquilsulfiniloC$_1$–C$_3$, alquilsulfoniloC$_1$–C$_3$, halógeno, ciano o nitro), haloalqueniloC$_2$–C$_5$, cicloalquiloC$_3$–C$_8$, fenilo o fenilo sustituido por alquiloC$_1$–C$_3$, haloalquiloC$_1$–C$_3$, alcoxiC$_1$–C$_3$, haloalcoxiC$_1$–C$_3$, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido por alquiloC$_1$–C$_3$, haloalquiloC$_1$–C$_3$, alcoxiC$_1$–C$_3$, haloalcoxiC$_1$–C$_3$, halógeno, ciano o nitro, heteroarilamino o heteroarilamino sustituido por alquiloC$_1$–C$_3$, haloalquiloC$_1$–C$_3$, alcoxiC$_1$–C$_3$, haloalcoxiC$_1$–C$_3$, halógeno, ciano o nitro, diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido por alquiloC$_1$–C$_3$, haloalquiloC$_1$–C$_3$, alcoxiC$_1$–C$_3$, haloalcoxiC$_1$–C$_3$, halógeno, ciano o nitro, fenilamino o fenilamino sustituido por alquiloC$_1$–C$_3$, haloalquiloC$_1$–C$_3$, alcoxiC$_1$–C$_3$, haloalcoxiC$_1$–C$_3$, halógeno, ciano o nitro, difenilamino o difenilamino sustituido por alquiloC$_1$–C$_3$, haloalquiloC$_1$–C$_3$, alcoxiC$_1$–C$_3$, haloalcoxiC$_1$–C$_3$, halógeno, ciano o nitro, o cicloalquilaminoC$_3$–C$_7$, di–cicloalquilaminoC$_3$–C$_7$ o cicloalcoxiC$_3$–C$_7$, alcoxiC$_1$–C$_{10}$, haloalcoxiC$_1$–C$_{10}$, alquilaminoC$_1$–C$_5$ o dialquilaminoC$_2$–C$_8$,

R^f y R^g son cada uno independientemente del otro alquiloC$_1$–C$_{10}$, alqueniloC$_2$–C$_{10}$, alquiniloC$_2$–C$_{10}$, alcoxiC$_1$–C$_{10}$, haloalquiloC$_1$–C$_{10}$, cianoalquiloC$_1$–C$_{10}$, nitroalquiloC$_1$–C$_{10}$, aminoalquiloC$_1$–C$_{10}$, alquilaminoC$_1$–C$_5$alquiloC$_1$–C$_5$, dialquilaminoC$_2$–C$_8$alquiloC$_1$–C$_5$, cicloalquilC$_3$–C$_7$alquiloC$_1$–C$_5$, alcoxiC$_1$–C$_5$alquiloC$_1$–C$_5$, alqueniloxiC$_3$–C$_5$alquiloC$_1$–C$_5$, alquiniloxiC$_3$–C$_5$alquiloC$_1$–C$_5$, alquiltioC$_1$–C$_5$alquiloC$_1$–C$_5$, alquilsulfinilC$_1$–C$_5$alquiloC$_1$–C$_5$, alquilsulfonilC$_1$–C$_5$alquiloC$_1$–C$_5$, alquilidenaminoxiC$_2$–C$_8$alquiloC$_1$–C$_5$, alquilcarbonilC$_1$–C$_5$alquiloC$_1$–C$_5$, alcoxicarbonilC$_1$–C$_5$alquiloC$_1$–C$_5$, aminocarbonil–alquiloC$_1$–C$_5$, alquilaminocarbonilC$_1$–C$_5$alquiloC$_1$–C$_5$, dialquilaminocarbonilC$_2$–C$_8$alquiloC$_1$–C$_5$,

alquilcarbonilaminoC$_1$–C$_5$alquiloC$_1$–C$_5$, *N*–alquilcarbonilC$_1$–C$_5$–*N*–alquilaminoalquiloC$_2$–C$_5$, trialquilsililC$_3$–C$_8$alquiloC$_1$–C$_5$, fenil–alquiloC$_1$–C$_5$ (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido por alquiloC$_1$–C$_3$, haloalquiloC$_1$–C$_3$, alcoxiC$_1$–C$_3$, haloalcoxiC$_1$–C$_3$, alquiltioC$_1$–C$_3$, alquilsulfiniloC$_1$–C$_3$, alquilsulfoniloC$_1$–C$_3$, halógeno, ciano o nitro), heteroaril–alquiloC$_1$–C$_5$ (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido por alquiloC$_1$–C$_3$, haloalquiloC$_1$–C$_3$, alcoxiC$_1$–C$_3$, haloalcoxiC$_1$–C$_3$, alquiltioC$_1$–C$_3$, alquilsulfiniloC$_1$–C$_3$, alquilsulfoniloC$_1$–C$_3$, halógeno, ciano o nitro), haloalqueniloC$_2$–C$_5$, cicloalquiloC$_3$–C$_8$, fenilo o fenilo sustituido por alquiloC$_1$–C$_3$, haloalquiloC$_1$–C$_3$, alcoxiC$_1$–C$_3$, haloalcoxiC$_1$–C$_3$, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido por alquiloC$_1$–C$_3$, haloalquiloC$_1$–C$_3$, alcoxiC$_1$–C$_3$, haloalcoxiC$_1$–C$_3$, halógeno, ciano o nitro, heteroarilamino o heteroarilamino sustituido por alquiloC$_1$–C$_3$, haloalquiloC$_1$–C$_3$, alcoxiC$_1$–C$_3$, haloalcoxiC$_1$–C$_3$, halógeno, ciano o nitro, diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido por alquiloC$_1$–C$_3$, haloalquiloC$_1$–C$_3$, alcoxiC$_1$–C$_3$, haloalcoxiC$_1$–C$_3$, halógeno, ciano o nitro, fenilamino o fenilamino sustituido por alquiloC$_1$–C$_3$, haloalquiloC$_1$–C$_3$, alcoxiC$_1$–C$_3$, haloalcoxiC$_1$–C$_3$, halógeno, ciano o nitro, difenilamino o difenilamino sustituido por alquiloC$_1$–C$_3$, haloalquiloC$_1$–C$_3$, alcoxiC$_1$–C$_3$, haloalcoxiC$_1$–C$_3$, halógeno, ciano o nitro, o cicloalquilaminoC$_3$–C$_7$, di–cicloalquilaminoC$_3$–C$_7$ o cicloalcoxiC$_3$–C$_7$, haloalcoxiC$_1$–C$_{10}$, alquilaminoC$_1$–C$_5$ o dialquilaminoC$_2$–C$_8$, benciloxi o fenoxi, donde los grupos bencilo y fenilo pueden a su vez estar sustituidos por alquiloC$_1$–C$_3$, haloalquiloC$_1$–C$_3$, alcoxiC$_1$–C$_3$, haloalcoxiC$_1$–C$_3$, halógeno, ciano o nitro, y

R^h es alquiloC$_1$–C$_{10}$, alqueniloC$_3$–C$_{10}$, alquiniloC$_3$–C$_{10}$, haloalquiloC$_1$–C$_{10}$, cianoalquiloC$_1$–C$_{10}$, nitroalquiloC$_1$–C$_{10}$, aminoalquiloC$_2$–C$_{10}$, alquilaminoC$_1$–C$_5$alquiloC$_1$–C$_5$, dialquilaminoC$_2$–C$_8$alquiloC$_1$–C$_5$, cicloalquilC$_3$–C$_7$alquiloC$_1$–C$_5$, alcoxiC$_1$–C$_5$alquiloC$_1$–C$_5$, alqueniloxiC$_3$–C$_5$alquiloC$_1$–C$_5$, alquiniloxiC$_3$–C$_5$alquiloC$_1$–C$_5$, alquiltioC$_1$–C$_5$alquiloC$_1$–C$_5$, alquilsulfinilC$_1$–C$_5$alquiloC$_1$–C$_5$, alquilsulfonilC$_1$–

C_5alquiloC_1–C_5, alquilidenaminoxiC_2–C_8alquiloC_1–C_5, alquilcarbonilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, alcoxicarbonilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, aminocarbonil–alquiloC_1–C_5, alquilaminocarbonilC_1–C_5alquiloC_1–C_5, dialquilaminocarbonilC_2–C_8alquiloC_1–C_5, alquilcarbonilaminoC_1–C_5alquiloC_1–C_5, *N*–alquilcarbonilC_1–C_5–*N*–alquilaminoC_1–C_5alquiloC_1–C_5, trialquilsililC_3–C_6alquiloC_1–C_5, fenil–alquiloC_1–C_5 (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, alquiltioC_1–C_3, alquilsulfiniloC_1–C_3, alquilsulfoniloC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro), heteroaril–alquiloC_1–C_5 (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, alquiltioC_1–C_3, alquilsulfiniloC_1–C_3, alquilsulfoniloC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro), fenoxi–alquiloC_1–C_5 (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, alquiltioC_1–C_3, alquilsulfiniloC_1–C_3, alquilsulfoniloC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro), heteroariloxi–alquiloC_1–C_5 (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, alquiltioC_1–C_3, alquilsulfiniloC_1–C_3, alquilsulfoniloC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro), haloalqueniloC$_2$–C$_5$, cicloalquiloC$_3$–C$_8$, fenilo o fenilo sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, halógeno o nitro, o heteroarilo o heteroarilo sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro.

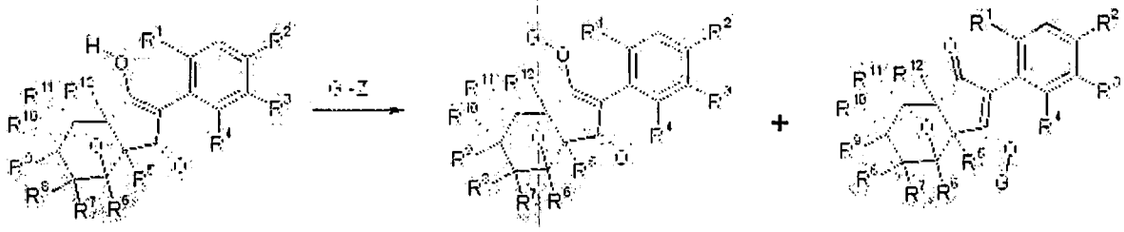
Preferentemente, G denota hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo o un grupo de latencia.

En particular, el grupo de latencia G es un grupo $-C(X^a)-R^a$ o $-C(X^b)-X^c-R^b$, y los significados de X^a, R^a, X^b, X^c y R^b son como se definieron anteriormente.

Se prefiere especialmente G como hidrógeno.

Un compuesto de fórmula (I) donde G es alquiloC_1–C_8, haloalquiloC_2–C_8, fenil–alquiloC_1–C_8 (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, alquiltioC_1–C_3, alquilsufiniloC_1–C_3, alquilsulfoniloC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro), heteroaril–alquiloC_1–C_8 (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido por alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, haloalcoxiC_1–C_3, alquiltioC_1–C_3, alquilsufiniloC_1–C_3, alquilsulfoniloC_1–C_3, halógeno, ciano o nitro), alqueniloC_3–C_8, haloalqueniloC_3–C_8, alquiniloC_3–C_8, $C(X^a)$–R^a, $C(X^b)$–X^c–R^b, $C(X^d)$–$N(R^c)$–R^d, $–SO_2$–R^e, $–P(X^e)(R^f)$–R^g o CH_2–X^f–R^h donde X^a, X^b, X^c, X^d, X^e, X^f, R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g y R^h son como se definieron anteriormente, se pueden preparar por tratamiento de un compuesto de fórmula (A), que es un compuesto de fórmula (I) donde G es H, con un reactivo G–Z, donde G–Z es un agente alquilante tal como un haluro de alquilo (la definición de haluros de alquilo incluye haluros de alquiloC_1–C_8 simples tales como ioduro de metilo y ioduro de etilo, haluros de alquilo sustituidos tales como éteres de clorometil–alquilo, Cl—CH_2–X^f–R^h, donde X^f es oxígeno, y sulfuros de clorometil–alquilo Cl—CH_2–X^f–R^h, donde X^f es azufre), un sulfonato de alquiloC_1–C_8 o un sulfonato de di–alquiloC_1–C_8, o con un haluro de alqueniloC_3–C_8, o con un haluro de alquiniloC_3–C_8, o con un agente acilante tal como un ácido carboxílico, HO–$C(X^a)R^a$, donde X^a es oxígeno, un cloruro de ácido, Cl–$C(X^a)R^a$, donde X^a es oxígeno, o anhídrido ácido, $[R^aC(X^a)]_2O$, donde X^a es oxígeno, o un isocianato, $R^cN=C=O$, o un cloruro de carbamoílo, Cl–$C(X^d)$–$N(R^c)$–R^d (donde X^d es oxígeno y con la condición de que ni R^c ni R^d sean hidrógeno), o un cloruro de tiocarbamoílo Cl–$C(X^d)$–$N(R^c)$–R^d (donde X^d es azufre y con la condición de que ni R^c ni R^d sean hidrógeno) o un cloroformiato, Cl–$C(X^b)$–X^c–R^b (donde X^b y X^c son oxígeno), o un clorotioformiato Cl–$C(X^b)$–X^c–R^b (donde X^b es oxígeno y X^c es azufre), o un cloroditioformiato Cl–$C(X^b)$–X^c–R^b (donde X^b y X^c son

azufre), o un isotiocianato, $R^cN=C=S$, o por tratamiento secuencial con disulfuro de carbono y un agente alquilante, o con un agente fosforilante tal como un cloruro de fosforilo, $Cl–P(X^e)(R^f)–R^g$ o con un agente sulfonilante tal como un cloruro de sulfonilo $Cl–SO_2—R^e$, preferentemente en presencia de al menos un equivalente de base. Los especialistas en el arte reconocerán que, cuando un compuesto de fórmula (A) contiene una diona asimétrica (por ejemplo, cuando los sustituyentes R^6 y R^{11} son diferentes), estas reacciones pueden producir, además de un compuesto de fórmula (1), un segundo compuesto de fórmula (1A). Esta invención abarca tanto un compuesto de fórmula (1) como un compuesto de fórmula (1A), junto con las mezclas de estos compuestos en cualquier proporción.



fórmula (A) fórmula (I) fórmula (1A)

La O–alquilación de 1,3–dionas cíclicas es conocida; los métodos adecuados se describen, por ejemplo, en T. Wheeler, US4436666. Otros procedimientos alternativos han sido reportados por M. Pizzorno y S. Albonico, Chem. Ind. (Londres), (1972), 425; H. Born *et al.*, J. Chem. Soc., (1953), 1779; M. Constantino *et al.*, Synth. Commun., (1992), 22 (19), 2859; Y. Tian *et al.*, Synth. Commun., (1997), 27 (9), 1577, S. Chandra Roy *et al.*, Chem. Letters, (2006), 35 (1) 16, y P. Zubaidha *et al.*, Tetrahedron Lett., (2004), 45, 7187.

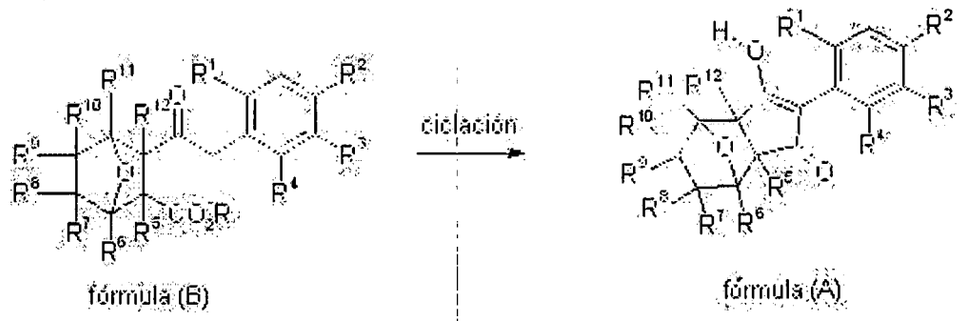
La O–acilación de 1,3–dionas cíclicas se puede llevar a cabo mediante procedimientos similares a aquellos descritos, por ejemplo, por R. Haines,

US4175135, y por T. Wheeler, US4422870, US4659372 y US4436666. Generalmente, las dionas de fórmula (A) se pueden tratar con el agente acilante en presencia de al menos un equivalente de una base adecuada, opcionalmente en presencia de un solvente adecuado. La base puede ser inorgánica, tal como un carbonato o hidróxido de metal alcalino, o un hidruro de metal, o una base orgánica tal como una amina terciaria o alcóxido de metal. Los ejemplos de bases inorgánicas adecuadas incluyen carbonato de sodio, hidróxido de sodio o potasio, hidruro de sodio, y las bases orgánicas adecuadas incluyen trialquilaminas, tales como trimetilamina y trietilamina, piridinas u otras bases de amina tales como 1,4–diazobiciclo[2.2.2]octano y 1,8–diazabiciclo[5.4.0]undec–7–eno. Las bases preferidas incluyen trietilamina y piridina. Los solventes adecuados para esta reacción se seleccionan de modo tal que sean compatibles con los reactivos e incluyen éteres tales como tetrahidrofurano y 1,2–dimetoxietano, y solventes halogenados tales como diclorometano y cloroformo. Ciertas bases, tales como piridina y trietilamina, se pueden emplear con éxito como base y como solvente. Para los casos en lo que el agente acilante es un ácido carboxílico, la acilación preferentemente se efectúa en presencia de un agente de acoplamiento tal como ioduro de 2–cloro–1–metilpiridinio, *N,N'*–diciclohexilcarbodiimida, 1–(3–dimetilaminopropil)–3–etilcarbodiimida y *N,N'*–carbodiimidazol, y opcionalmente una base, tal como trietilamina o piridina, en un solvente adecuado, tal como tetrahidrofurano, diclorometano o acetonitrilo. Los procedimientos adecuados se describen, por ejemplo, en W. Zhang y G. Pugh, Tetrahedron Lett., (1999), 40 (43), 7595 y T. Isobe y T. Ishikawa, J. Org. Chem., (1999), 64 (19), 6984.

La fosforilación de 1,3–dionas cíclicas se puede llevar a cabo usando un haluro de fosforilo o haluro de tiofosforilo y una base mediante procedimientos análogos a los descritos por L. Hodakowski, US4409153.

La sulfonilación de un compuesto de fórmula (A) se puede lograr usando un haluro de alquilo o arilsulfonilo, preferentemente en presencia de al menos en equivalente de una base, por ejemplo mediante el procedimiento de C. Kowalski y K. Fields, J. Org. Chem., (1981), 46, 197.

Un compuesto de fórmula (A) se puede preparar mediante la ciclación de un compuesto de fórmula (B), donde R es hidrógeno o un grupo alquilo, preferentemente en presencia de un ácido o una base, y opcionalmente en presencia de un solvente adecuado, mediante métodos análogos a los descritos por T. Wheeler, US4209532. Los compuestos de fórmula (B) han sido particularmente diseñados como intermediarios en la síntesis de los compuestos de fórmula (I). Un compuesto de fórmula (B), donde R es hidrógeno, se puede ciclar en condiciones ácidas, preferentemente en presencia de un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico, ácido polifosfórico o un reactivo de Eaton, opcionalmente en presencia de un solvente adecuado, tal como ácido acético, tolueno o diclorometano.

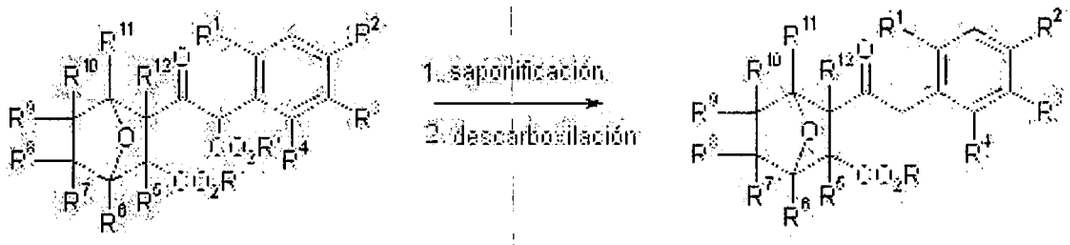


fórmula (B) fórmula (A)

Un compuesto de fórmula (B), donde R es alquilo (preferentemente, metilo o etilo), se puede ciclar en condiciones ácidas o básicas, preferentemente en presencia de al menos un equivalente de una base fuerte, tal como *ter*–butóxido de potasio,

diisopropilamida de litio o hidróxido de sodio, y en un solvente tal como tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido o *N,N*–dimetilformamida.

Un compuesto de fórmula (B), donde R es H, se puede preparar por saponificación de un compuesto de fórmula (C), donde R' es alquilo (preferentemente, metilo o etilo), en condiciones estándar, seguida de la acidificación de la mezcla de reacción para lograr la descarboxilación, mediante procesos similares a los descritos, por ejemplo, por T. Wheeler, US4209532.

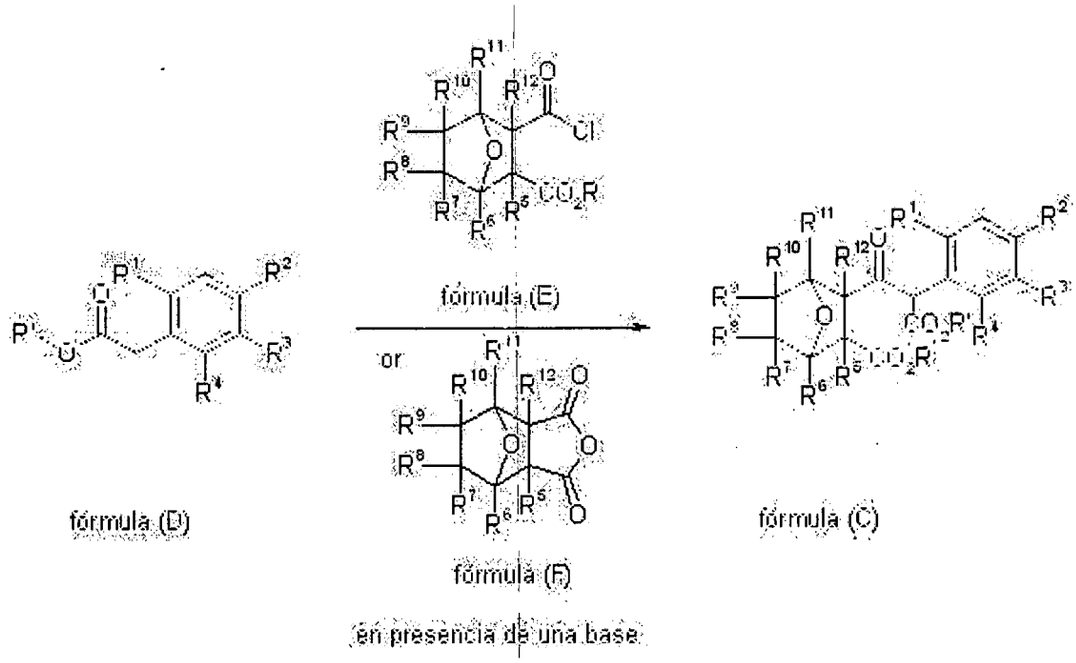


fórmula (C) fórmula (B)

Un compuesto de fórmula (B), donde R es H, se puede esterificar a un compuesto de fórmula (B), donde R es alquilo, en condiciones conocidas, por ejemplo por calentamiento con un alcohol de alquilo, ROH, en presencia de un catalizador de ácido.

Un compuesto de fórmula (C), donde R es alquilo, se puede preparar por tratamiento de un compuesto de fórmula (D) con un cloruro de ácido carboxílico adecuado de fórmula (E) en condiciones básicas. Las bases adecuadas incluyen *ter*–butóxido de potasio, bis(trimetilsilil)amida de sodio y diisopropilamida de litio, y la reacción preferentemente se lleva a cabo en un solvente adecuado (tal como tetrahidrofurano o tolueno) a una temperatura entre –80°C y 30°C. Alternativamente, un compuesto

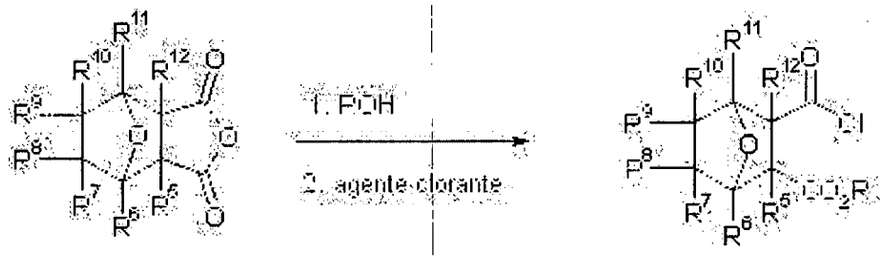
de fórmula (C), donde R es H, se puede preparar mediante el tratamiento de un compuesto de fórmula (D) con una base adecuada (tal como *ter*–butóxido de potasio, bis(trimetilsilil)amida de sodio y diisopropilamida de litio) en un solvente adecuado (tal como tetrahidrofurano o tolueno) a una temperatura adecuada (entre –80°C y 30°C) y haciendo reaccionar el anión resultante con un anhídrido adecuado de fórmula (F):



Los compuestos de fórmula (D) son compuestos conocidos o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos (véase, por ejemplo, R. Fischer *et al.,* WO2004/111042; T. Maetzke, S. Wendeborn y A. Stoller, WO2001/017973; F. Lieb *et al.*, WO99/55673; F. Lieb *et al.*, WO99/043649; I. Bell *et al.*, GB 2326639; JP56125338 y JP56135339 (concedidas a Nippon Shinyaku Co. Ltd.); Y. Tamura *et al.*, J. Med. Chem., (1981), 24 (8), 1006).

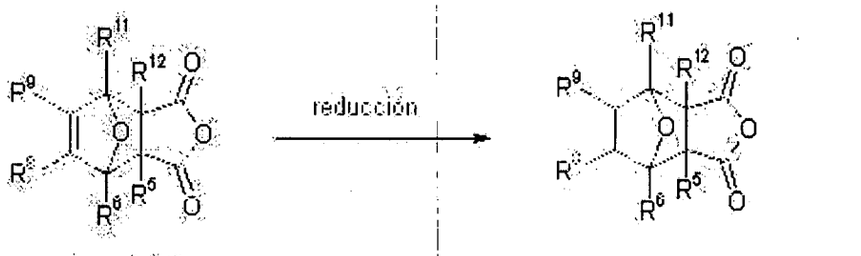
Un compuesto de fórmula (E) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (F) por tratamiento con un alcohol de alquilo, R–OH, en presencia de una

base, tal como un alcóxido de metal alcalino (véase, por ejemplo, S. Buser y A. Vasella, Helv. Chim. Acta, (2005), 88, 3151, M. Hart *et al.*, Bioorg. Med. Chem. Letters, (2004), 14, 1969), seguido del tratamiento del ácido resultante con un reactivo clorante tal como cloruro de oxalilo o cloruro de tionilo en condiciones conocidos (véase, por ejemplo, C. Santelli–Rouvier. Tetrahedron Lett., (1984), 25 (39), 4371; D. Walba y M. Wand, Tetrahedron Lett., (1982), 23 (48), 4995; J. Cason, Org. Synth. Coll. Vol. III, (1955), 169).



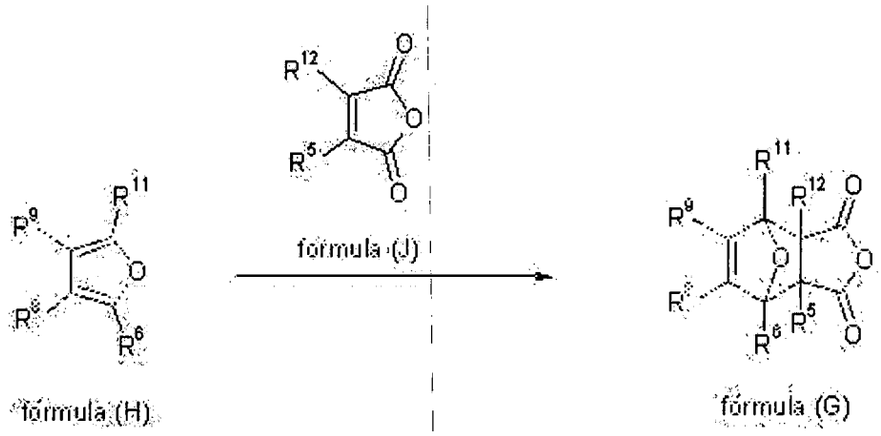
fórmula (F) fórmula (E)

Un compuesto de fórmula (F), donde R^7 y R^{10} son hidrógeno, se puede preparar mediante la reducción de un compuesto de fórmula (G) en condiciones conocidas (véase, por ejemplo, Y. Baba, N. Hirukawa y M. Sodeoka, Bioorg. Med. Chem. (2005), 13 (17), 5164, M. Hart *et al.*, Bioorg. Med. Chem. Letters, (2004), 14 (18), 1969, Y. Baba, N. Hirukawa, N. Tanohira y M. Sodeoka, J. Am. Chem. Soc., (2003), 125, 9740).



fórmula (G) fórmula (F) donde R^7 y R^{10} = H

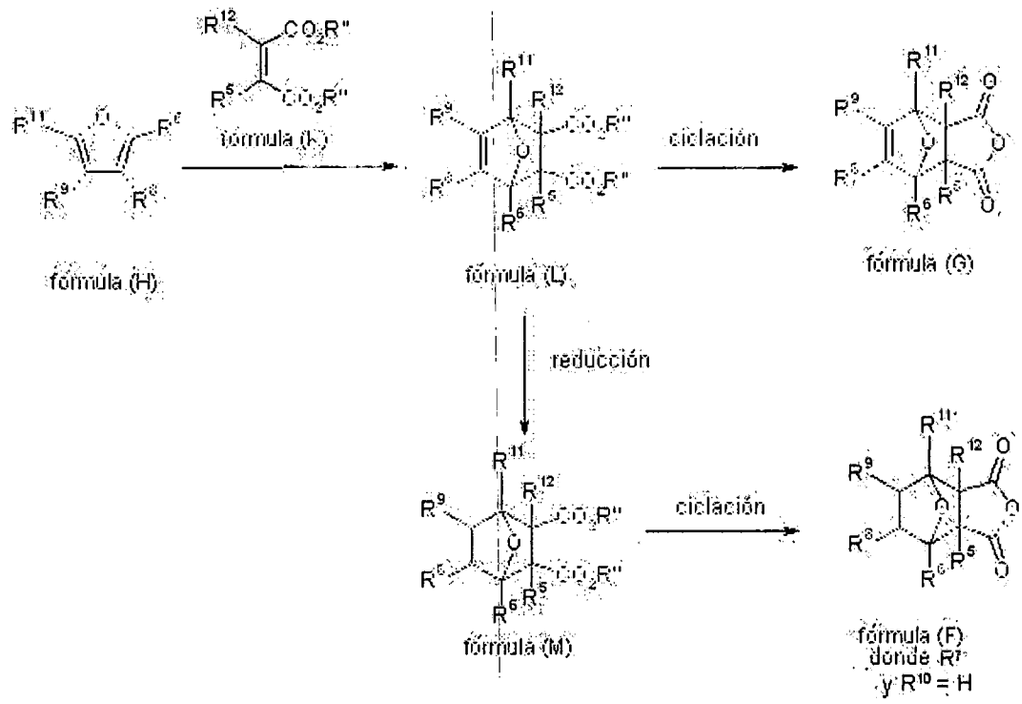
Un compuesto de fórmula (G) se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (H) con un anhídrido maleico de fórmula (J), opcionalmente en presencia de un catalizador de ácido de Lewis, de acuerdo con los procedimientos descritos, por ejemplo, por O. Diels y K. Alder, Liebigs Ann. Chem., (1931), 490, 257; K. Potts y E. Walsh, J. Org. Chem., (1984), 49 (21), 4099; J. Jurczak, T. Kozluk, S. Filipek y S. Eugster, Helv. Chim. Acta, (1982), 65, 1021; W. Dauben, C. Kessel y K. Takemura, J. Am. Chem. Soc., (1980), 102, 6893; A. Pelter y B. Singaram, Tetrahedron Lett., (1982), 23, 245; M. Lee y C. Herndon, J. Org. Chem., (1978), 43, 518; B. Fisher y J. Hodge, J. Org. Chem. (1964), 29, 776; G. D'Alelio, C. Williams y C. Wilson, J. Org. Chem., (1960), 25, 1028; Z. Song, M. Ho y H. Wong, J. Org. Chem, (1994), 59 (14), 3917–3926; W. Tochtermann, S. Bruhn y C. Wolff, Tetrahedron Lett., (1994), 35(8), 1165–1168; W. Dauben, J. Lam y Z. Guo, J. Org. Chem., (1996), 61(14), 4816–4819; M. Sodeoka, Y. Baba, S. Kobayashi y N. Hirukawa, Bioorg. Med. Chem. Lett., (1997), 7(14) 1833; M. Avalos, R. Babiano, J. Bravo, P. Cintas, J. Jimenez y J. Palacios, Tetrahedron Lett., (1998), 39(50), 9301; J. Auge, R. Gilo, S. Kalsey y N. Lubin–Germain, Synlett, (2000), 6, 877; I. Hemeon, C. Deamicis, H. Jenkins, P. Scammells y R. Singer, Synlett, (2002), 11, 1815; M. Essers, B. Wibbeling y G. Haufe, Tetrahedron Lett., (2001), 42 (32), 5429; P. Vogel *et al.*, Tetrahedron Asymmetry, (1996), 7 (11), 3153; Y. Baba, N. Hirukawa, N. Tanohira y M. Sodeoka, J. Am. Chem. Soc., (2003), 125, 9740; L. Ghosez *et al.*, Tetrahedron Lett., (1988), 29 (36), 4573; H. Kotsuki, S. Kitagawa y H. Nishizawa, J. Org. Chem., (1978), 43 (7), 1471; Y. Li *et al.*, J. Org. Chem., (1997), 62 (23), 7926; M. Drew *et al.*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, (1985), 1277; R. McDonald y C. Reineke, J. Org. Chem, (1967), 32, 1878; R. Fleming y B. Murray, J. Org. Chem., (1979), 44 (13), 2280; M. Goldstein y G. Thayer Jr. J. Am. Chem. Soc., (1965), 87 (9), 1925 y G. Keglevich *et al.*, J. Organomet. Chem., (1999), 579, 182 y sus referencias.



Los compuestos de fórmula (H) y fórmula (J) son compuestos conocidos o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos.

Los compuestos de fórmula (G) son alquenos, y como tales sufren otras reacciones típicas de los alquenos para proporcionar compuestos de fórmula (F) adicionales de acuerdo con procedimientos conocidos. Los ejemplos de dichas reacciones incluyen, aunque no de modo restrictivo, halogenación, epoxidación, ciclopropanación, dihidroxilación, hidroarilación, hidrovinilación y hidratación de alquenos. Los compuestos de fórmula (G), donde R^8 o R^9 son bromo o yodo, son haluros de vinilo, y sufren reacciones conocidas de los haluros de vinilo, tales como reacciones de Suzuki–Miyaura, Sonogashira, Stille y otras relacionadas. Los compuestos de fórmula (G), donde R^8 o R^9 son alcoxiC_1–C_6, son enol éteres, y éstos pueden ser hidrolizados a la correspondiente cetona usando procedimientos convencionales para proporcionar otros compuestos de fórmula (F). A su vez, estos productos se pueden transformar en otros compuestos de fórmula (F) mediante los métodos descritos, por ejemplo, por J. March, Advanced Organic Chemistry, tercera edición, John Wiley and Sons.

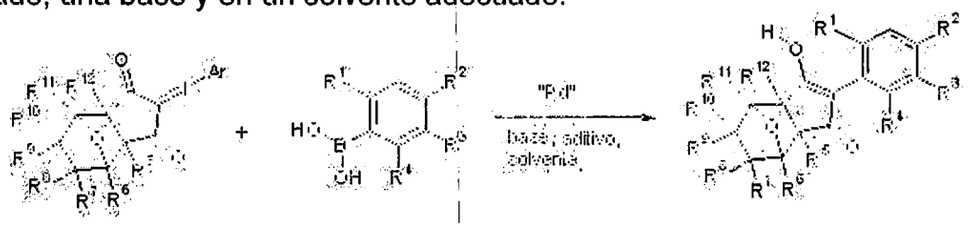
En otro enfoque, un compuesto de fórmula (G) se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (H) con un compuesto de fórmula (K), donde R'' es hidrógeno o un grupo alquilo, para proporcionar un compuesto de fórmula (L) y ciclando un compuesto de fórmula (L) en condiciones conocidas (véase, por ejemplo, P. Sprague *et al.,* J. Med. Chem., (1985), 28, 1580; A. Guzaev y M. Manoharan, J. Am. Chem. Soc., (2003), 125, 2380, y A. Marchand y R. Allen, J. Org. Chem., (1975), 40 (17), 2551.



Un compuesto de fórmula (L) también se puede reducir a un compuesto de fórmula (M), y un compuesto de fórmula (M) se puede ciclar a un compuesto de fórmula (F), donde R^7 y R^{10} son hidrógeno, en condiciones similares a las descritas previamente.

Los compuestos de fórmula (K) son compuestos conocidos o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos.

Otros compuestos de fórmula (A) se pueden preparar haciendo reaccionar un iluro de iodonio de fórmula (N), donde Ar es un grupo fenilo opcionalmente sustituido, con un ácido arilborónico de fórmula (O), en presencia de un catalizador de paladio adecuado, una base y en un solvente adecuado.

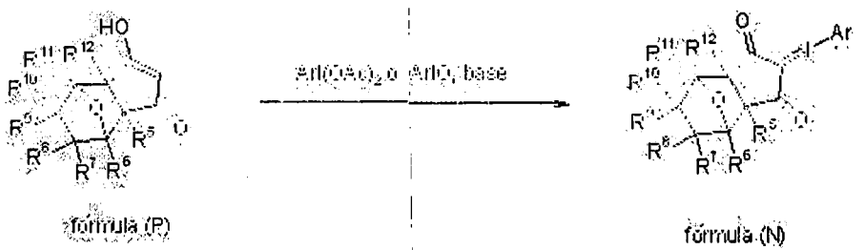


fórmula (N) fórmula (O) fórmula (A)

Los catalizadores de paladio adecuados generalmente son complejos de paladio(II) o paladio(0), por ejemplo dihaluros de paladio(II), acetato de paladio(II), sulfato de paladio(II), dicloruro de bis(trifenilfosfino)–paladio(II), dicloruro de bis(triciclopentilfosfino)paladio(II), dicloruro de bis(triciclohexil–fosfino)paladio(II), bis(dibencilidenacetona)paladio(0) o tetrakis–(trifenilfosfino)paladio(0). El catalizador de paladio también se puede preparar "*in situ*" a partir de paladio(II) o compuestos de paladio(0) formando un complejo con los ligandos deseados, por ejemplo, combinando la sal de paladio(II) a combinar en el complejo, por ejemplo dicloruro de paladio(II) ($PdCl_2$) o acetato de paladio(II) ($Pd(OAc)_2$), junto con el ligando deseado, por ejemplo trifenilfosfino (PPh_3), triciclopentilfosfino, triciclohexilfosfino, 2–diciclohexilfosfino–2',6'–dimetoxibifenilo o 2–diciclohexilfosfino–2',4',6'–triisopropilbifenilo y el solvente seleccionado, con un compuesto de fórmula (N), el ácido arilborónico de fórmula (O), y una base. Son también adecuados los ligandos bidentados, por ejemplo 1,1'–bis(difenilfosfino)ferroceno o 1,2–bis(difenilfosfino)etano. Por calentamiento del medio de reacción, el complejo de paladio(II) o el complejo de paladio(0) deseado para la reacción de acoplamiento C–C se forma "*in situ*" y luego inicia la reacción de acoplamiento C–C.

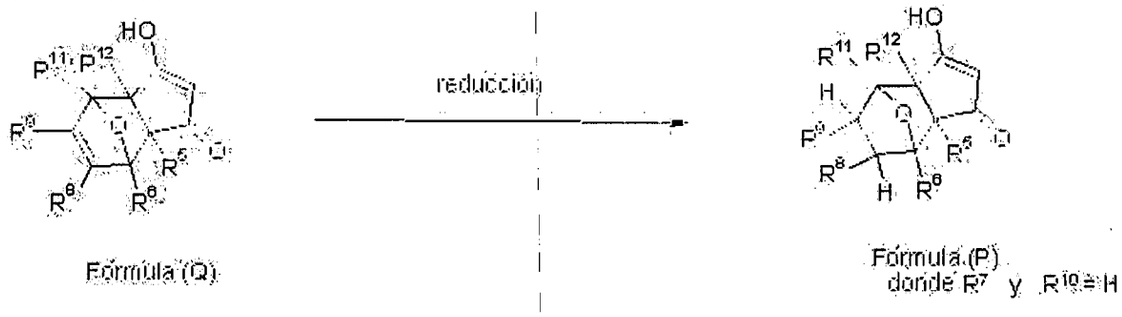
Los catalizadores de paladio se usan en una cantidad entre 0,001 a 50% en moles, preferentemente en una cantidad entre 0,1 y 15% en moles, sobre la base del compuesto de fórmula (N). La reacción también se puede llevar a cabo en presencia de otros aditivos, tales como sales de tetralquilamonio, por ejemplo, bromuro de tetrabutilamonio. Preferentemente, el catalizador de paladio es acetato de paladio, la base es hidróxido de litio, y el solvente es 1,2–dimetoxietano acuoso.

Un compuesto de fórmula (N) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (P) por tratamiento con un reactivo de yodo hipervalente tal como un (diacetoxi)iodobenceno o un iodosilbenceno, y una base tal como carbonato de sodio acuoso, hidróxido de litio o hidróxido de sodio, en un solvente tal como agua o un alcohol acuoso tal como etanol acuoso, de acuerdo con los procedimientos de K. Schank y C. Lick, *Synthesis*, (1983), 392; R. Moriarty *et al*, J. Am. Chem. Soc, (1985), 107, 1375, o de Z. Yang *et al.*, Org. Lett., (2002), 4 (19), 3333.



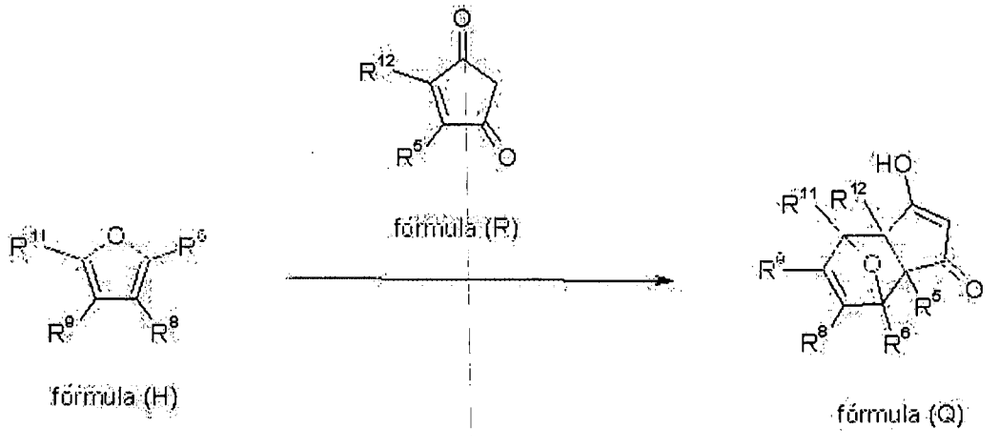
Un compuesto de fórmula (P) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (Q) mediante reacciones conocidas. Los ejemplos de tales reacciones incluyen, aunque no a modo de restricción, hidrogenación, halogenación, epoxidación, ciclopropanación, dihidroxilación, hidroarilación, hidrovinilación e hidratación de alquenos. A su vez, estos productos se pueden transformar en otros compuestos de fórmula (P) mediante métodos que se describen, por ejemplo, en J. March, *Advanced Organic Chemistry,* tercera edición, John Wiley and Sons. Por

ejemplo, un compuesto de fórmula (P), donde R^7 y R^{10} son hidrógeno, se puede preparar por reducción de un compuesto de fórmula (Q) en condiciones conocidas. Preferentemente, la reducción se lleva a cabo por hidrogenación en presencia de un catalizador adecuado, tal como un catalizador de platino, paladio o níquel, y en un solvente adecuado, tal como acetato de etilo, metanol, etanol, tetrahidrofurano o ácido acético.



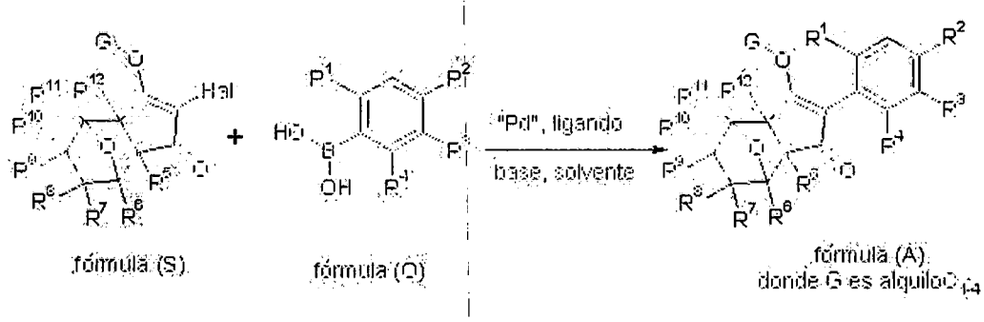
Los compuestos de fórmula (Q), donde R^8 o R^9 son bromo o yodo, son haluros de vinilo, y sufren reacciones conocidas de los haluros de vinilo, tales como reacciones de Suzuki–Miyaura, Sonogashira, Stille y otras relacionadas. Los compuestos de fórmula (Q), donde R^8 o R^9 es alcoxiC_1–C_6, son éteres de enol, y éstos pueden ser hidrolizados a la correspondiente cetona mediante procedimientos habituales. A su vez, la cetona se puede transformar adicionalmente, por ejemplo por cetalización, oximación, reducción y similares, en condiciones conocidas para proporcionar otros compuestos de fórmula (P).

Un compuesto de fórmula (Q) se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (H) con una ciclopentendiona de fórmula (R), opcionalmente en presencia de un catalizador de ácido de Lewis, de acuerdo con los procedimientos descritos, por ejemplo, por B. Zwanenburg *et al.*, Tetrahedron (1989) 45 (22), 7109 y por M. Oda *et al.*, Chem. Lett., (1977), 307.



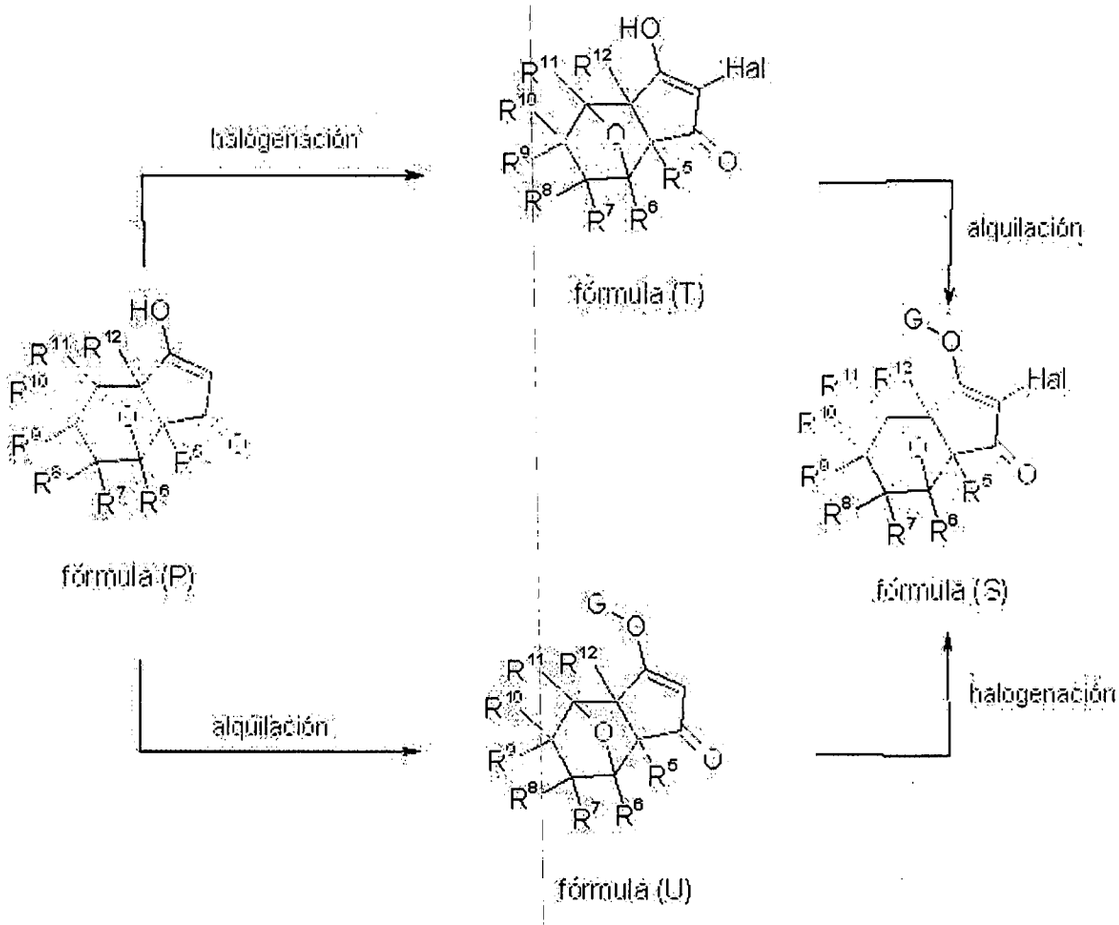
Los compuestos de fórmula (R) son compuestos conocidos o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos.

Un compuesto de fórmula (P) también se puede convertir en un compuesto de fórmula (A) a través de un compuesto de fórmula (S). Por lo tanto, un compuesto de fórmula (S) se puede convertir en un compuesto de fórmula (A), donde G es alquiloC_{1-4}, por acoplamiento con un ácido arilborónico de fórmula (O) en presencia de un catalizador de paladio adecuado y una base, y preferentemente en presencia de un ligando adecuado, y en un solvente adecuado. Preferentemente, el catalizador de paladio es acetato de paladio, la base es fosfato de potasio, el ligando es 2–diciclohexilfosfino–2',6'–dimetoxibifenilo, y el solvente es tolueno. Un compuesto de fórmula (A), donde G es H, se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (A), donde G es alquiloC_{1-4}, por hidrólisis, preferentemente en presencia de un catalizador de ácido tal como ácido clorhídrico, y opcionalmente en presencia de un solvente adecuado, tal como tetrahidrofurano, acetona o 4–metilpentan–2–ona.

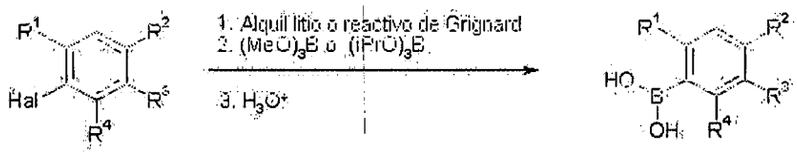


fórmula (S) fórmula (Q) fórmula (A) donde G es alquiloC$_{1-4}$

Un compuesto de fórmula (S), donde G es alquiloC$_{1-4}$, se puede preparar por halogenación de un compuesto de fórmula (P), seguida de la reacción del haluro resultante de fórmula (T) con un haluro de alquiloC$_{1-4}$ o tri–alquilortoformiatoC$_{1-4}$ en condiciones conocidas, por ejemplo mediante los procedimientos de R. Shepherd y A. White (J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1987), 2153) y Y.–L. Lin *et al.* (Bioorg. Med. Chem. 10 (2002) 685). Alternativamente, un compuesto de fórmula (S) se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (P) con un haluro de alquiloC$_{1-4}$ o un tri–alquilortoformiatoC$_{1-4}$, y halogenando la enona resultante de fórmula (U) en condiciones conocidas.



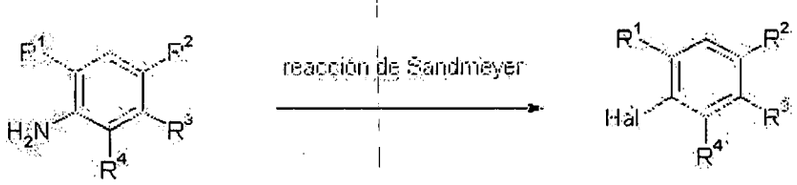
Un compuesto de fórmula (O) se puede preparar a partir de un haluro de arilo de fórmula (V), donde Hal es bromo o iodo, mediante métodos conocidos (véase, por ejemplo, W. Thompson y J. Gaudino, J. Org. Chem, (1984), 49, 5237 y R. Hawkins *et al.*, J. Am. Chem. Soc., (1960), 82, 3053). Por ejemplo, un haluro de arilo de fórmula (V) se puede tratar con un haluro de alquil litio o alquil magnesio en un solvente adecuado, preferentemente éter dietílico o tetrahidrofurano, a una temperatura entre –80°C y 30°C, y el reactivo de aril magnesio o aril litio obtenido se puede hacer reaccionar entonces con un trialquilborato (preferentemente, trimetilborato o triisopropilborato) para proporcionar un aril dialquilboronato que se puede hidrolizar para proporcionar un ácido borónico de fórmula (O) en condiciones ácidas.



fórmula (V) fórmula (O)

Alternativamente, un compuesto de fórmula (V) se puede hacer reaccionar con bis(pinacolato)diboro o pinacolborano en condiciones conocidas (véase, por ejemplo, N. Miyaura *et al.*, J. Org. Chem., (1995), 60, 7508, y W. Zhu y D. Ma, Org. Lett., (2006), 8 (2), 261), y a su vez los productos resultantes se pueden hidrolizar en condiciones ácidas para proporcionar un ácido borónico de fórmula (O).

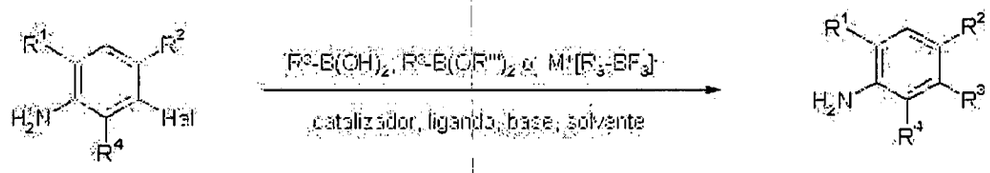
Un haluro de arilo de fórmula (V) se puede preparar a partir de una anilina de fórmula (W) mediante métodos conocidos, por ejemplo la reacción de Sandmeyer, a través de las correspondientes sales de diazonio.



fórmula (W) fórmula (V)

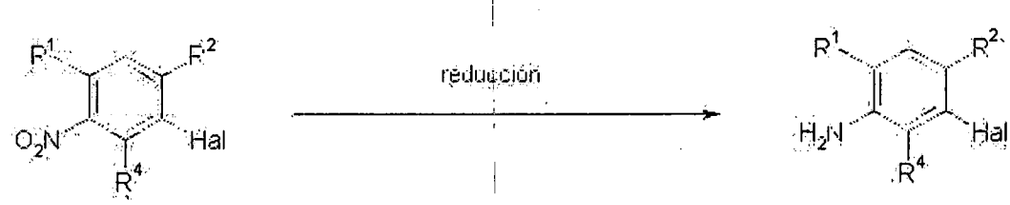
Una anilina de fórmula (W) se puede elaborar mediante el acoplamiento cruzado de un haluro de arilo de fórmula (X), donde Hal es cloro, bromo o iodo, o un pseudohaluro tal como un resto trifluormetanosulfonilo, con un par de acoplamiento adecuado tal como un ácido aril– o heteroarilborónico, R^3–$B(OH)_2$, un éster de aril– o heteroarilboronato, R^3–$B(O''')_2$, donde R^3–$B(O''')_2$ representa un éster de boronato cíclico derivado de un 1,2– o un 1,3–alcano diol, tal como pinacol, 2,2–dimetil–1,3–propandiol y 2–metil–2,4–pentandiol, o una sal de aril–, o heteroariltrifluorborato de metal (especialmente, potasio), $M^+[R^3–BF_3]^-$ en presencia de un catalizador de

paladio adecuado, un ligando adecuado y una base adecuada, en presencia de un solvente adecuado, en condiciones de Suzuki–Miyaura (véase, por ejemplo, J.–H. Li, Q.–M. Zhu y Y.–X. Xie, Tetrahedron, (2006), 62, 10888; K. Anderson y S. Buchwald, Angew. Chem. Int. Ed. (2005), 44, 6173; M. Lysén y K. Köhler, Synthesis, (2006), 4, 692; N. Kudo, M. Perseghini y G. Fu, Angew. Chem. Int. Ed., (2006), 45, 1282; J. Yan, W. Hu y W. Zhou, Synth. Commun. (2006), 36, 2102; R. Arvela y N. Leadbeater, Org. Lett., (2005), 7 (11) 2101; T. Barder y S. Buchwald, Org. Lett., (2004), 6 (16), 2649; F. Bellina, A. Carpita y R. Rossi, Synthesis (2004), 15, 2419 y A. Suzuki, Journal of Organometallic Chemistry, (2002), 653, 83).



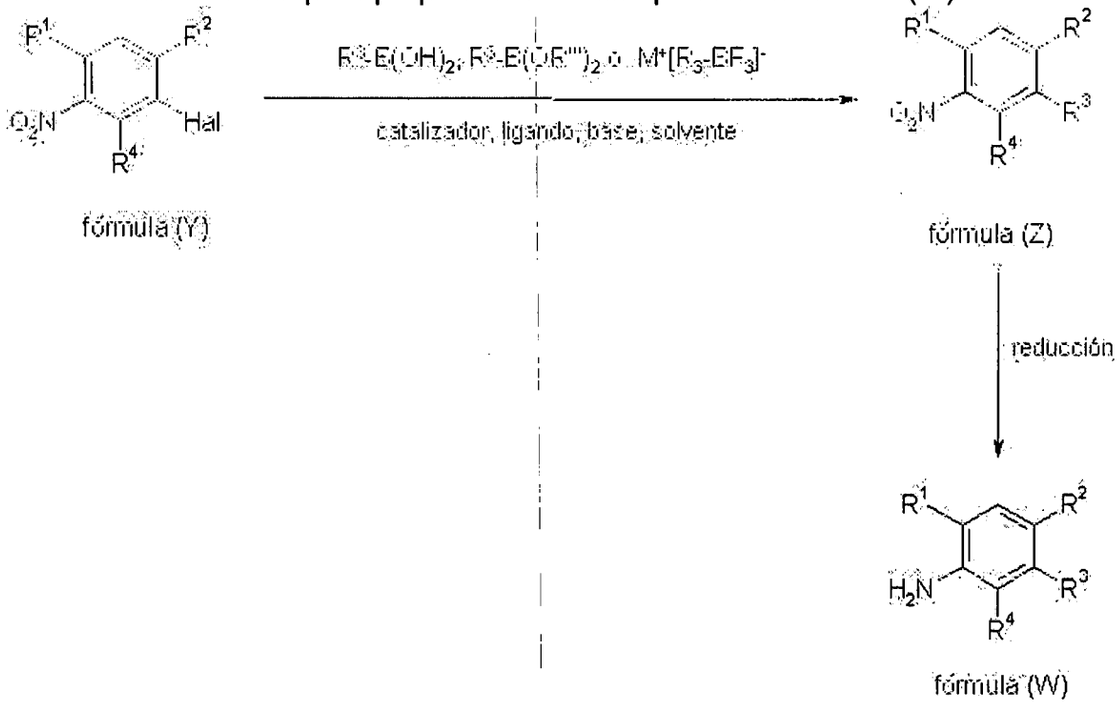
fórmula (X) fórmula (W)

Un compuesto de fórmula (X) se puede preparar a partir de un nitrobenceno de fórmula (Y) por reducción mediante métodos conocidos (por ejemplo, por tratamiento con un agente reductor, tal como hierro o zinc, en presencia de un ácido, o por hidrogenación catalítica).

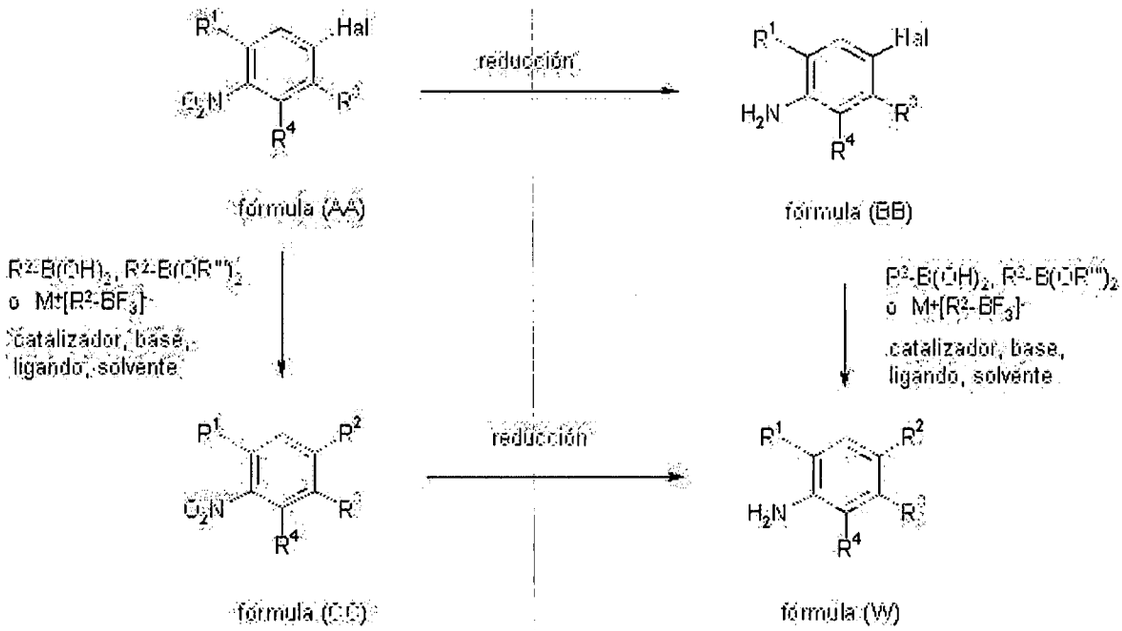


fórmula (Y) fórmula (X)

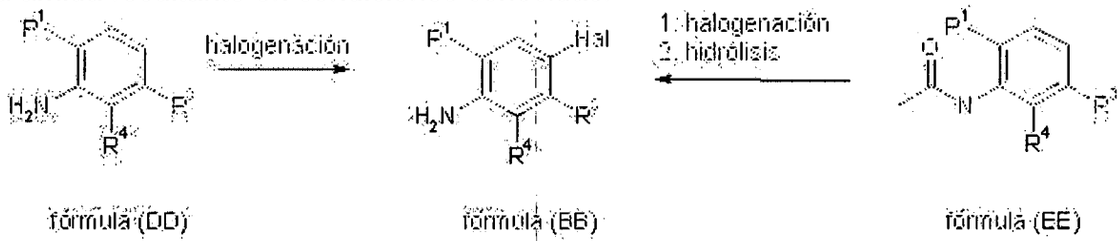
Alternativamente, un compuesto de fórmula (Y) se puede acoplar en forma cruzada con un ácido aril– o heteroaril–borónico, éster o sal adecuados, en condiciones de Suzuki–Miyaura, y el nitrobenceno de fórmula (Z) resultante se puede reducir en condiciones conocidas para proporcionar un compuesto de fórmula (W).



Mediante métodos similares, también se puede preparar un compuesto de fórmula (W) a partir de un compuesto de fórmula (AA) a través de un compuesto de fórmula (BB) o un compuesto de fórmula (CC).



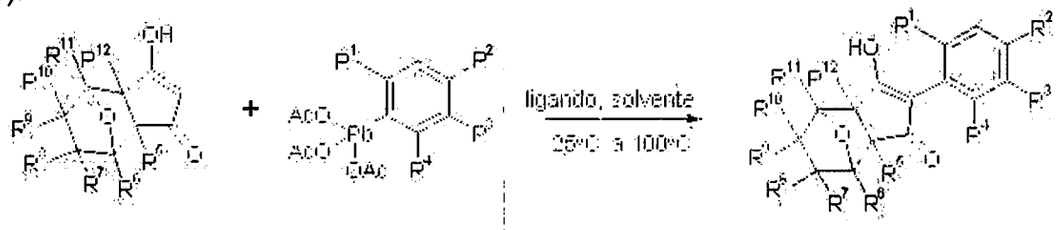
Un compuesto de fórmula (BB) se puede preparar por reducción de un nitrobenceno de fórmula (AA), o por halogenación de una anilina de fórmula (DD), o por halogenación de una anilida tal como una acetanilida de fórmula (EE) e hidrolizando la amida resultante en condiciones conocidas.



Los nitrobencenos de fórmula (AA), las anilinas de fórmula (DD) y las acetanilidas de fórmula (EE) son compuestos conocidos o se pueden preparar mediante métodos conocidos.

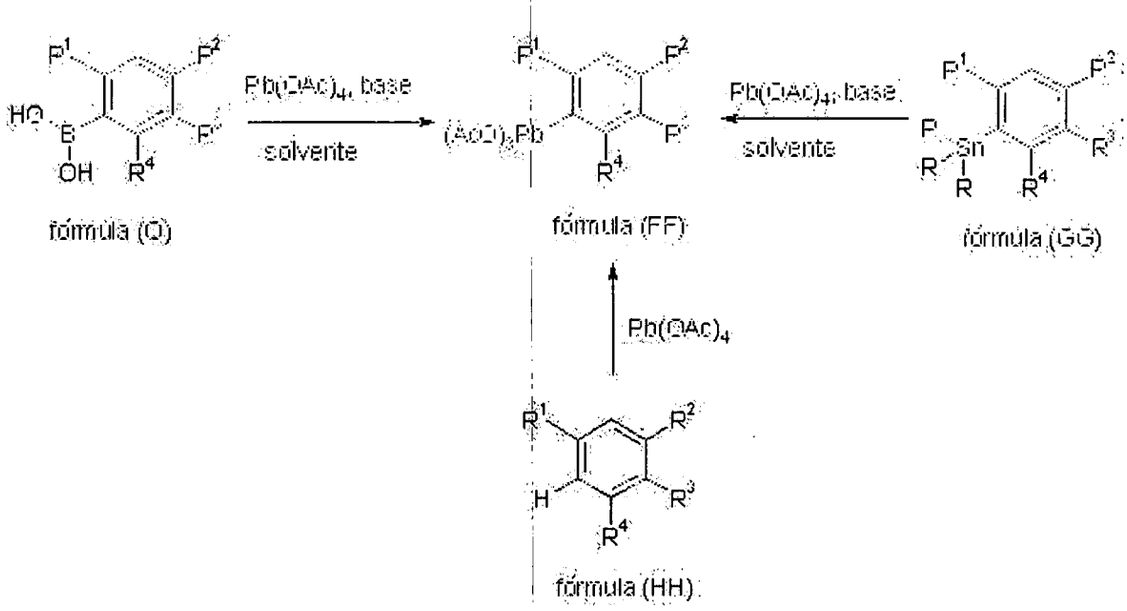
Según otro enfoque, un compuesto de fórmula (A) se puede preparar por reacción de un compuesto de fórmula (P) con un tricarboxilato de aril plomo, preferentemente un triacetato de aril plomo de fórmula (FF) en presencia de un ligando adecuado (por

ejemplo, *N*,*N*–dimetilaminopiridina, piridina, imidazol, bipiridina y 1,10–fenantrolina, preferentemente uno a diez equivalentes de *N*,*N*–dimetilaminopiridina con respecto al compuesto (P)) en un solvente adecuado (por ejemplo, cloroformo, diclorometano y tolueno, preferentemente cloroformo, y opcionalmente en presencia de un co–solvente tal como tolueno), a una temperatura entre 25°C y 100°C (preferentemente, 60–90°C), y opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado, tal como una sal de mercurio (II) tal como acetato de mercurio (II). Se describen reacciones similares en la literatura (por ejemplo, véase J. Pinhey, B. Rowe, Aust. J. Chem., (1979), 32, 1561; J. Morgan, J. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1; (1990), 3, 715).



Fórmula (P) Fórmula (FF) Fórmula (A)

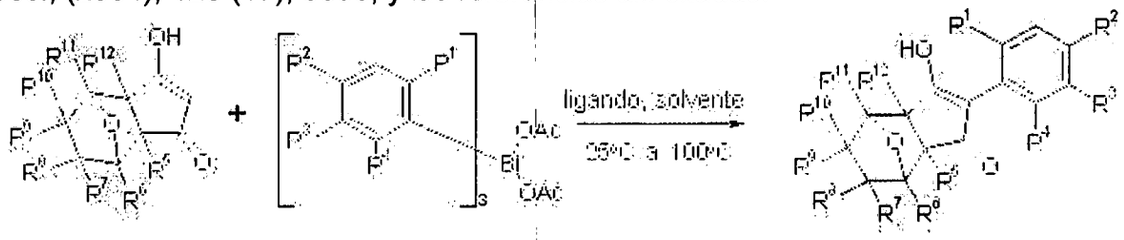
El reactivo de organoplomo de fórmula (FF) se puede preparar a partir de un ácido borónico de fórmula (O), un estanano de fórmula (GG) o por plomación directa de un compuesto de fórmula (HH) con tetraacetato de plomo de acuerdo con procedimientos conocidos.



fórmula (Q) fórmula (FF) fórmula (GG)

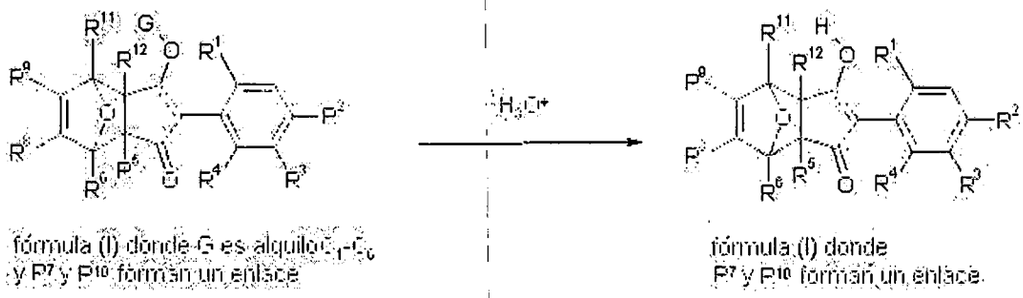
fórmula (HH)

Según otro enfoque, un compuesto de fórmula (A) se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (P) con un reactivo de triarilbismuto (V) adecuado (tal como un diacetato de triarilbismuto de fórmula (JJ) o un dicloruro de triarilbismuto) en condiciones descritas, por ejemplo, por J–P Finet y A. Yu. Fedorov, J. Organometallic Chemistry, (2006), 691, 2386; A. Yu. Fedorov *et al.*, Russ. Chem. Bull. Int. Ed., (2005), 54 (11), 2602, y por P. K. Koech y M. J. Krische, J. Am. Chem. Soc., (2004), 126 (17), 5350, y las referencias allí citadas.



Fórmula (P) Fórmula (JJ) Fórmula (A)

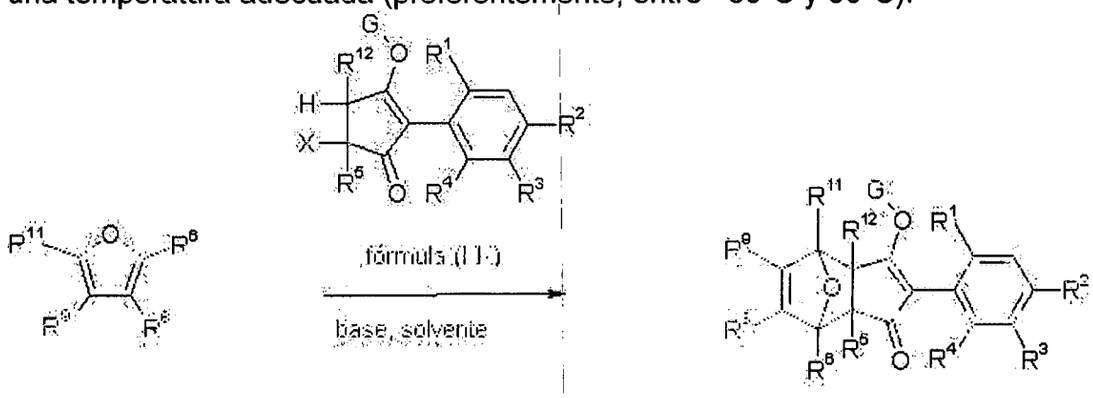
Según otro enfoque, se pueden preparar otros compuestos de fórmula (I), donde R^7 y R^{10} forman un enlace, por hidrólisis de compuestos de fórmula (I), donde G es alquiloC_1–C_6 y R^7 y R^{10} forman un enlace, en condiciones ácidas acuosas.



fórmula (I) donde G es alquiloC1-C6 y R7 y R10 forman un enlace

fórmula (I) donde R7 y R10 forman un enlace

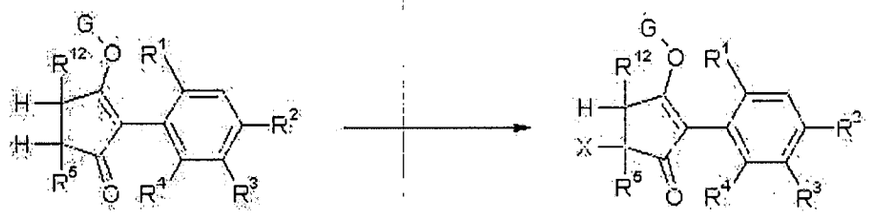
Un compuesto de fórmula (I), donde G es alquiloC$_1$–C$_6$ y R^7 y R^{10} forman un enlace, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (KK), donde G es alquiloC$_1$–C$_6$, X es halógeno u otro grupo saliente adecuado (tal como un alquil o arilsulfonato o un arilselenóxido), con un compuesto de fórmula (H), opcionalmente en un solvente adecuado, tal como cloroformo o tolueno, y opcionalmente en presencia de una base adecuada, tal como 1,8–diazabiciclo[5.4.0]undec–7–eno, a una temperatura adecuada (preferentemente, entre –80°C y 30°C).



fórmula (H)

fórmula (I) donde G es alquiloC1-C6 y R7 y R10 forman un enlace

Un compuesto de fórmula (KK), donde G es alquiloC$_1$–C$_6$ y X es halógeno, se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (LL), donde G es alquiloC$_1$–C$_6$, en condiciones conocidas.

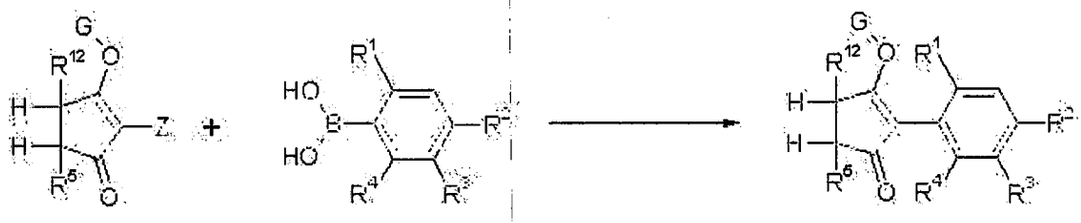


fórmula (LL) fórmula (KK)

Por ejemplo, un compuesto de fórmula (KK), donde X es cloro, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (LL) con cloruro de cobre(II) y cloruro de litio, de acuerdo con el procedimiento de E. Kosower *et al.*, J. Org. Chem., (1963), 28, 630.

Los compuestos de fórmula (LL) son compuestos conocidos o se pueden elaborar a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos (véase, por ejemplo, Y. Song, B. Kim y J–N Heo, Tetrahedron Lett., (2005), 46, 5977). Alternativamente, un compuesto de fórmula (LL), donde G es alquiloC$_1$–C$_6$, se puede preparar por alquilación de un compuesto de fórmula (LL), donde G es hidrógeno, en condiciones conocidas. Los compuestos de fórmula (LL), donde G es hidrógeno, son conocidos o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos (véase, por ejemplo, T. Wheeler, US4338122; T. Wheeler, US4283348; J. Kuethe *et al.*, J. Org. Chem., (2002), 67, 5993; S. Buchwald *et al.*, J. Am. Chem. Soc., (2003), 125, 11818).

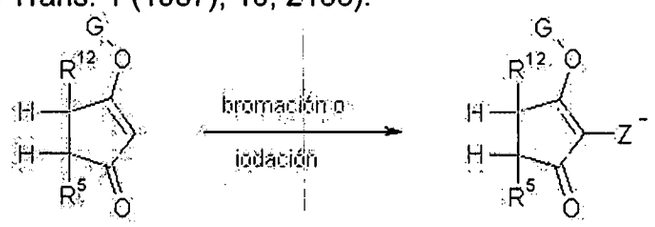
Alternativamente, un compuesto de fórmula (LL), donde G es alquiloC$_{1-6}$, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (MM), donde G es alquiloC$_{1-6}$ y Z es bromo o yodo, con un ácido arilborónico de fórmula (O) en presencia de un catalizador de metal adecuado, una base adecuada y opcionalmente un ligando adecuado, en un solvente adecuado.



fórmula (MM) fórmula (O) fórmula (LL)

Los solventes adecuados incluyen tolueno y *n*–butanol, las bases adecuadas incluyen bases inorgánicas, tal como fosfato de potasio, un catalizador de metal adecuado es paladio, por ejemplo en forma de acetato de paladio(II), y los ligandos adecuados incluyen fosfinos sustituidos, por ejemplo 2–diciclohexilfosfino–2',6'–dimetoxibifenilo.

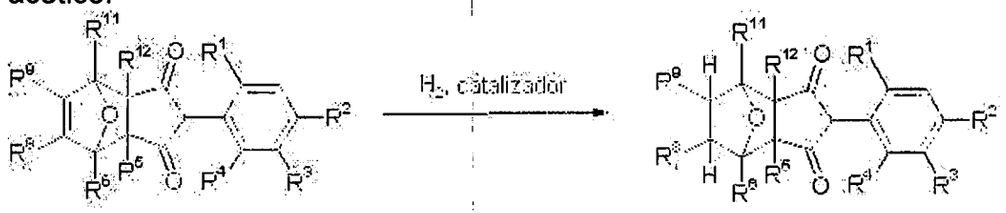
Los compuestos de fórmula (MM) son compuestos conocidos o se pueden preparar mediante métodos conocidos en la literatura. Por ejemplo, un compuesto de fórmula (MM), donde G es alquiloC_{1-6} y Z es un átomo de bromo, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (NN), donde G es alquiloC_{1-6}, con un agente bromante adecuado, tal como *N*–bromosuccinimida, en un solvente adecuado, tal como 1,2–dicloroetano, como describen R. Shepherd y A. White (J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1987), 10, 2153).



fórmula (NN) fórmula (MM)

Los compuestos de fórmula (A), donde R^7 y R^{10} forman un enlace, son alquenos y como tales sufren otras reacciones típicas de los alquenos, para proporcionar otros compuestos de fórmula (A) de acuerdo con procedimientos conocidos. Los ejemplos

de dichas reacciones incluyen, aunque no a modo de restricción, halogenación, epoxidación, ciclopropanación, dihidroxilación, hidroarilación, hidrovinilación e hidratación de alquenos. A su vez, estos productos se pueden transformar en otros compuestos de fórmula (A) mediante métodos descritos, por ejemplo, por J. March, Advanced Organic Chemistry, tercera edición, John Wiley and Sons. Por ejemplo, un compuesto de fórmula (A), donde R^7 y R^{10} son ambos hidrógeno, se puede preparar por reducción de un compuesto de fórmula (A), donde R^7 y R^{10} forman un enlace. Preferentemente, la reducción se lleva a cabo por hidrogenación en presencia de un catalizador adecuado, tal como un catalizador de platino, paladio o níquel, y en un solvente adecuado, tal como acetato de etilo, metanol, etanol, tetrahidrofurano o ácido acético.

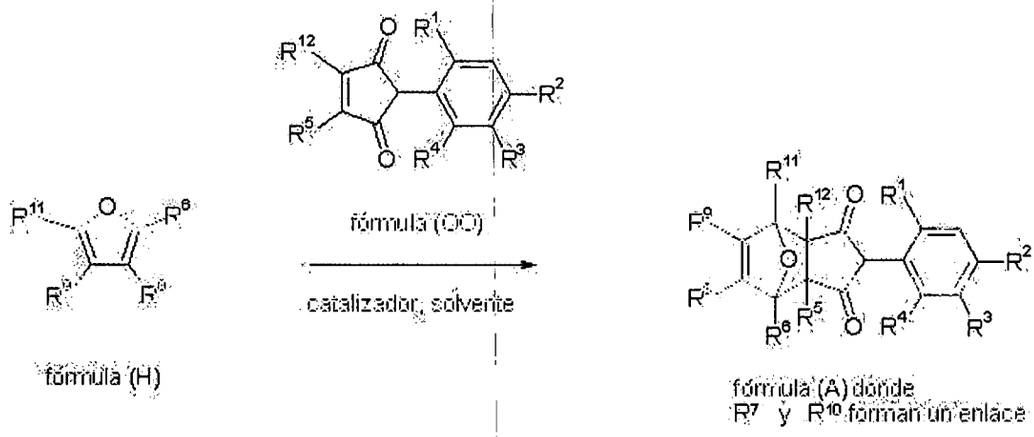


fórmula (A) donde R^7 y R^{10} forman un enlace

fórmula (A) donde R^7 y R^{10} son ambos H

Los compuestos de fórmula (A), donde R^8 o R^9 son bromo o yodo, son haluros de vinilo, y sufren reacciones conocidas de los haluros de vinilo, tales como reacciones de Suzuki–Miyaura, Sonogashira, Stille y otras relacionadas. Los compuestos de fórmula (A), donde R^7 y R^{10} forman un enlace y R^8 o R^9 es alcoxiC_1–C_6, son éteres de enol, y éstos pueden ser hidrolizados a la correspondiente cetona mediante procedimientos habituales. A su vez, la cetona se puede transformar adicionalmente, por ejemplo, por cetalización, oximación, reducción y similares, en condiciones conocidas para proporcionar otros compuestos de fórmula (A).

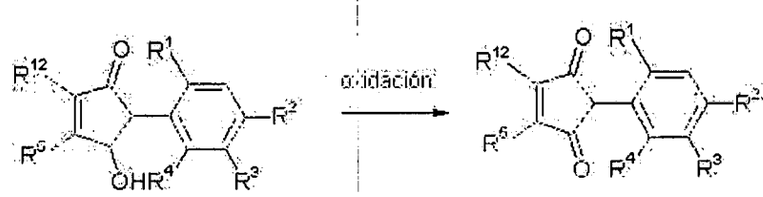
Según otro enfoque, un compuesto de fórmula (A), donde R^7 y R^{10} forman un enlace, se puede preparar mediante la reacción de un compuesto de fórmula (OO), con un compuesto de fórmula (H), opcionalmente en presencia de un solvente adecuado y un catalizador adecuado.



Preferentemente, el catalizador es un catalizador de ácido de Lewis, tal como cloruro de aluminio, cloruro de bismuto (III), trifluormetanosulfonato de bismuto (III), trifluoruro de boro, cloruro de cerio (III), trifluormetanosulfonato de cobre (I), cloruro de dietilaluminio, cloruro de hafnio (IV), cloruro de hierro (III), perclorato de litio, trifluormetanosulfonato de litio, bromuro de magnesio, ioduro de magnesio, trifluormetanosulfonato de escandio (III), cloruro de estaño (IV), cloruro de titanio (IV), isopropóxido de titanio (IV), trimetil aluminio, *N*–trimetilsilil–bis(trifluormetanosulfonil)imida, trimetilsilil trifluormetanosulfonato, trifluormetanosulfonato de iterbio (III), ioduro de zinc y cloruro de zirconio (IV). Se prefiere particularmente el ioduro de magnesio. Los solventes adecuados incluyen diclorometano y cloroformo; se prefiere particularmente el diclorometano.

Un compuesto de fórmula (OO) se puede preparar oxidando un compuesto de fórmula (PP) en un solvente adecuado, tal como tolueno, acetona, cloroformo,

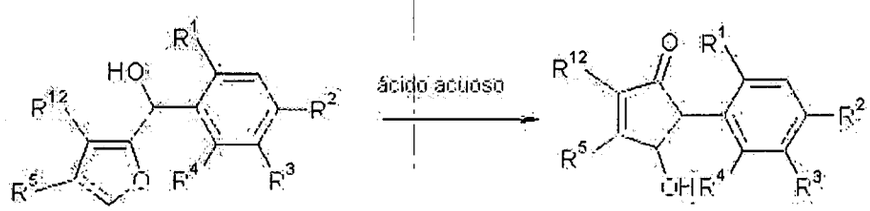
diclorometano o 1,4–dioxano. Una amplia gama de oxidantes son adecuados para realizar esta transformación, los cuales incluyen oxidantes inorgánicos tales como trióxido de cromo, dicromato de piridinio, dióxido de manganeso y alcóxidos de aluminio, tales como isopropóxido de aluminio, así como oxidantes orgánicos, tales como 2,3–dicloro–5,6–diciano–*p*–benzoquinona, y oxidantes de iodo hipervalentes tales como 1,1,1,–tris(acetiloxi)–1,1–dihidro–1,2–benziodoxol–3–(1H)–ona (periodinano de Dess–Martin). Los procedimientos adecuados para realizar esta oxidación se describen, por ejemplo, en K. Saito y H. Yamchika, US4371711, y en G. Piancatelli *et al.*, Tetrahedron (1978), 34 (18), 2775.



fórmula (PP) fórmula (QQ)

Los compuestos de fórmula (OO) son novedosos y han sido específicamente diseñados como intermediarios para la síntesis de los compuestos de fórmula (I).

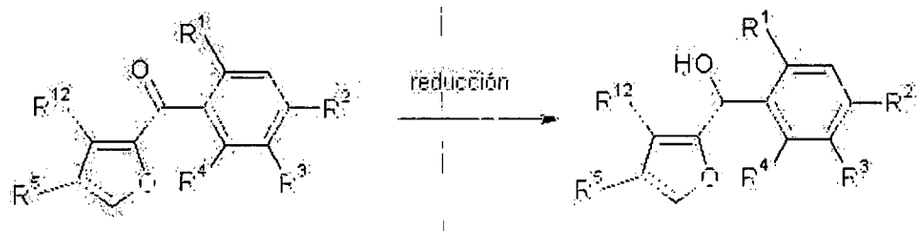
Un compuesto de fórmula (PP) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (QQ) por tratamiento con un catalizador de ácido adecuado en presencia de agua y opcionalmente en presencia de un co–solvente adecuado.



fórmula (QQ) fórmula (PP)

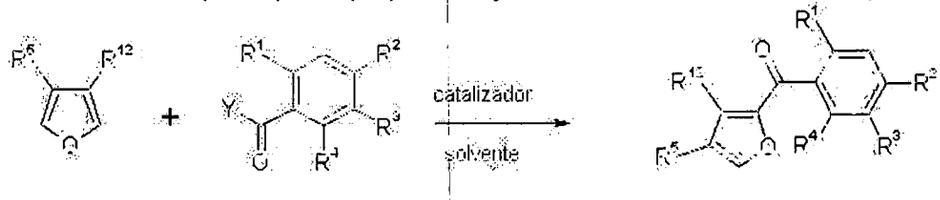
Por ejemplo, un compuesto de fórmula (QQ) se puede convertir en un compuesto de fórmula (PP) en presencia de una solución acuosa de un ácido tal como ácido fórmico, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido fosfórico, ácido polifosfórico y ácido pirofosfórico, opcionalmente en presencia de un co–solvente, tal como acetona, butanona, dioxano o tetrahidrofurano, mediante métodos similares a aquellos descritos, por ejemplo, por K. Saito y H. Yamchika, US4371711. Preferentemente, el ácido es ácido polifosfórico o ácido fosfórico. Alternativamente, un compuesto de fórmula (PP) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (QQ) por redisposición, en presencia de un catalizador de ácido de Lewis, tal como cloruro de zinc, en un solvente adecuado, tal como agua, opcionalmente en presencia de un co–solvente adecuado, opcionalmente en presencia de un co–solvente, tal como acetona, butanona, dioxano o tetrahidrofurano, mediante procedimientos similares al descrito por G. Piancatelli *et al.,* Tetrahedron, (1978), 34 (18), 2775.

Un compuesto de fórmula (QQ) se puede preparar por reducción de un compuesto de fórmula (RR) mediante condiciones conocidas (véase, por ejemplo, R. Silvestri *et al.*, J. Med. Chem., (2005), 48, 4378).



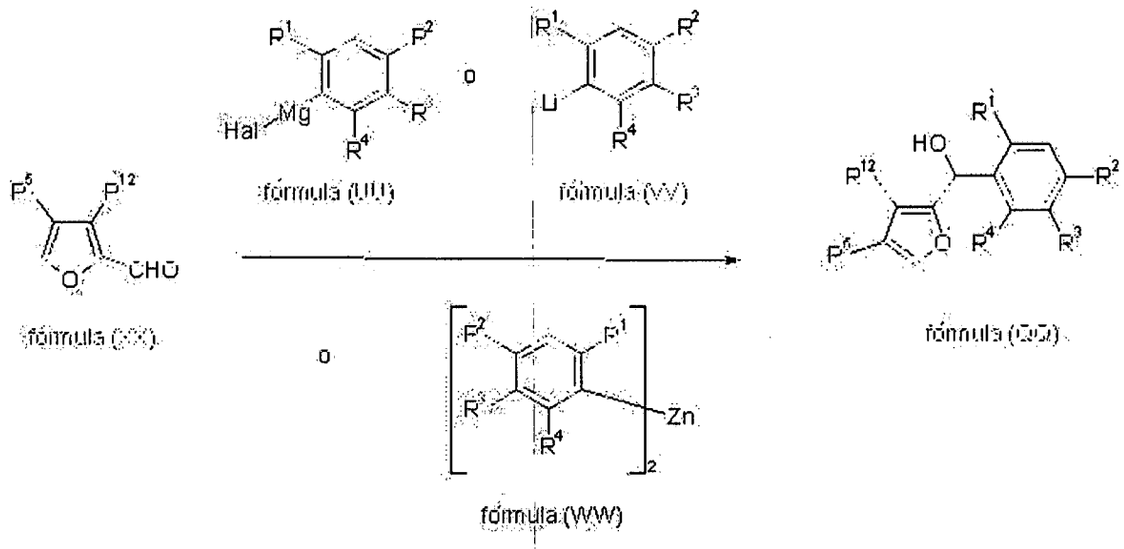
fórmula (RR) fórmula (QQ)

Los compuestos de fórmula (RR) se pueden elaborar acilando un furano de fórmula (SS) con un ácido carboxílico o cloruro de ácido de fórmula (TT) adecuado (donde Y es OH o cloro) o un reactivo similar (tal como un anhídrido de ácido carboxílico o un tioéster adecuado), opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado (tal como un catalizador de ácido de Lewis, tal como cloruro de aluminio, dodecatungstofosfato de aluminio, trifluormetanosulfonato de bismuto (III), trifluormetanosulfonato de indio (III) o trifluormetanosulfonato de escandio (III)), y opcionalmente en un solvente adecuado (tal como diclorometano, cloroformo, acetonitrilo, nitrometano y hexano), en condiciones conocidas (véase, por ejemplo, H. Firouzabadi, N. Iranpoor y F Nowrouzi, Tetrahedron, (2004), 60,10843, R. Silvestri *et al.*, J. Med. Chem., (2005), 48 (13), 4378 y las referencias allí citadas).

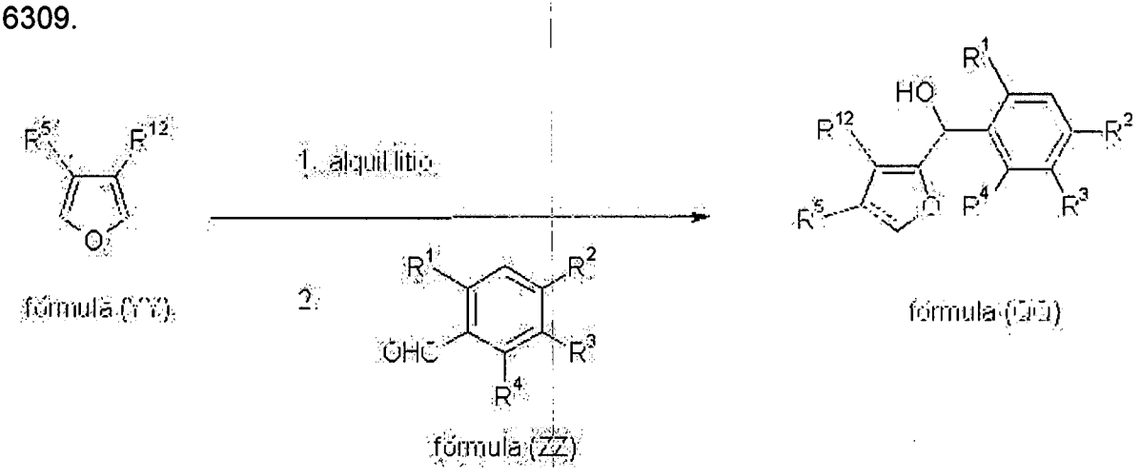


fórmula (SS) fórmula (TT) fórmula (RR)

Alternativamente, un compuesto de fórmula (QQ) se puede preparar mediante la adición de un reactivo organometálico adecuado, tal como un haluro de arilmagnesio de fórmula (UU), donde Hal es un haluro, tal como cloruro, bromuro o ioduro, o un reactivo de aril–litio de fórmula (VV) o un reactivo de diarilzinc de fórmula (WW), a un furan–2–carboxaldehído de fórmula (XX) en un solvente adecuado, tal como éter dietílico o tetrahidrofurano, de acuerdo con procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, G. Panda *et al.*, Tetrahedron Lett., (2005), 46, 3097).



Se pueden preparar otros compuestos de fórmula (QQ) a partir de compuestos de fórmula (YY) por reacción con un reactivo de alquil–litio, tal como *n*–butil–litio, opcionalmente en presencia de un aditivo, tal como tetrametiletilendiamina, y en un solvente adecuado, tal como éter dietílico o tetrahidrofurano, seguido de la reacción con un benzaldehído de fórmula (ZZ), como se describe, por ejemplo, en I. Gupta y M. Ravikanth, J. Org. Chem., (2004), 69, 6796; A. Echavarren *et al.*, J. Am. Chem. Soc., (2003), 125 (19), 5757 y en T. Chandrashekar *et al.*, J. Org. Chem., (2002), 67, 6309.

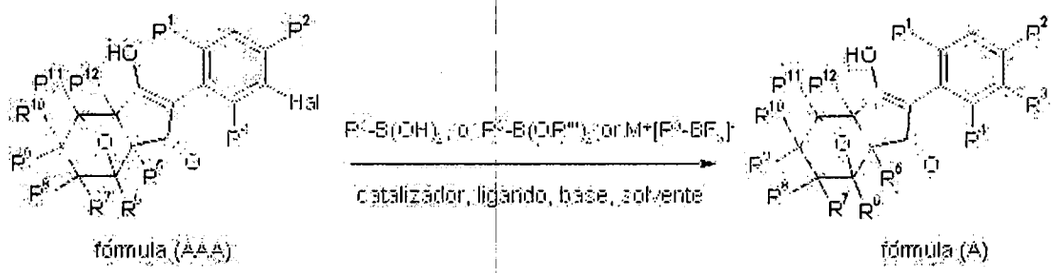


Los compuestos de fórmula (YY) y fórmula (ZZ) son conocidos o se pueden elaborar mediante métodos conocidos a partir de compuestos conocidos. Los compuestos de fórmula (ZZ) se pueden preparar a partir de compuestos de fórmula (V) mediante

métodos conocidos. Por ejemplo, un compuesto de fórmula (V) se puede tratar con un haluro de alquil–litio o alquil–magnesio, o con litio o magnesio, en un solvente adecuado, preferentemente éter dietílico o tetrahidrofurano, a una temperatura entre –80°C y 30°C, y la especie aril magnesio o aril litio resultante se puede hacer reaccionar con un reactivo de formilación adecuado, tal como *N*,*N*–dimetilformamida, *N*–formilmorfolina, *N*–formilpiperidina, o un ortoformiato de trialquilo, tal como ortoformiato de trietilo de acuerdo con procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, J. Einhorn y J. Luche, Tetrahedron Lett., (1986); 27 (16) 1793; G. Olah, L. Ohannesian y M. Arvanaghi, J. Org. Chem., (1984), 49 (20), 3856; D. Nelson y E. Uschak, J. Org. Chem., (1977), 42 (20), 3308; C. Dornfeld y G. Colman, Org. Synth. Coll. Vol. 3, (1955), 701; L. Smith y M. Bailiss, J. Org. Chem., (1941), 6, 437). Alternativamente, un compuesto de fórmula (ZZ) se puede preparar por reacción de un compuesto de fórmula (V) con monóxido de carbono y un donante de hidrógeno adecuado (tal como poli(metilhidro–siloxano), hidrógeno, ácido fórmico o formiato de sodio) en presencia de un catalizador adecuado (en especial, un catalizador de paladio, tal como tetrakis(trifenilfosfino)paladio(0), dibromuro de bis(trifenilfosfino)paladio(II), dicloruro de bis(trifenilfosfino)paladio(II) y acetato de paladio(II)), de acuerdo con métodos conocidos (véase, por ejemplo, M–Z. Cai, H. Zhao, J. Zhou y C–S. Song., Synth. Commun., (2002), 32 (6), 923; T. Okano, N. Harada y J. Kiji, Bull. Chem. Soc. Jpn., (1994), 67 (8), 2329; I. Pri–Bar y O. Buchman, J. Org. Chem., (1984), 49 (21), 4009; A. Schoenberg y R. Heck., J. Am. Chem. Soc., (1974), 96 (25), 7761).

Según otro enfoque, un compuesto de fórmula (A) se puede preparar por acoplamiento cruzado de un haluro de arilo de fórmula (AAA), donde Hal es cloro, bromo o iodo, o un pseudohaluro, tal como un resto trifluormetanosulfonilo, con un par de acoplamiento adecuado, tal como un ácido aril– o heteroarilborónico, R^3–

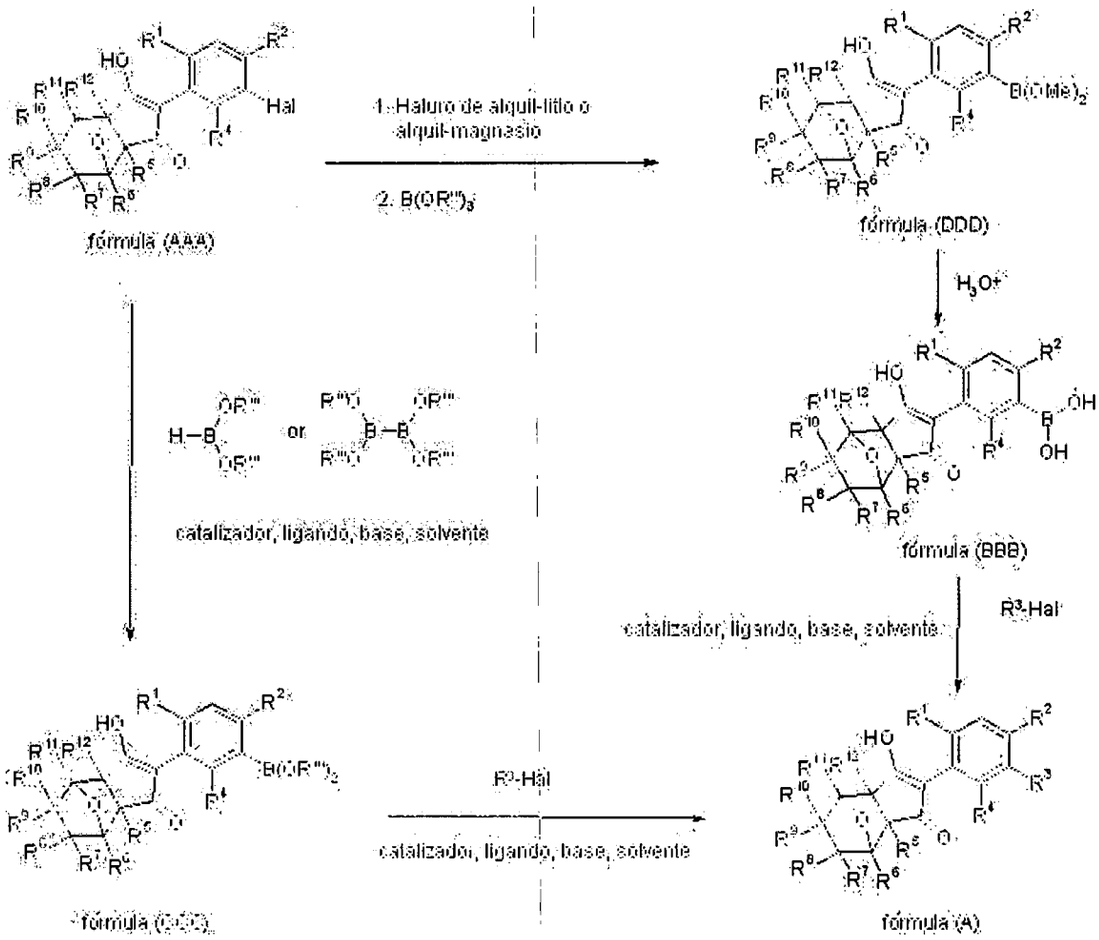
$B(OH)_2$, o un éster adecuado, $R^3–B(O''')_2$, de ellos, o una sal de aril–, o heteroariltrifluorborato de un metal (en especial, potasio), $M^+[R^3–BF_3]^-$, en presencia de un catalizador de paladio adecuado, un ligando adecuado y una base adecuada, en presencia de un solvente adecuado, en condiciones de Suzuki–Miyaura.



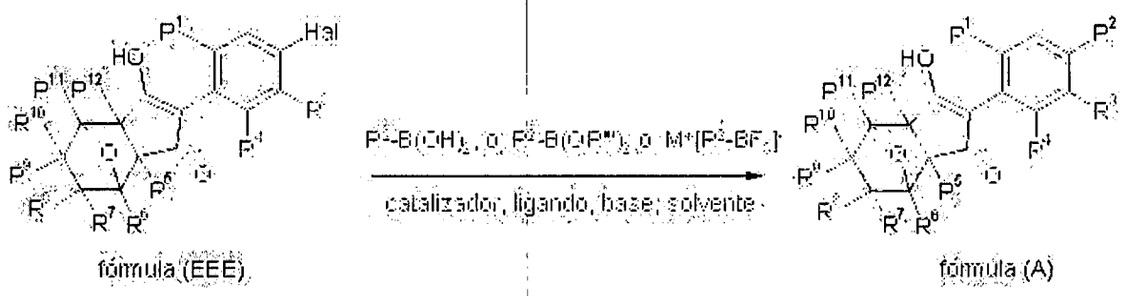
fórmula (AAA) fórmula (A)

Alternativamente, un compuesto de fórmula (AAA) se puede convertir en un compuesto de fórmula (A) convirtiéndolo primero en un ácido arilborónico de fórmula (BBB), o una sal adecuada de éste, o en un éster de boronato de fórmula (CCC), seguido de acoplamiento cruzado con un haluro de aril– o heteroarilo, $R^3–Hal$ (donde Hal es cloro, bromo o yodo, o un pseudohaluro, tal como un resto trifluormetanosulfonilo) en condiciones de Suzuki–Miyaura. La conversión de un compuesto de fórmula (AAA) en un compuesto de fórmula (BBB) se puede llevar a cabo por tratamiento con al menos dos equivalentes de un agente metalizante adecuado, tal como un haluro de alquil–litio o alquil–magnesio, en un solvente tal como tetrahidrofurano o éter dietílico, o por tratamiento con al menos un equivalente de una base adecuada (tal como hidruro de sodio), seguido del tratamiento del anión resultante con al menos un equivalente de un agente metalizante adecuado en un solvente adecuado, tal como tetrahidrofurano o éter dietílico, y haciendo reaccionar la especie organometálica resultante con borato de trimetilo, para proporcionar un arilboronato de fórmula (DDD). Un arilboronato de fórmula (DDD) se puede hidrolizar en condiciones ácidas para proporcionar un ácido arilborónico de fórmula (BBB) para

acoplar en condiciones de Suzuki–Miyaura, a fin de proporcionar un compuesto de fórmula (A).

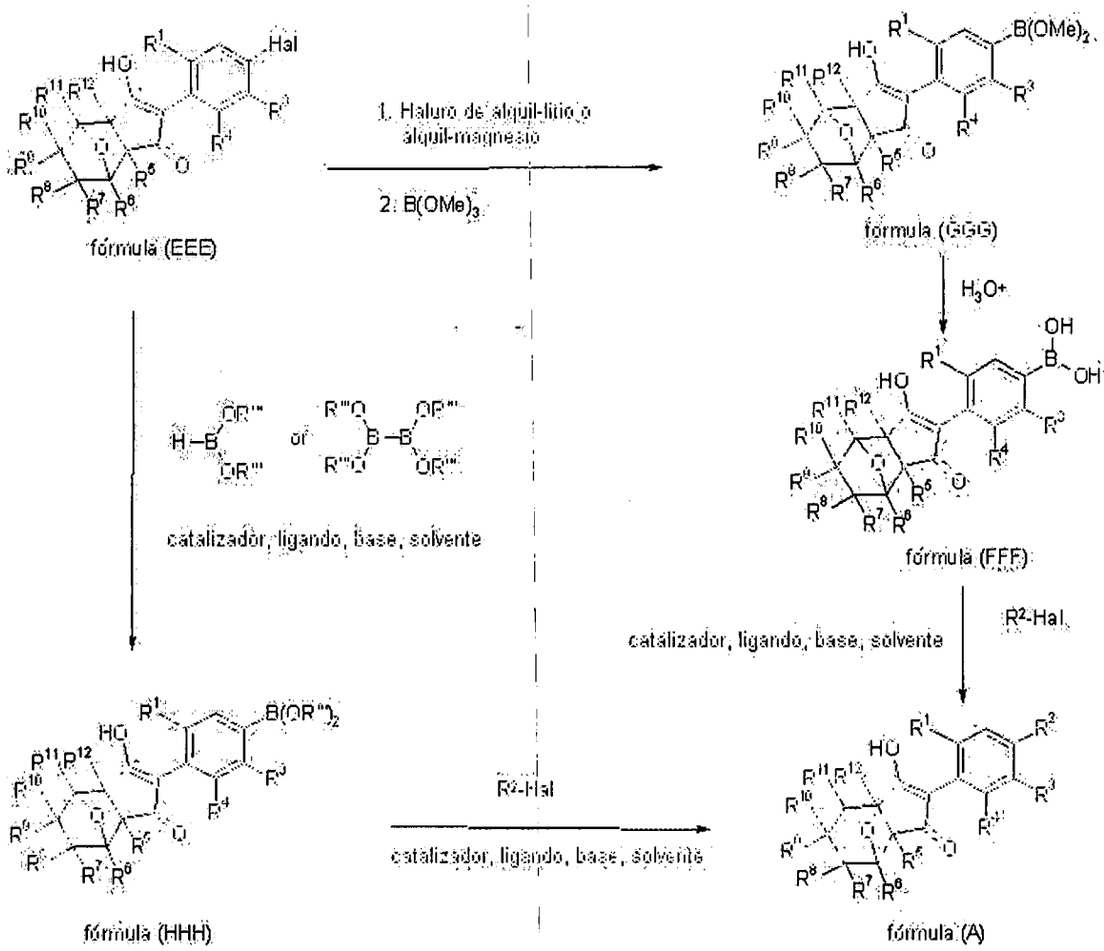


De manera similar, se pueden preparar otros compuestos de fórmula (A) por acoplamiento cruzado de un haluro de arilo de fórmula (EEE), donde Hal es cloro, bromo o iodo, o un pseudohaluro tal como un resto trifluormetanosulfonilo, con un par de acoplamiento adecuado, tal como un ácido aril– o heteroarilborónico, R^2–$B(OH)_2$, o un éster adecuado, R^2–$B(O''')_2$, de ellos, o una sal de aril– o heteroariltrifluorborato de metal (en especial, potasio), $M^+[R^2–BF_3]^-$, en presencia de un catalizador de paladio adecuado, un ligando adecuado y una base adecuada, en presencia de un solvente adecuado, en condiciones de Suzuki–Miyaura.

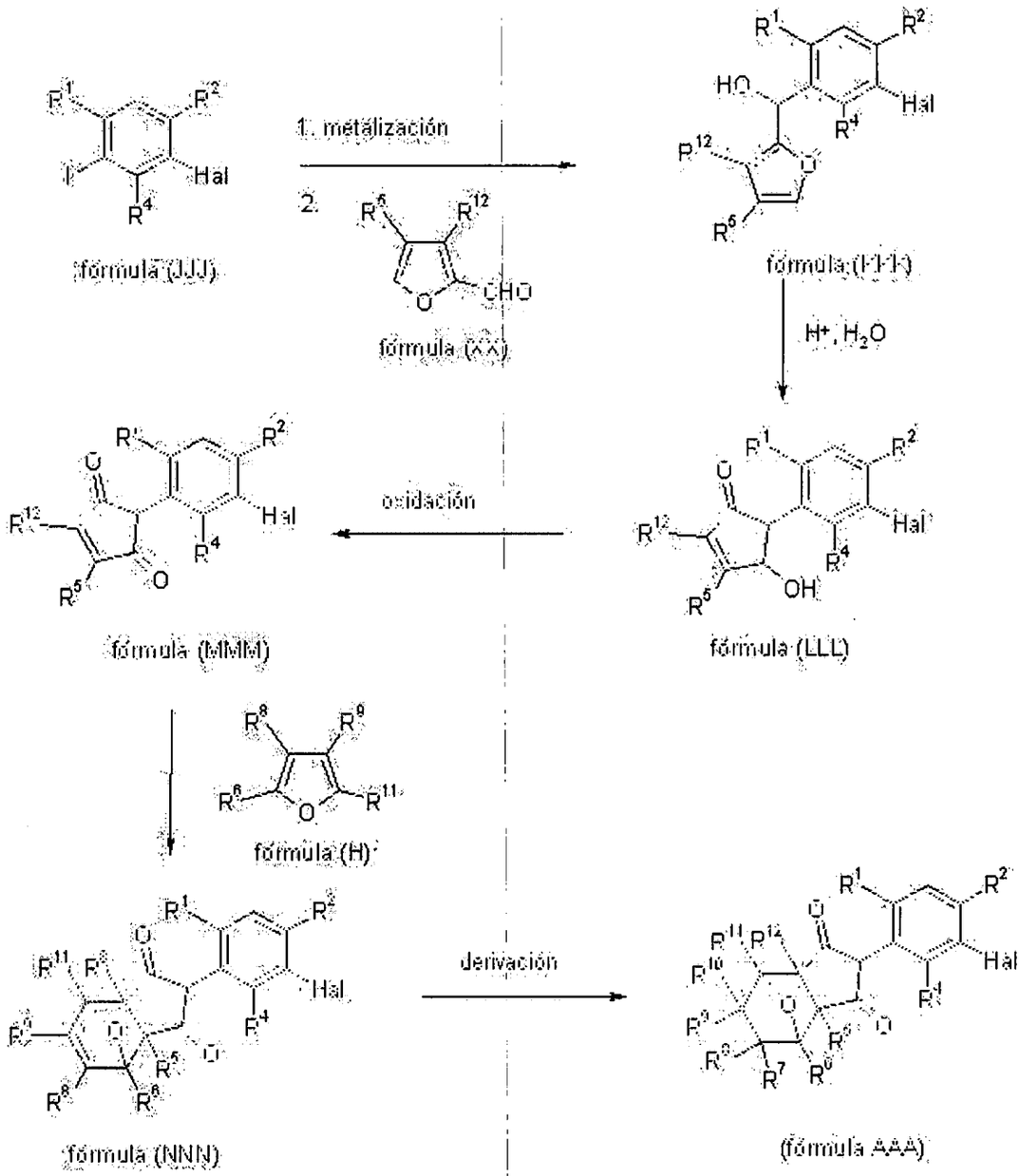


fórmula (EEE) fórmula (A)

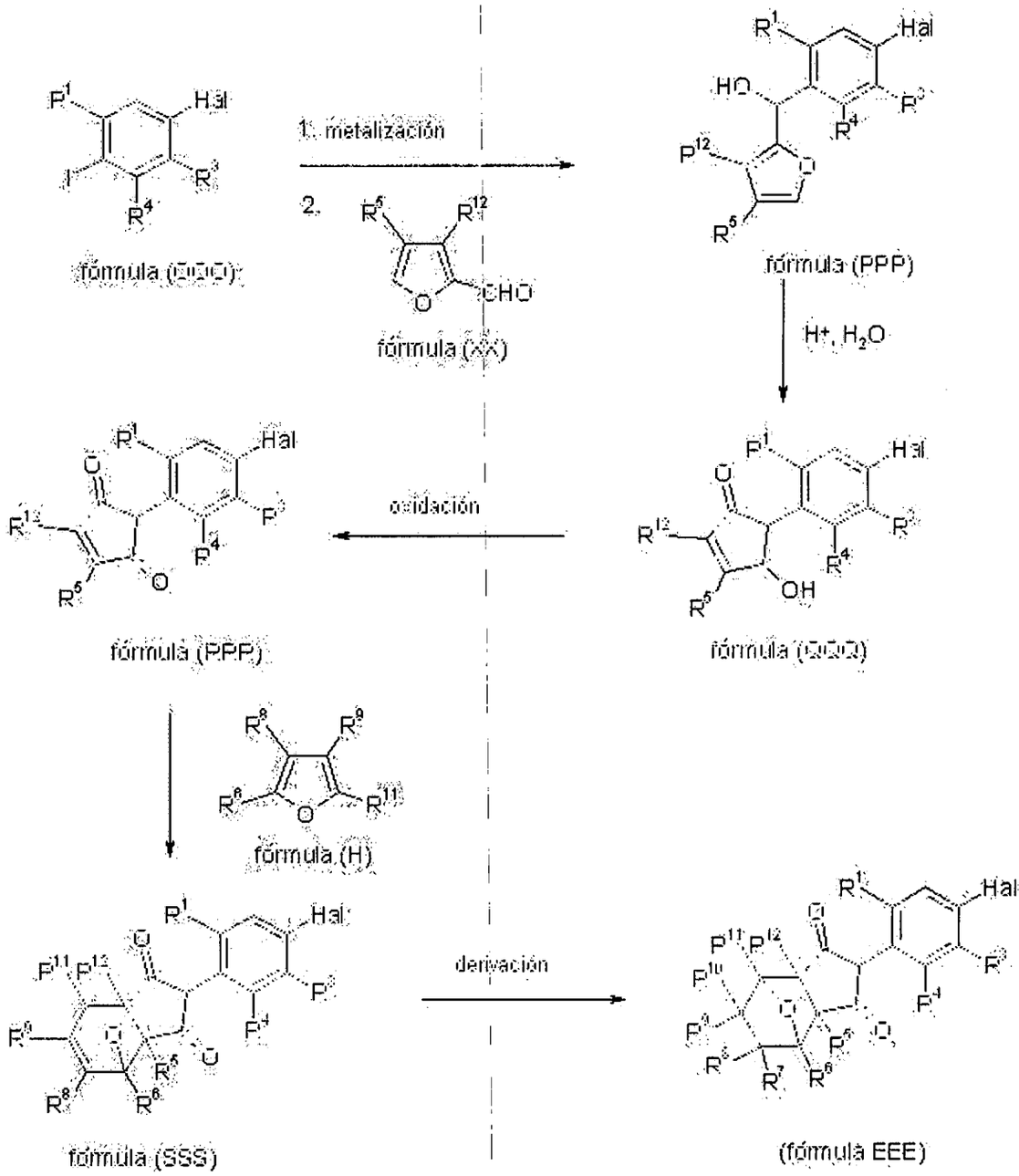
Alternativamente, un compuesto de fórmula (A) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (EEE) a través de un compuesto de fórmula (FFF) o un compuesto de fórmula (HHH) usando métodos similares a aquellos descritos previamente para la síntesis de un compuesto de fórmula (A) a partir de un compuesto de fórmula (BBB) o un compuesto de fórmula (DDD).



Los compuestos de fórmula (AAA) y fórmula (EEE) se pueden preparar mediante procedimientos similares a aquellos previamente descritos para preparar compuestos de fórmula (A) usando materiales de partida apropiados. Por ejemplo, un compuesto de fórmula (AAA) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (JJJ) mediante procedimientos análogos a los descritos antes.

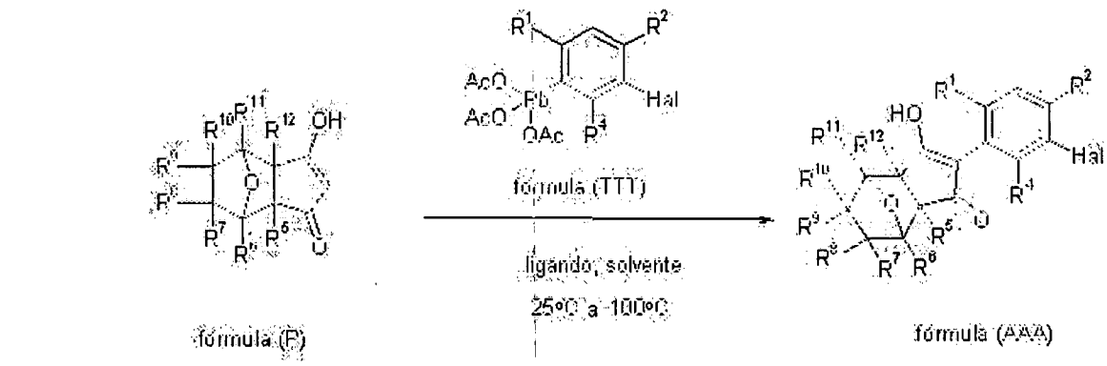


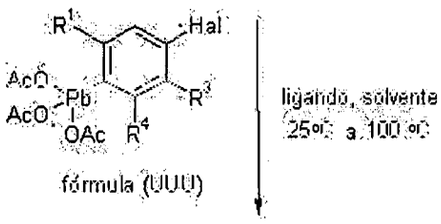
De manera similar, un compuesto de fórmula (EEE) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (OOO).

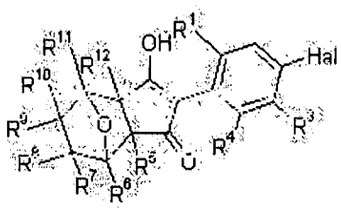


Los compuestos de fórmula (JJJ) y de fórmula (OOO) son compuestos conocidos (véase, por ejemplo, K. Okano *et al.*, J. Am Chem. Soc., (2006), 128 (48), 15368; M. Gubler *et al.*, WO 2007/137962; E. Priestley *et al.*, WO 2007/076431; M. Lautens *et al.*, J. Org. Chem., (2001), 66, 8127), o se pueden elaborar mediante métodos conocidos a partir de compuestos conocidos.

Otros compuestos de fórmula (AAA) y fórmula (EEE) se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (P) con un tricarboxilato de aril–plomo adecuado, en condiciones apropiadas, como se describe, por ejemplo, para la preparación de un compuesto de fórmula (A) a partir de un compuesto de fórmula (P) y un compuesto de fórmula (FF).

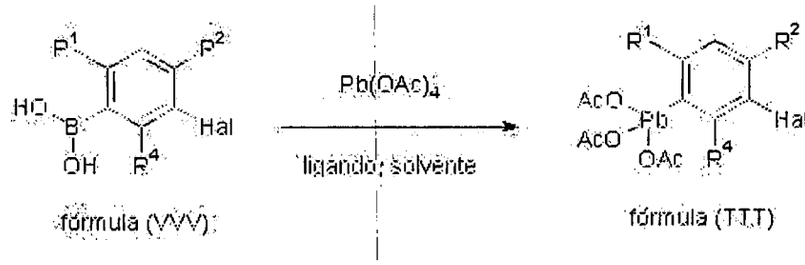






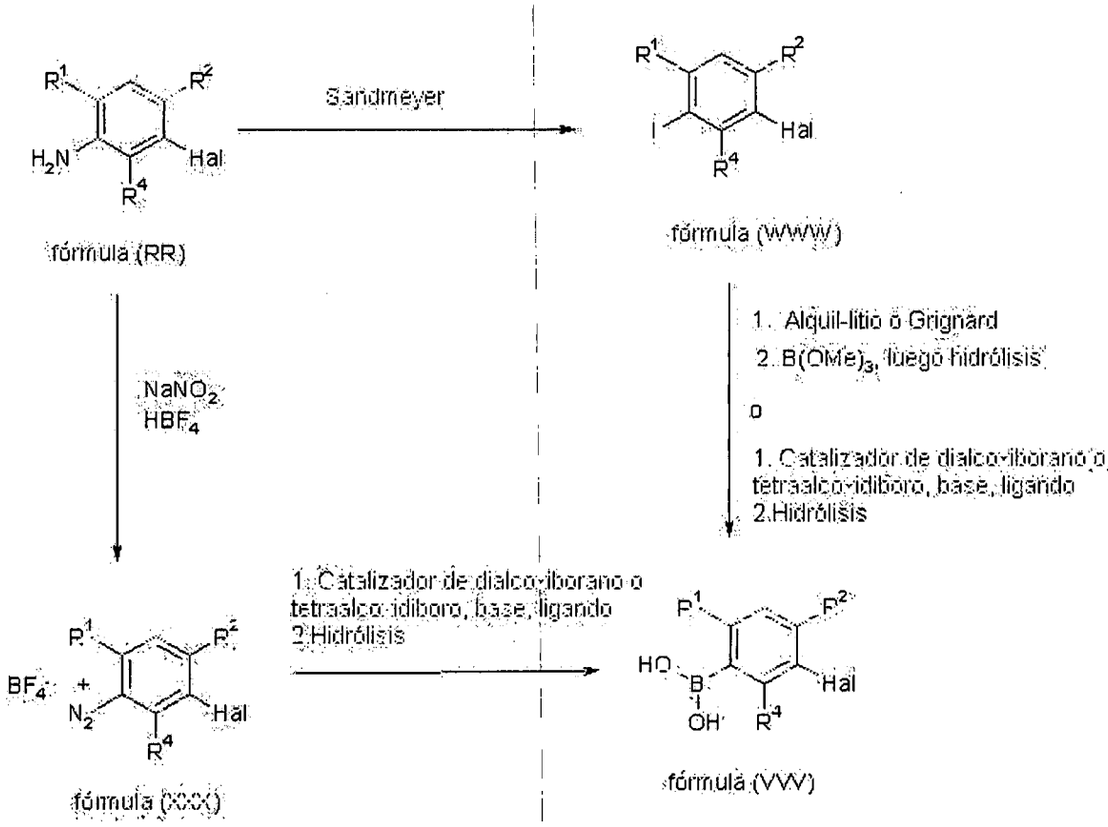
fórmula (EEE)

Un compuesto de fórmula (TTT) se puede preparar a partir de un ácido arilborónico de fórmula (VVV) mediante condiciones similares a las usadas para preparar un compuesto de fórmula (FF) a partir de un compuesto de fórmula (O).



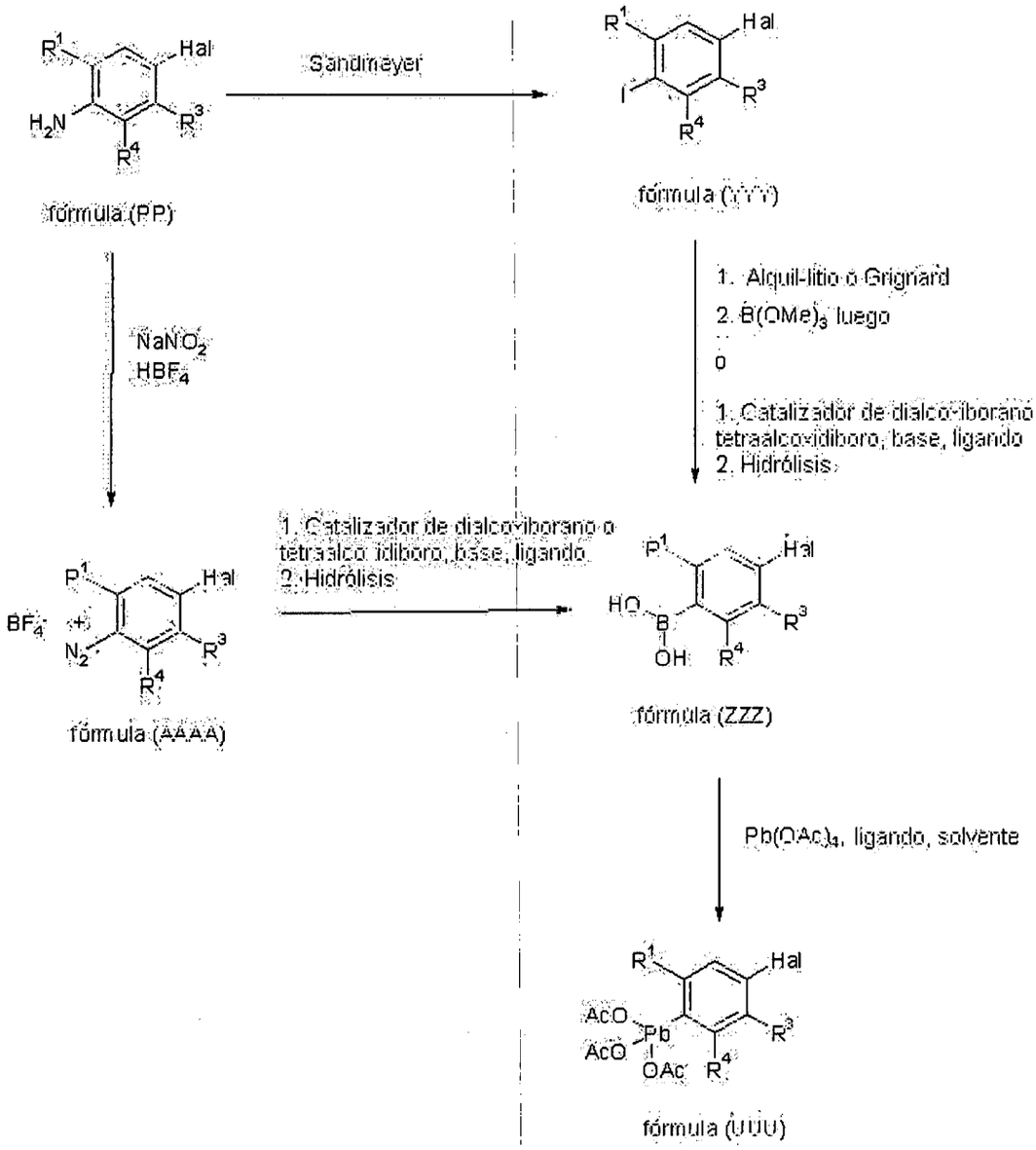
fórmula (VVV) fórmula (TTT)

Un compuesto de fórmula (VVV) se puede preparar a partir de un ioduro de arilo de fórmula (WWW) mediante métodos conocidos. La boración de ioduros de arilo se puede realizar en varias condiciones conocidas (véase, por ejemplo, W. Zhu y D. Ma, Org. Lett., (2006), 6 (2), 261; M. Murata *et al.*, Synthesis, (2007), No. 3, 351; K–T Wong *et al.*, J. Org. Chem., (2002) 67, 1041), y la hidrólisis de los arilboratos resultantes a ácidos arilborónicos también es un proceso conocido (véase, por ejemplo, S. Coutts *et al.*, Tetrahedron Lett., (1994), 35 (29), 5109; C. Hutton *et al.*, Tetrahedron Lett., (2004), 45, 6657). Un ioduro de arilo de fórmula (WWW) se puede preparar a partir de una anilina de fórmula (RR), en condiciones de Sandmeyer u otras relacionadas (véase, por ejemplo, P. Knochel *et al.*, Synthesis, (2007), No. 1, 81 y las referencias allí citadas).



Alternativamente, un compuesto de fórmula (VVV) se puede preparar a partir de una anilina de fórmula (RR) por diazotización para proporcionar una sal de arildiazonio de fórmula (XXX), seguida de boración de la sal de diazonio resultante de acuerdo con los procedimientos descritos, por ejemplo, por D. Willis y R. Strongin (Tetrahedron Lett., (2000), 41, 8683) e hidrólisis del éster de boronato resultante al ácido borónico de fórmula (VVV) como antes.

Se pueden emplear procedimientos similares para preparar un compuesto de fórmula (UUU) a partir de una anilina de fórmula (PP).



Las anilinas de fórmula (PP) y fórmula (RR) son compuestos conocidos o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos mediante métodos conocidos.

Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención se pueden usar como herbicidas en forma no modificada, tal como se obtienen en la síntesis, pero en general se formulan en composiciones herbicidas de varias maneras, usando adyuvantes de formulación, tales como portadores, solventes y sustancias tensio–

activas. Las formulaciones pueden tener distintas formas físicas, por ejemplo forma de polvos para espolvorear, geles, polvos humectables, gránulos dispersables en agua, comprimidos dispersables en agua, tabletas comprimidas efervescentes, concentrados emulsionables, concentrados microemulsionables, emulsiones de aceite en agua, fluidos a base de aceite, dispersiones acuosas, dispersiones oleosas, suspoemulsiones, suspensiones de cápsulas, gránulos emulsionables, líquidos solubles, concentrados solubles en agua (con agua o un solvente miscible con agua como portador), películas poliméricas impregnadas u otras formas conocidas, por ejemplo, del *Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products,* 5º edición, 1999. Tales formulaciones se pueden usar directamente o diluirse antes de usar. Las formulaciones diluidas se pueden preparar, por ejemplo, con agua, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceites o solventes.

Las formulaciones se pueden preparar, por ejemplo, mezclando el ingrediente activo con adyuvantes de formulación a fin de obtener composiciones en forma de sólidos finamente divididos, gránulos, soluciones, dispersiones o emulsiones. Los ingredientes activos también se pueden formular con otros adyuvantes, por ejemplo sólidos finamente divididos, aceites minerales, aceites vegetales, aceites vegetales modificados, solventes orgánicos, agua, sustancias tensio–activas o combinaciones de ellos. Los ingredientes activos también pueden estar contenidos en microcápsulas muy finas que consisten en un polímero. Las microcápsulas contienen los ingredientes activos en un portador poroso. Esto permite que los ingredientes activos sean liberados en su entorno en cantidades controladas (por ejemplo, liberación lenta). Las microcápsulas generalmente tienen un diámetro de entre 0,1 y 500 micrones. Contienen ingredientes activos en una cantidad de aproximadamente 25 a 95% en peso respecto del peso de la cápsula. Los

ingredientes activos pueden estar presentes en forma de sólido monolítico, en forma de finas partículas en una dispersión sólida o líquida, o en forma de una solución adecuada. Las membranas encapsulantes comprenden, por ejemplo, gomas naturales y sintéticas, celulosa, copolímeros de estireno–butadieno, poliacrilonitrilo, poliacrilato, poliéster, poliamidas, poliureas, poliuretano o polímeros químicamente modificados y xantatos de almidón u otros polímeros que son conocidos para el especialista en el arte en este sentido. Alternativamente, es posible formar microcápsulas muy finas, en las cuales el ingrediente activos está presente en forma de partículas finamente divididas en una matriz sólida de una sustancia base, pero en ese caso la microcápsula no está encapsulada.

Los adyuvantes de formulación adecuados para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención se conocen *per se*. Como portadores líquidos, se puede usar: agua, tolueno, xileno, éter de petróleo, aceites vegetales, acetona, metil etil cetona, ciclohexanona, anhídridos de ácidos, acetonitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 2–butanona, carbonato de butileno, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, alquilésteres de ácido acético, alcohol de diacetona, 1,2–dicloropropano, dietanolamina, p–dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, dietilenglicol butiléter, dietilenglicol etiléter, dietilenglicol metiléter, N,N–dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, 1,4–dioxano, dipropilenglicol, dipropilenglicol metiléter, dibenzoato de dipropilenglicol, diproxitol, alquilpirrolidona, acetato de etilo, 2–etil–hexanol, carbonato de etileno, 1,1,1–tricloroetano, 2–heptanona, alfa–pineno, d–limoneno, lactato de etilo, etilenglicol, etilenglicol butiléter, etilenglicol metiléter, gamma–butirolactona, glicerol, acetato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, hexadecano, hexilenglicol, acetato de isoamilo, acetato de isobornilo, isooctano, isoforona, isopropilbenceno, miristato de isopropilo, ácido láctico, laurilamina, óxido de mesitilo, metoxipropanol, metil isoamil cetona, metil isobutil

cetona, laurato de metilo, octanoato de metilo, oleato de metilo, cloruro de metileno, m–xileno, n–hexano, n–octilamina, ácido octadecanoico, acetato de octilamina, ácido oleico, oleilamina, o–xileno, fenol, polietilenglicol (PEG 400), ácido propiónico, lactato de propilo, carbonato de propileno, propilenglicol, propilenglicol metiléter, p–xileno, tolueno, fosfato de trietilo, trietilenglicol, ácido xilensulfónico, parafina, aceite mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, propilenglicol metiléter, dietilenglicol metiléter, metanol, etanol, isopropanol, y alcoholes de mayor peso molecular, tales como alcohol amílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, hexanol, octanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, N–metil–2–pirrolidona y similares. El agua generalmente es el portador de elección para diluir los concentrados. Los portadores sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilita, sílice, arcilla atapulgita, kieselguhr, piedra caliza, carbonato de calcio, bentonita, montmorillonita cálcica, cáscara de semilla de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de madera, cáscaras de nueces molidas, lignina y materiales similares, como se describe, por ejemplo, en CFR 180.1001. (c) y (d).

Se puede usar ventajosamente una gran cantidad de sustancias tensio–activas en formulaciones tanto sólidas como líquidas, en especial en aquellas formulaciones que se pueden diluir con un portador antes de usar. Las sustancias tensio–activas pueden ser aniónicas, catiónicas, no iónicas o poliméricas, y se pueden usar como agentes emulsionantes, humectantes o de suspensión, o con otros fines. Las sustancias tenso–activas típicas incluyen, por ejemplo, sales de sulfatos de alquilo, tales como laurilsulfato de dietanolamonio; sales de alquilarilsulfonatos, tales como dodecilbencenosulfonato de calcio; productos de adición de alquilfenol–óxido de alquileno, tales como etoxilato de nonilfenol; productos de adición de alcohol–óxido de alquileno, tales como etoxilato de alcohol tridecílico; jabones, tales como

estearato de sodio; sales de alquilnaftalensulfonatos, tales como dibutilnaftalensulfonato de sodio; dialquilésteres de sales de sulfosuccinato, tales como di(2–etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauril trimetilamonio, éteres de polietilenglicol de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de mono– y di–alquil fosfato; y además otras sustancias descritas, por ejemplo, en "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, Nueva Jersey, 1981.

Otros adyuvantes que generalmente se pueden usar en formulaciones pesticidas incluyen inhibidores de la cristalización, sustancias modificadoras de la viscosidad, agentes de suspensión, tinturas, antioxidantes, agentes espumantes, absorbentes de luz, auxiliares de mezcla, anti–espumantes, agentes formadores de complejos, sustancias neutralizantes o modificadoras del pH, y búferes, inhibidores de la corrosión, fragancias, agentes humectantes, mejoradores de la absorción, micronutrientes, plastificantes, deslizantes, lubricantes, dispersantes, espesantes, anti–congelantes, microbiocidas, y además fertilizantes líquidos y sólidos.

Las formulaciones también pueden comprender otras sustancias activas, por ejemplo, otros herbicidas, antídotoes de herbicidas, reguladores del crecimiento vegetal, fungicidas o insecticidas.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden incluir además un aditivo que comprende un aceite de origen vegetal o animal, un aceite mineral, ésteres de alquilo de tales aceites o mezclas de tales aceites y derivados de aceites. La cantidad de aditivo de aceite usado en la composición de acuerdo con la invención

generalmente es de 0,01 a 10%, basada en la mezcla en spray. Por ejemplo, el aditivo de aceite se puede agregar al tanque de pulverización en la concentración deseada luego de haber preparado la mezcla en spray. Los aditivos de aceite preferidos comprenden aceites minerales o un aceite de origen vegetal, por ejemplo aceite de colza, aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsionado, tal como AMIGO® (Rhóne–Poulenc Canada Inc.), ésteres de alquilo de aceites de origen vegetal, por ejemplo los derivados de metilo, o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o cebo de origen animal. UN aditivo preferido contiene, por ejemplo, como componentes activos esencialmente 80% en peso de alquilésteres de aceites de pescado y 15% en peso de aceite de colza metilado, y también 5% en peso de emulsionantes y modificadores del pH habituales. Los aditivos de aceite especialmente preferidos comprenden alquilésteres de ácidos grasos C_8–C_{22}, en especial los derivados de metilo de ácidos grasos C_{12}–C_{18}, por ejemplo son importantes los metilésteres de ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico. Esos ésteres se conocen como laurato de metilo (CAS–111–82–0), palmitato de metilo (CAS–112–39–0) y oleato de metilo (CAS–112–62–9). Un derivado de metiléster de ácido graso preferido es Emery® 2230 y 2231 (Cognis GmbH). Éstos y otros derivados de aceite también se conocen a partir del *Compendium of Herbicide Adjuvants,* 5º edición, Southern Illinois University, 2000.

La aplicación y acción de los aditivos de aceite se puede mejorar más combinándolos con sustancias tensio–activas, tales como surfactantes no iónicos, aniónicos o catiónicos. Los ejemplos de surfactantes aniónicos, no iónicos y catiónicos adecuados se enumeran en las páginas 7 y 8 de WO 97/34485. Las sustancias tensio–activas preferidas son surfactantes aniónicos del tipo dodecil-bencilsulfonato, en especial sus sales de calcio, y también surfactantes no iónicos del tipo etoxilato de alcohol graso. Se da especial preferencia a los alcoholes grasos

C_{12}–C_{22} etoxilados con un grado de etoxilación de 5 a 40. Los ejemplos de surfactantes disponibles en el comercio son los tipo Genapol (Clariant AG). También se prefieren los surfactantes de silicona, en especial los heptametiltrisiloxanos modificados con óxido de polialquilo, los cuales se obtienen comercialmente, por ejemplo, como Silwet L–77®, y también surfactantes perfluorados. La concentración de las sustancias tensio–activas respecto de la cantidad total de aditivo generalmente es de 1 a 30% en peso. Los ejemplos de aditivos de aceite que consisten en mezclas de aceites o aceites minerales o derivados de ellos con surfactantes son Edenor ME SU®, Turbocharge® (Syngenta AG, CH) y Actipron® (BP Oil UK Limited, GB).

Dichas sustancias tensio–activas también se pueden usar en las formulaciones solas, es decir, sin aditivos de aceite.

Más aún, la adición de un solvente orgánico al aditivo de aceite/mezcla de surfactantes puede contribuir a una mejora adicional de la acción. Los solventes adecuados son, por ejemplo, Solvesso® (ESSO) y Aromatic Solvent® (Exxon Corporation). La concentración de tales solventes puede ser de 10 a 80% en peso del peso total. Dichos aditivos de aceite, que se pueden mezclar con solventes, se describen, por ejemplo, en US–A–4 834 908. Un aditivo de aceite disponible en el comercio que se revela en la presente se conoce con el nombre de MERGE® (BASF Corporation). Otros aditivos de aceite que se prefieren de acuerdo con la invención son SCORE® (Syngenta Crop Protection Canada) y Adigor® (Syngenta Crop Protection Canada).

Además de los aditivos de aceite enumerados antes, a fin de mejorar la actividad de las composiciones de acuerdo con la invención también es posible agregar

formulaciones de alquilpirrolidonas (por ejemplo, Agrimax®) a la mezcla en spray. También se pueden usar formulaciones de redes sintéticas, tales como, por ejemplo, poliacrilamida, compuestos de polivinilo o poli–1–p–menteno (por ejemplo, Bond®, Courier® o Emerald®). Las soluciones que contienen ácido propiónico, por ejemplo Eurogkem Pen–e–trate®, también se pueden mezclar en la mezcla en spray como agentes mejoradores de la actividad.

Las formulaciones herbicidas generalmente contienen de 0,1 a 99% en peso, especialmente de 0,1 a 95% en peso, de un compuesto de fórmula I, y de 1 a 99,9% en peso de un adyuvante de formulación, que preferentemente incluye de 0 a 25% en peso de una sustancia tensio–activa. Aunque los productos comerciales preferentemente se formulan como concentrados, el usuario final por lo general empleará formulaciones diluidas.

El índice de aplicación de los compuestos de fórmula I puede variar dentro de amplios límites y depende de la naturaleza del aceite, del método de aplicación (pre– o post–aparición; recubrimiento de semilla; aplicación al surco de la semilla; aplicación sin cultivo, etc.), de la planta de cultivo, de la maleza o el pasto que se desee controlar, de las condiciones climáticas reinantes, y de otros factores regidos por el método de aplicación, el momento de la aplicación y el cultivo objeto. Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención generalmente se aplican a razón de 1–2000 g/ha, preferentemente 1–1000 g/ha y con la máxima preferencia 1–500 g/ha.

Las formulaciones preferidas tienen especialmente las siguientes composiciones: (% = porcentaje en peso):

Concentrados emulsionables:

ingrediente activo:	1 a 95%, preferentemente 60 a 90%
agente tensio–activo:	1 a 30%, preferentemente 5 a 20%
portador líquido:	1 a 80%, preferentemente 1 a 35%

Polvos:

ingrediente activo:	0,1 a 10%, preferentemente 0,1 a 5%
portador sólido:	99,9 a 90%, preferentemente 99,9 a 99%

Concentrados en suspensión:

ingrediente activo:	5 a 75%, preferentemente 10 a 50%
agua:	94 a 24%, preferentemente 88 a 30%
agente tensio–activo:	1 a 40%, preferentemente 2 a 30%

Polvos humectables:

ingrediente activo:	0,5 a 90%, preferentemente 1 a 80%
agente tensio–activo:	0,5 a 20%, preferentemente 1 a 15%
portador sólido:	5 a 95%, preferentemente 15 a 90%

Gránulos:

ingrediente activo:	0,1 a 30%, preferentemente 0,1 a 15%
portador sólido:	99,5 a 70%, preferentemente 97 a 85%

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente, pero no limitan, la invención.

F1. Concentrados emulsionables

	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	5%	10%	25%	50%
dodecilbenceno–sulfonato de calcio	6%	8%	6%	8%
poliglicol éter de ricino	4%	–	4%	4%

(36 mol de óxido de etileno)				
octilfenol poliglicol éter	–	4%	–	2%
(7–8 mol de óxido de etileno)				
NMP	–	–	10%	20%
mezcla de	85%	78%	55%	16%
hidrocarburo C_9–C_{12} arom.				

Se pueden preparar emulsiones de cualquier concentración deseada a partir de dichos concentrados por dilución con agua.

F2. Soluciones

	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	5%	10%	50%	90%
1–metoxi–3–(3–metoxi–propoxi)propano	–	20%	20%	–
polietilenglicol PM 400	20%	10%	–	–
NMP	–	–	30%	10%
mezcla de	75%	60%	–	–
hidrocarburo C_9–C_{12} arom.				

Las soluciones son adecuadas para aplicar en forma de microgotas.

F3. Polvos humectables

	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	5%	25%	50%	80%
lignosulfonato de sodio	4%	–	3%	–
laurilsulfato de sodio	2%	3%	–	4%

diisobutilnaftalen–				
sulfonato de sodio	–	6%	5%	6%
octilfenol poliglicol éter	–	1%	2%	–
(7–8 mol de óxido de etileno)				
ácido silícico				
altamente disperso	1%	3%	5%	10%
kaolín	88%	62%	35%	–

El ingrediente activo se mezcla bien con los adyuvantes, y la mezcla se muele a fondo en un molino adecuado, con lo cual se obtienen polvos humectables que se pueden diluir con agua para proporcionar suspensiones de cualquier concentración deseada.

F4. Gránulos recubiertos

	a)	b)	c)
ingrediente activo	0,1%	5%	15%
ácido silícico altamente disperso	0,9%	2%	2%
portador inorgánico	99,0%	93%	83%
(diámetro 0,1 – 1 mm)			
por ejemplo, $CaCO_3$ o SiO_2			

El ingrediente activo se disuelve en cloruro de metileno, la solución se rocía sobre el portador, y el solvente se evapora luego bajo presión reducida.

F5. Gránulos recubiertos

	a)	b)	c)
ingrediente activo	0,1%	5%	15%

polietilenglicol PM 200	1,0%	2%	3%
ácido silícico altamente disperso	0,9%	1%	2%
portador inorgánico	98,0%	92%	80%
(diámetro 0,1 – 1 mm)			
por ejemplo, $CaCO_3$ o SiO_2			

El ingrediente activo finamente molido se aplica de manera uniforme, en una mezcladora, al portador humedecido con polietilenglicol. De esta forma, se obtienen gránulos recubiertos no polvorosos.

F6. Gránulos extruidos

	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	0,1%	3%	5%	15%
lignosulfonato de sodio	1,5%	2%	3%	4%
carboximetilcelulosa	1,4%	2%	2%	2%
kaolín	97,0%	93%	90%	79%

El ingrediente activo se mezcla y se muele con los adyuvantes, y la mezcla se humedece con agua. La mezcla resultante se extruye y luego se seca bajo un chorro de aire.

F7. Polvos

	a)	b)	c)
ingrediente activo	0,1%	1%	5%
talco	39,9%	49%	35%
kaolín	60,0%	50%	60%

Se obtienen polvos listos para usar mezclando el ingrediente activo con los portadores y moliendo la mezcla en un molino adecuado.

F8. Concentrados de suspensión

	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	3%	10%	25%	50%
etilenglicol	5%	5%	5%	5%
nonilfenol poliglicol éter (15 mol de óxido de etileno)	–	1%	2%	–
lignosulfonato de sodio	3%	3%	4%	5%
carboximetilcelulosa	1%	1%	1%	1%
solución acuosa de formaldehído 37%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
emulsión de aceite de silitona	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%
agua	87%	79%	62%	38%

El ingrediente activo finamente molido se mezcla bien con los adyuvantes, con lo cual se obtiene un concentrado de suspensión a partir del cual se pueden preparar suspensiones de cualquier concentración deseada por dilución con agua.

La invención se refiere además a un método para el control selectivo de pastos y malezas en cultivos de plantas útiles, y para el control no selectivo de malezas, que comprende tratar las plantas útiles o el área de cultivo, o su locus, con un compuesto de fórmula I.

Los cultivos de plantas útiles en los cuales se pueden usar las composiciones de acuerdo con la invención incluyen especialmente cereales, en particular trigo y cebada, arroz, maíz, colza, remolacha azucarera, caña de azúcar, soja, algodón, girasol, maní y cultivos de plantación.

El término "cultivos" se entiende de manera tal de incluir cultivos que han sido convertidos en tolerantes a herbicidas o a clases de herbicidas (por ejemplo, inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO y HPPD) como consecuencia de métodos convencionales de mejora o ingeniería genética. Un ejemplo de cultivo que se ha convertido en tolerante, por ejemplo, a las imidazolinonas, tal como imazamox, mediante métodos convencionales de mejora genética es la colza de verano Clearfield® (canola). Los ejemplos de cultivos que se han convertido en tolerantes a los herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, por ejemplo, variedades de maíz resistentes al glifosato y al glufosinato disponibles en el comercio con la marca RoundupReady® y Libertylink®. Las malezas que se pueden controlar pueden ser tanto monocotiledóneas como dicotiledóneas, tales como, por ejemplo, Stellaria, Nasturtium, Agrostis, Digitaria, Avena, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Bromus, Alopecurus, Sorghum, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola y Veronica. El control de malezas monocotiledóneas, en particular Agrostis, Avena, Setaria, Lolium, Echinochloa, Bromus, Alopecurus y Sorghum, es muy extenso.

También se entiende que cultivos son aquellos que han sido convertidos en resistantes a insectos perniciosos mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo el maíz Bt (resistente al barrenador europeo del maíz), el algodón Bt (resistente al picudo del agodonero) y también la papa Bt (resistente al escarabajo

de Colorado). Los ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt–176 de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína elaborada naturalmente por bacterias *Bacillus thuringiensis* del suelo. Los ejemplos de toxinas y plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas toxinas se describen en EP–A–451 878, EP–A–374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP–A–427 529. Los ejemplos de plantas transgénicas que contienen uno o varios genes que codifican una resistencia insecticida y expresan una o varias toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (papa), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos de plantas y su material de semillas pueden ser resistentes a herbicidas y al mismo tiempo a la alimentación por parte de los insectos (eventos transgénicos "apilados"). Las semillas pueden, por ejemplo, tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 activa como insecticida y al mismo tiempo ser tolerantes al glifosato. El término "cultivos" se entiende de manera tal de incluir también los cultivos obtenidos como resultado de métodos convencionales de mejora o ingeniería genética, que contienen los llamados rasgos de rendimiento (por ejemplo, mejor sabor, estabilidad durante el almacenamiento, contenido nutricional).

Las áreas de cultivo deben entenderse de modo tal de incluir tierras donde las plantas de cultivo ya crecen, así como tierras destinadas al cultivo de dichas plantas.

Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención también se pueden usar en combinación con otros herbicidas. Las siguientes mezclas del compuesto de fórmula I son especialmente importantes. Preferentemente, en estas mezclas, el compuesto de fórmula I es uno de los compuestos enumerados en las Tablas 1 a 192 a continuación:

compuesto de fórmula I + acetoclor, compuesto de fórmula I + acifluorfen, compuesto de fórmula I + acifluorfen sódico, compuesto de fórmula I + aclonifen,

compuesto de fórmula I + acroleína, compuesto de fórmula I + alaclor, compuesto de fórmula I + aloxidim, compuesto de fórmula I + alcohol alílico, compuesto de fórmula I + ametrin, compuesto de fórmula I + amicarbazona, compuesto de fórmula I + amidosulfurón, compuesto de fórmula I + aminopiralid, compuesto de fórmula I + amitrol, compuesto de fórmula I + sulfamato de amonio, compuesto de fórmula I + anilofós, compuesto de fórmula I + asulam, compuesto de fórmula I + atrazina, compuesto de fórmula I + aviglicina, compuesto de fórmula I + azafenidina, compuesto de fórmula I + azimsulfurón, compuesto de fórmula I + BCPC, compuesto de fórmula I + beflubutamid, compuesto de fórmula I + benazolín, formula I + bencarbazona, compuesto de fórmula I + benfluralín, compuesto de fórmula I + benfuresato, compuesto de fórmula I + bensulfurón, compuesto de fórmula I + bensulfurón–metilo, compuesto de fórmula I + bensulida, compuesto de fórmula I + bentazona, compuesto de fórmula I + benzfendizona, compuesto de fórmula I + benzobiciclón, compuesto de fórmula I + benzofenap, compuesto de fórmula I + bifenox, compuesto de fórmula I + bilanafós, compuesto de fórmula I + bispiribac, compuesto de fórmula I + bispiribac–sódico, compuesto de fórmula I + borax, compuesto de fórmula I + bromacilo, compuesto de fórmula I + bromobutida, formula I + bromofenoxim, compuesto de fórmula I + bromoxinilo, compuesto de fórmula I + butaclor, compuesto de fórmula I + butafenacilo, compuesto de fórmula I + butamifós, compuesto de fórmula I + butralín, compuesto de fórmula I + butroxidim, compuesto de fórmula I + butilato, compuesto de fórmula I + ácido cacodílico, compuesto de fórmula I + clorato de calcio, compuesto de fórmula I + cafenstrol, compuesto de fórmula I + carbetamida, compuesto de fórmula I + carfentrazona, compuesto de fórmula I + carfentrazona–etilo, compuesto de fórmula I + CDEA, compuesto de fórmula I + CEPC, compuesto de fórmula I + clorflurenol, compuesto de fórmula I + clorflurenol–metilo, compuesto de fórmula I + cloridazón, compuesto de fórmula I + clorimurón, compuesto de fórmula I + clorimurón–etilo, compuesto de

fórmula I + ácido cloroacético, compuesto de fórmula I + clorotolurón, compuesto de fórmula I + clorprofam, compuesto de fórmula I + clorsulfurón, compuesto de fórmula I + clortal, compuesto de fórmula I + clortal–dimetilo, compuesto de fórmula I + cinidon–etilo, compuesto de fórmula I + cinmetilina, compuesto de fórmula I + cinosulfurón, compuesto de fórmula I + cisanilida, compuesto de fórmula I + cletodim, compuesto de fórmula I + clodinafop, compuesto de fórmula I + clodinafop–propargilo, compuesto de fórmula I + clomazona, compuesto de fórmula I + clomeprop, compuesto de fórmula I + clopiralid, compuesto de fórmula I + cloransulam, compuesto de fórmula I + cloransulam–metilo, compuesto de fórmula I + CMA, compuesto de fórmula I + 4–CPB, compuesto de fórmula I + CPMF, compuesto de fórmula I + 4–CPP, compuesto de fórmula I + CPPC, compuesto de fórmula I + cresol, compuesto de fórmula I + cumilurón, compuesto de fórmula I + cianamida, compuesto de fórmula I + cianazina, compuesto de fórmula I + cicloato, compuesto de fórmula I + ciclosulfamurón, compuesto de fórmula I + cicloxidim, compuesto de fórmula I + cihalofop, compuesto de fórmula I + cihalofop–butilo, compuesto de fórmula I + 2,4–D, compuesto de fórmula I + 3,4–DA, compuesto de fórmula I + daimurón, compuesto de fórmula I + dalapón, compuesto de fórmula I + dazomet, compuesto de fórmula I + 2,4–DB, compuesto de fórmula I + 3,4–DB, compuesto de fórmula I + 2,4–DEB, compuesto de fórmula I + desmedifam, formula I + desmetrin, compuesto de fórmula I + dicamba, compuesto de fórmula I + diclobenilo, compuesto de fórmula I + orto–diclorobenceno, compuesto de fórmula I + para–diclorobenceno, compuesto de fórmula I + diclorprop, compuesto de fórmula I + diclorprop–P, compuesto de fórmula I + diclofop, compuesto de fórmula I + diclofop–metilo, compuesto de fórmula I + diclosulam, compuesto de fórmula I + difenzoquat, compuesto de fórmula I + metilsulfato de difenzoquat, compuesto de fórmula I + diflufenicán, compuesto de fórmula I + diflufenzopir, compuesto de fórmula I + dimefurón, compuesto de fórmula I + dimepiperato, compuesto de

fórmula I + dimetaclor, compuesto de fórmula I + dimetametrín, compuesto de fórmula I + dimetenamid, compuesto de fórmula I + dimetenamid–P, compuesto de fórmula I + dimetipín, compuesto de fórmula I + ácido ácido dimetilarsínico, compuesto de fórmula I + dinitramina, compuesto de fórmula I + dinoterb, compuesto de fórmula I + difenamid, compuesto de fórmula I + dipropetrin, compuesto de fórmula I + diquat, compuesto de fórmula I + dibromuro de diquat, compuesto de fórmula I + ditiopir, compuesto de fórmula I + diurón, compuesto de fórmula I + DNOC, compuesto de fórmula I + 3,4–DP, compuesto de fórmula I + DSMA, compuesto de fórmula I + EBEP, compuesto de fórmula I + endotal, compuesto de fórmula I + EPTC, compuesto de fórmula I + esprocarb, compuesto de fórmula I + etalfluralín, compuesto de fórmula I + etametsulfurón, compuesto de fórmula I + etametsulfurón–metilo, formula I + etefón, compuesto de fórmula I + etofumesato, compuesto de fórmula I + etoxifén, compuesto de fórmula I + etoxisulfurón, compuesto de fórmula I + etobenzanid, compuesto de fórmula I + fenoxaprop–P, compuesto de fórmula I + fenoxaprop–P–etilo, compuesto de fórmula I + fentrazamida, compuesto de fórmula I + sulfato ferroso, compuesto de fórmula I + flamprop–M, compuesto de fórmula I + flazasulfurón, compuesto de fórmula I + florasulam, compuesto de fórmula I + fluazifop, compuesto de fórmula I + fluazifop–butilo, compuesto de fórmula I + fluazifop–P, compuesto de fórmula I + fluazifop–P–butilo, compuesto de fórmula I + fluazolato, compuesto de fórmula I + flucarbazona, compuesto de fórmula I + flucarbazona–sodio, compuesto de fórmula I + flucetosulfurón, compuesto de fórmula I + flucloralín, compuesto de fórmula I + flufenacet, compuesto de fórmula I + flufenpir, compuesto de fórmula I + flufenpir–etilo, compuesto de fórmula I + flumetralín, compuesto de fórmula I + flumetsulam, compuesto de fórmula I + flumiclorac, compuesto de fórmula I + flumiclorac–pentilo, compuesto de fórmula I + flumioxazin, compuesto de fórmula I + flumipropin, compuesto de fórmula I + fluometurón, compuesto de fórmula I + fluorglicofén,

compuesto de fórmula I + fluorglicofén–etilo, compuesto de fórmula I + fluoxaprop, compuesto de fórmula I + flupoxam, compuesto de fórmula I + flupropacilo, compuesto de fórmula I + flupropanato, compuesto de fórmula I + flupirsulfurón, compuesto de fórmula I + flupirsulfurón–metil–sodio, compuesto de fórmula I + flurenol, compuesto de fórmula I + fluridona, compuesto de fórmula I + flurocloridona, compuesto de fórmula I + fluroxipir, compuesto de fórmula I + flurtamona, compuesto de fórmula I + flutiacet, compuesto de fórmula I + flutiacet–metilo, compuesto de fórmula I + fomesafén, compuesto de fórmula I + foramsulfurón, compuesto de fórmula I + fosamina, compuesto de fórmula I + glufosinato, compuesto de fórmula I + glufosinato–amonio, compuesto de fórmula I + glifosato, compuesto de fórmula I + halosulfurón, compuesto de fórmula I + halosulfurón–metilo, compuesto de fórmula I + haloxifop, compuesto de fórmula I + haloxifop–P, compuesto de fórmula I + HC–252, compuesto de fórmula I + hexazinona, compuesto de fórmula I + imazametabenz, compuesto de fórmula I + imazametabenz–metilo, compuesto de fórmula I + imazamox, compuesto de fórmula I + imazapic, compuesto de fórmula I + imazapir, compuesto de fórmula I + imazaquin, compuesto de fórmula I + imazetapir, compuesto de fórmula I + imazosulfurón, compuesto de fórmula I + indanofan, compuesto de fórmula I + iodometano, compuesto de fórmula I + iodosulfurón, compuesto de fórmula I + iodosulfurón–metil–sodio, compuesto de fórmula I + ioxinilo, compuesto de fórmula I + isoproturón, compuesto de fórmula I + isourón, compuesto de fórmula I + isoxaben, compuesto de fórmula I + isoxaclortol, compuesto de fórmula I + isoxaflutol, compuesto de fórmula I + isoxapirifop, compuesto de fórmula I + carbutilato, compuesto de fórmula I + lactofén, compuesto de fórmula I + lenacilo, compuesto de fórmula I + linurón, compuesto de fórmula I + MAA, compuesto de fórmula I + MAMA, compuesto de fórmula I + MCPA, compuesto de fórmula I + MCPA–tioetilo, compuesto de fórmula I + MCPB, compuesto de fórmula I + mecoprop, compuesto de fórmula I + mecoprop–P, compuesto de fórmula

I + mefenacet, compuesto de fórmula I + mefluidida, compuesto de fórmula I + mesosulfurón, compuesto de fórmula I + mesosulfurón–metilo, compuesto de fórmula I + mesotriona, compuesto de fórmula I + metam, compuesto de fórmula I + metamifop, compuesto de fórmula I + metamitrón, compuesto de fórmula I + metazaclor, compuesto de fórmula I + metabenztiazurón, compuesto de fórmula I + metazol, compuesto de fórmula I + ácido metilarsónico, compuesto de fórmula I + metildimron, compuesto de fórmula I + isotiocianato de metilo, compuesto de fórmula I + metobenzurón, formula I + metobromurón, compuesto de fórmula I + metolaclor, compuesto de fórmula I + S–metolaclor, compuesto de fórmula I + metosulam, compuesto de fórmula I + metoxurón, compuesto de fórmula I + metribuzin, compuesto de fórmula I + metsulfurón, compuesto de fórmula I + metsulfurón–metilo, compuesto de fórmula I + MK–616, compuesto de fórmula I + molinato, compuesto de fórmula I + monolinurón, compuesto de fórmula I + MSMA, compuesto de fórmula I + naproanilida, compuesto de fórmula I + napropamida, compuesto de fórmula I + naptalam, compuesto de fórmula I + NDA–402989, compuesto de fórmula I + neburón, compuesto de fórmula I + nicosulfurón, compuesto de fórmula I + nipiraclofen, compuesto de fórmula I + glifosato de n–metilo, compuesto de fórmula I + ácido nonanoico, compuesto de fórmula I + norflurazón, compuesto de fórmula I + ácido oleico (ácidos grasos), compuesto de fórmula I + orbencarb, compuesto de fórmula I + ortosulfamurón, compuesto de fórmula I + orizalin, compuesto de fórmula I + oxadiargilo, compuesto de fórmula I + oxadiazón, compuesto de fórmula I + oxasulfurón, compuesto de fórmula I + oxaziclomefona, compuesto de fórmula I + oxifluorfen, compuesto de fórmula I + paraquat, compuesto de fórmula I + dicloruro de paraquat, compuesto de fórmula I + pebulato, compuesto de fórmula I + pendimetalin, compuesto de fórmula I + penoxsulam, compuesto de fórmula I + pentaclorofenol, compuesto de fórmula I + pentanoclor, compuesto de fórmula I + pentoxazona, compuesto de fórmula I + petoxamid, compuesto de fórmula I +

aceites de petróleo, compuesto de fórmula I + fenmedifam, compuesto de fórmula I + fenmedifam–etilo, compuesto de fórmula I + picloram, compuesto de fórmula I + picolinafen, compuesto de fórmula I + pinoxaden, compuesto de fórmula I + piperofos, compuesto de fórmula I + arsenita de potasio, compuesto de fórmula I + azida de potasio, compuesto de fórmula I + pretilaclor, compuesto de fórmula I + primisulfurón, compuesto de fórmula I + primisulfurón–metilo, compuesto de fórmula I + prodiamina, compuesto de fórmula I + profluazol, compuesto de fórmula I + profoxidim, compuesto de fórmula I + prohexadiona–calcio, compuesto de fórmula I + prometón, compuesto de fórmula I + prometrin, compuesto de fórmula I + propaclor, compuesto de fórmula I + propanilo, compuesto de fórmula I + propaquizafop, compuesto de fórmula I + propazina, compuesto de fórmula I + profam, compuesto de fórmula I + propisoclor, compuesto de fórmula I + propoxicarbazona, compuesto de fórmula I + propoxicarbazona–sodio, compuesto de fórmula I + propizamida, compuesto de fórmula I + prosulfocarb, compuesto de fórmula I + prosulfurón, compuesto de fórmula I + piraclonilo, compuesto de fórmula I + piraflufen, compuesto de fórmula I + piraflufen–etilo, compuesto de fórmula I + pirasulfotol, compuesto de fórmula I + pirazolinato, compuesto de fórmula I + pirazosulfurón, compuesto de fórmula I + pirazosulfurón–etilo, compuesto de fórmula I + pirazoxifen, compuesto de fórmula I + piribenzoxim, compuesto de fórmula I + piributicarb, compuesto de fórmula I + piridafol, compuesto de fórmula I + piridato, compuesto de fórmula I + piriftalid, compuesto de fórmula I + piriminobac, compuesto de fórmula I + piriminobac–metilo, compuesto de fórmula I + pirimisulfan, compuesto de fórmula I + piritiobac, compuesto de fórmula I + piritiobac–sodio, compuesto de fórmula I + piroxasulfona (KIH–485), compuesto de fórmula I + piroxulam, compuesto de fórmula I + quinclorac, compuesto de fórmula I + quinmerac, compuesto de fórmula I + quinoclamina, compuesto de fórmula I + quizalofop, compuesto de fórmula I + quizalofop–P, compuesto de fórmula I + rimsulfurón, compuesto de

fórmula I + setoxidim, compuesto de fórmula I + sidurón, compuesto de fórmula I + simazina, compuesto de fórmula I + simetrin, compuesto de fórmula I + SMA, compuesto de fórmula I + arsenita de sodio, compuesto de fórmula I + azida de sodio, compuesto de fórmula I + clorato de sodio, compuesto de fórmula I + sulcotriona, compuesto de fórmula I + sulfentrazona, compuesto de fórmula I + sulfometurón, compuesto de fórmula I + sulfometurón–metilo, compuesto de fórmula I + sulfosato, compuesto de fórmula I + sulfosulfurón, compuesto de fórmula I + ácido sulfúrico, compuesto de fórmula I + aceites de alquitrán, compuesto de fórmula I + 2,3,6–TBA, compuesto de fórmula I + TCA, compuesto de fórmula I + TCA–sodio, compuesto de fórmula I + tebutam, compuesto de fórmula I + tebutiurón, compuesto de fórmula I + tefuriltriona, compuesto de fórmula 1 + tembotriona, compuesto de fórmula I + tepraloxidim, compuesto de fórmula I + terbacilo, compuesto de fórmula I + terbumetón, compuesto de fórmula I + terbutilazina, compuesto de fórmula I + terbutrin, compuesto de fórmula I + tenilclor, compuesto de fórmula I + tiazaflurón, compuesto de fórmula I + tiazopir, compuesto de fórmula I + tifensulfurón, compuesto de fórmula I + tiencarbazona, compuesto de fórmula I + tifensulfurón–metilo, compuesto de fórmula I + tiobencarb, compuesto de fórmula I + tiocarbazilo, compuesto de fórmula I + topramezona, compuesto de fórmula I + tralcoxidim, compuesto de fórmula I + tri–alato, compuesto de fórmula I + triasulfurón, compuesto de fórmula I + triaziflam, compuesto de fórmula I + tribenurón, compuesto de fórmula I + tribenurón–metilo, compuesto de fórmula I + tricamba, compuesto de fórmula I + triclopir, compuesto de fórmula I + trietazina, compuesto de fórmula I + trifloxisulfurón, compuesto de fórmula I + trifloxisulfurón–sodio, compuesto de fórmula I + trifluralin, compuesto de fórmula I + triflusulfurón, compuesto de fórmula I + triflusulfurón–metilo, compuesto de fórmula I + trihidroxitriazina, compuesto de fórmula I + trinexapac–etilo, compuesto de fórmula I + tritosulfurón, compuesto de fórmula I + ácido [3–[2–cloro–4–fluor–5–(1–metil–6–trifluormetil–2,4–dioxo–1,2,3,4–

tetrahidropirimidin–3–il)fenoxi]–2–piridiloxi]acético etiléster (CAS RN 353292–31–6), compuesto de fórmula I + 4–hidroxi–3–[[2–[(2–metoxietoxi)metil]–6–(trifluormetil)–3–piridinil]carbonil]–biciclo[3.2.1]oct–3–en–2–ona (CAS RN 352010–68–5) y compuesto de fórmula I + 4–hidroxi–3–[[2–(3–metoxipropil)–6–(difluormetil)–3–piridinil]carbonil]biciclo[3.2.1]oct–3–en–2–ona.

Los pares de mezcla para el compuesto de fórmula I también pueden estar en forma de ésteres o sales, como se menciona, por ejemplo, en *The Pesticide Manual,* 12º edición (BCPC) 2000.

Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención también se pueden usar en combinación con antídotoes. Preferentemente, en estas mezclas, el compuesto de fórmula (I) es uno de los compuestos enumerados en las Tablas 1 a 192 a continuación. Se considera especialmente las siguientes mezclas con antídotoes: compuesto de fórmula I + cloquintocet–mexilo, compuesto de fórmula I + ácido cloquintocético y sus sales, compuesto de fórmula I + fenclorazol–etilo, compuesto de fórmula I + ácido fenclorazol y sus sales, compuesto de fórmula I + mefenpir–dietilo, compuesto de fórmula I + diácido mefenpir, compuesto de fórmula I + isoxadifen–etilo, compuesto de fórmula I + ácido isoxadifen, compuesto de fórmula I + furilazol, compuesto de fórmula I + furilazol isómero R, compuesto de fórmula (I) + N–(2–metoxibenzoil)–4–[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida, compuesto de fórmula I + benoxacor, compuesto de fórmula I + diclormid, compuesto de fórmula I + AD–67, compuesto de fórmula I + oxabetrinilo, compuesto de fórmula I + ciometrinilo, compuesto de fórmula I + ciometrinilo isómero Z, compuesto de fórmula I + fenclorim, compuesto de fórmula I + ciprosulfamida, compuesto de fórmula I + anhídrido naftálico, compuesto de fórmula I + flurazol, compuesto de fórmula I + CL 304.415, compuesto de fórmula I + diciclonón,

compuesto de fórmula I + fluxofenim, compuesto de fórmula I + DKA–24, compuesto de fórmula I + R–29148 y compuesto de fórmula I + PPG–1292. También se puede observar un efecto antídoto para la mezclas compuesto de fórmula I + dimron, compuesto de fórmula I + MCPA, compuesto de fórmula I + mecoprop, y compuesto de fórmula I + mecoprop–P.

Los antídotoes y herbicidas antes mencionados se describen, por ejemplo, en *The Pesticide Manual,* Duodécima edición, British Crop Protection Council, 2000. R–29148 se describe, por ejemplo, en P. B. Goldsbrough *et al.*, *Plant Physiology,* (2002), Vol. 130 págs. 1497–1505 y las referencias allí citadas, PPG–1292 se conoce a partir de WO09211761, y N–(2–metoxibenzoil)–4–[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida se conoce a partir de EP365484.

El índice de aplicación del antídoto respecto del herbicida depende en gran medida del modo de aplicación. En el caso del tratamiento del campo, generalmente se aplica de 0,001 a 5,0 kg de antídoto/ha, preferentemente de 0,001 a 0,5 kg de antídoto/ha, y generalmente de 0,001 a 2 kg de herbicida/ha, pero preferentemente de 0,005 a 1 kg/ha.

Las composiciones herbicidas de acuerdo con la invención son adecuadas para todos los métodos de aplicación que se suelen usar en agricultura, tales como, por ejemplo, aplicación pre–aparición, aplicación post–aparición y recubrimiento de semillas. Dependiendo del uso previsto, se pueden usar antídotoes para tratar el material de semillas de la planta de cultivo (recubriendo la semilla o las plántulas) o se pueden introducir en el suelo antes o después de la siembra, seguido de la aplicación del compuesto de fórmula I (no asegurado), opcionalmente en combinación con un co–herbicida. Sin embargo, también se puede aplicar solo o

junto con el herbicida antes o después de la aparición de las plantas. El tratamiento de las plantas o del material de semillas con el antídoto por lo tanto puede realizarse en principio independientemente del momento de aplicación del herbicida. Por lo general se prefiere el tratamiento de la planta mediante la aplicación simultánea de herbicida y antídoto (por ejemplo, en forma de una mezcla en tanque). El índice de aplicación del antídoto respecto del herbicida depende en gran medida del modo de aplicación. En el caso del tratamiento de un campo, generalmente se aplica de 0,001 a 5,0 kg de antídoto/ha, preferentemente de 0,001 a 0,5 kg de antídoto/ha. En el caso del recubrimiento de semillas, por lo general se aplica de 0,001 a 10 g de antídoto/kg de semilla, preferentemente de 0,05 a 2 g de antídoto/kg de semilla. Cuando el antídoto se aplica en forma líquida por inmersión de las semillas poco antes de sembrarlas, resulta ventajoso usar soluciones de antídoto que contienen el ingrediente activo en una concentración de 1 a 10000 ppm, preferentemente de 100 a 1000 ppm.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención pero no la limitan.

Ejemplos de preparación:

Los especialistas en el arte apreciarán que ciertos compuestos descritos a continuación son β–cetoenoles, y como tales pueden existir como tautómero simple o como mezcla de tautómeros de ceto–enol y dicetona, como se describe, por ejemplo en J. March, *Advanced Organic Chemistry*, tercera edición, John Wiley and Sons. Los compuestos se muestran en la Tabla T1 como un tautómero de enol simple, pero debe entenderse que esta descripción abarca tanto la forma dicetona como cualquier posible enol que pudiera surgir por tautomerismo. Más aún, algunos de los compuestos de la Tabla T1 y la Tabla P1 se ilustran como enantiómeros

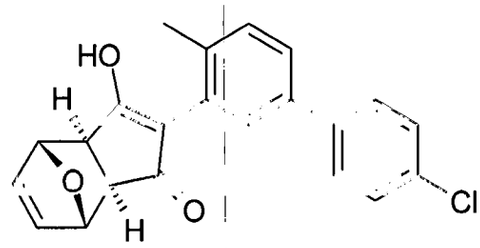
simples con motivos de simplicidad, pero a menos que se especifiquen como enantiómeros simples, estas estructuras deben interpretarse como representaciones de una mezcla de enantiómeros.

Dentro de la sección experimental detallada, se selecciona el tautómero de dicetona con fines de identificación, incluso aunque el tautómero predominante sea la forma enol.

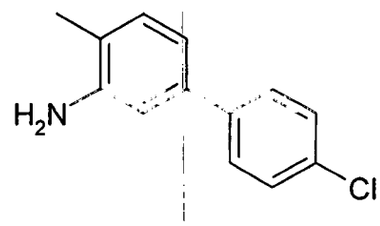
Cuando se observe más de un tautómero u otro isómero en la RMN de protones, los datos mostrados se refieren a la mezcla de isómeros.

Ejemplo 1

Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(4'–cloro–4–metilbifen–3–il)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–8–en–3,5–diona

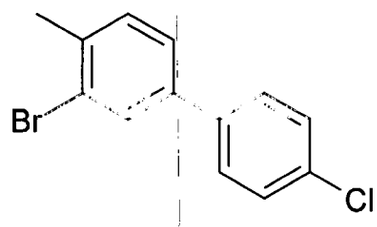


Paso 1: Preparación de 3–amino–4'–cloro–4–metilbifenilo



Se agrega tetrakis(trifenilfosfino)paladio (0) (3,7 g, 3 mmol) y ácido 4–clorofenilborónico (20,2 g, 0,13 mol) a una solución de 5–bromo–2–metilanilina (20 g, 0,1 mol) en 1,2–dimetoxi–etano (200 ml). Después de agitar la mezcla de reacción durante 15 minutos a 20°C, se agrega a la mezcla una solución de carbonato de sodio acuoso al 20% (300 ml), y la mezcla resultante se somete a reflujo durante 24 horas. La mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente, se diluye con agua (600 ml) y se extrae usando acetato de etilo. Los extractos orgánicos combinados se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran y el filtrado se evapora bajo presión reducida. El residuo se purifica adicionalmente por cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con acetato de etilo 7% en hexano para proporcionar 3–amino–4'–cloro–4–metilbifenilo.

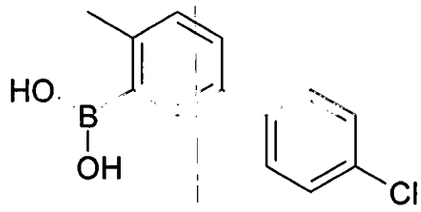
Paso 2: Preparación de 3–bromo–4'–cloro–4–metilbifenilo



Se agrega por goteo ácido bromhídrico (48% en peso en agua, 120 ml) a una suspensión de 5–(4–clorofenil)–2–metilanilina (21 g, 0,09 mol) en agua (80 ml), y la mezcla se agita hasta que el sólido se disuelve. La mezcla se enfría hasta –5°C y se añade por goteo una solución de nitrito de sodio (10,12 g, 0,14 mol) en agua (50 ml), manteniendo la temperatura a 0–5°C. La mezcla de reacción se agita durante 1 hora, luego se agrega a una solución previamente enfriada de bromuro cuproso (17,9 g, 0,12 mol) en ácido bromhídrico (48% en peso en agua, 120 ml) a 0°C. La mezcla de reacción se agita y se deja enfriar hasta temperatura ambiente durante

toda la noche. La mezcla se extrae con acetato de etilo, y los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran, y el filtrado se concentra bajo presión reducida. El residuo se purifica adicionalmente por cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con acetato de etilo 2% en hexano para proporcionar 3–bromo–4'–cloro–4–metilbifenilo.

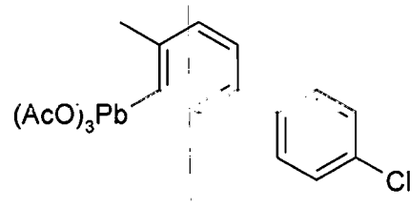
Paso 3: Preparación de ácido 4'–cloro–4–metilbifen–3–ilborónico



Se disuelve 5–(4–clorofenil)–2–metil–1–bromobenceno (5,0 g, 0,02 mol) en tetrahidrofurano (125 ml), y la temperatura se lleva a –78°C. Se agrega por goteo *n*–butil–litio (solución molar 1,33 en hexanos, 17,3 ml) durante 30 minutos, manteniendo la temperatura a aproximadamente –78°C. La mezcla de reacción se agita durante una hora y media a –78°C, luego se añade por goteo trimetilborato (2,58 g, 0,024 mol), y la mezcla de reacción se agita durante tres horas y media, permitiendo que se caliente hasta 0°C. Una solución acuosa de ácido clorhídrico 2N (50 ml) se agrega entonces por goteo, y una vez completada la adición, la mezcla se agita durante 2 horas. La mezcla se concentra bajo presión reducida para eliminar la mayor parte del tetrahidrofurano, luego se diluye con agua (~80 ml) y se extrae con éter dietílico. Los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora bajo presión reducida. El residuo se purifica adicionalmente por cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo

con acetato de etilo 7% en hexano para proporcionar ácido 4'–cloro–4–metilbifen–3–ilborónico.

Paso 4: Preparación de triacetato de 4'–cloro–4–metilbifen–3–ilplomo



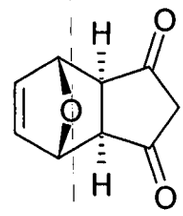
Paso 4a

A una mezcla de tetraacetato de plomo (2,44 g, 5,50 mmol) y diacetato mercúrico (0,16 g, 0,50 mmol), rociada a fondo con nitrógeno, se le agrega cloroformo anhidro (6 ml). Esta mezcla se calienta hasta 40°C y se añade ácido 4'–cloro–4–metilbifen–3–ilborónico (1,23 g, 5,00 mmol) en una porción, y la suspensión se calienta a esta temperatura durante 5 horas. Luego de enfriar hasta temperatura ambiente, la mezcla se concentra hasta lograr un pequeño volumen, luego se tritura con hexanos y se filtra para proporcionar triacetato de 4'–cloro–4–metilbifen–3–ilplomo en bruto.

Paso 4b

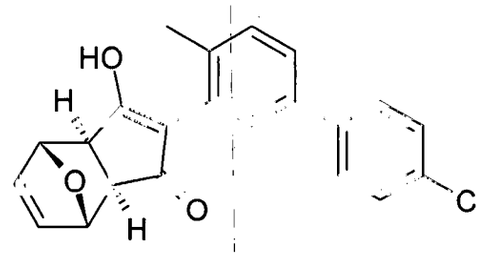
El triacetato de 4'–cloro–4–metilbifen–3–ilplomo en bruto (1,50 g) se disuelve en cloroformo anhidro (20 ml), a lo cual se le agrega carbonato de potasio anhidro en polvo (0,59 g, 4,24 mmol), seguido de una rápida agitación durante 5 minutos. Los sólidos se eliminan por filtración, y la solución orgánica se concentra para obtener triacetato de 4'–cloro–4–metilbifen–3–ilplomo puro.

Paso 5: Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–8–en–3,5–diona



Se agrega furano (13,9 ml, 0,19 mol) a ciclopenten–1,4–diona (18,4 g, 0,19 mol), y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 5 días. La mezcla se diluye con metanol y se recoge (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–8–en–3,5–diona por filtración y se usa sin purificación adicional en el siguiente paso.

Paso 6: Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(4'–cloro–4–metilbifenil–3–il)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–8–en–3,5–diona



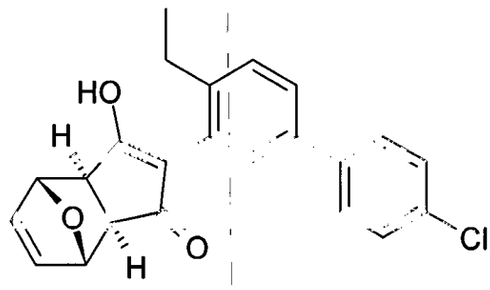
A una mezcla de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–8–en–3,5–diona (374 mg, 2,3 mmol) y fenantrolina (610 mg, 5 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno se le agrega tolueno seco (20 ml) y triacetato de 4'–cloro–4–metilbifen–3–ilplomo (2,0 g, 3,4 mmol). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 3,5 horas, luego se enfría hasta temperatura ambiente, se acidifica hasta pH 1 con ácido clorhídrico acuoso 2N (20 ml), se añade acetato de etilo (20 ml), y la mezcla se filtra para eliminar los sólidos. El filtrado se vierte en un embudo separador y se extrae con acetato de etilo. Los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de

magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora bajo presión reducida. El producto en bruto se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice para proporcionar (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(4'–cloro–4–metilbifenil–3–il)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–8–en–3,5–diona.

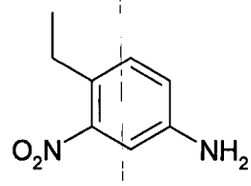
^{1}H RMN ($CDCl_3$) δ_H 7,31 – 7,10 (7H, m), 6,54 – 6,49 (2H, m), 5,17 (1H, s), 5,13 (1H, s), 3,16 (1H, d), 2,77 (1H, d), 2,26 (3H, s).

Ejemplo 2

Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(4'–cloro–4–etilbifen–3–il)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–8–en–3,5–diona



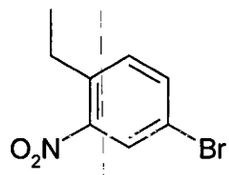
Paso 1: Preparación de 4–etil–3–nitroanilina



Se agrega nitrato de amonio (39,6 g, 0,49 mol) en porciones a una solución helada (en baño de hielo) de 4–etilanilina (20 g, 0,16 mol) en ácido sulfúrico concentrado (100 ml), manteniendo la temperatura entre –10ºC y 0ºC mediante enfriamiento

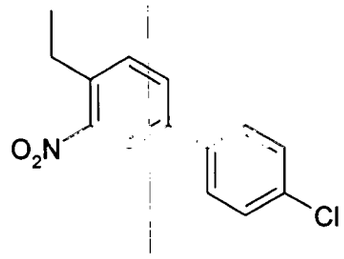
externo. La mezcla de reacción se agita durante dos horas, luego se vierte en hielo triturado, y el precipitado se recoge por filtración. El sólido se toma en agua, la solución se neutraliza mediante la adición de una solución acuosa diluida de hidróxido de sodio y se extrae con acetato de etilo. Los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora bajo presión reducida para proporcionar 4–etil–3–nitroanilina.

Paso 2: Preparación de 4–bromo–1–etil–2–nitrobenceno



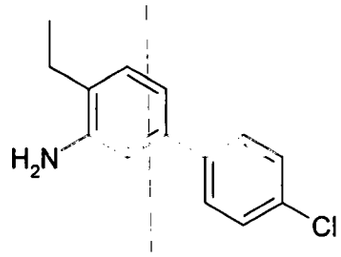
Se agrega por goteo ácido bromhídrico (48% en peso en agua, 240 ml) a una suspensión de 4–etil–3–nitroanilina (20 g, 0,12 mol) en agua (80 ml), y la mezcla se agita hasta que el sólido se disuelve. La mezcla se enfría hasta –5ºC, y se añade por goteo una solución de nitrito de sodio (19,8 g, 0,28 mol) en agua (100 ml), manteniendo la temperatura en 0–5ºC. Una vez completa la adición, se retira el baño de enfriamiento y la mezcla de reacción se agita durante una hora a temperatura ambiente. La mezcla se agrega por goteo a una solución enfriada previamente de bromuro cuproso (22,4 g, 0,16 mol) en ácido bromhídrico (48% en peso en agua) a 0ºC. La mezcla de reacción se agita y se deja calentar hasta temperatura ambiente durante tres horas. La mezcla se extrae con éter dietílico, y los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran, y el filtrado se concentra bajo presión reducida. El residuo se purifica adicionalmente por cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con hexano para proporcionar 4–bromo–1–etil–2–nitrobenceno.

Paso 3: Preparación de 4'–cloro–4–etil–3–nitrobifenilo



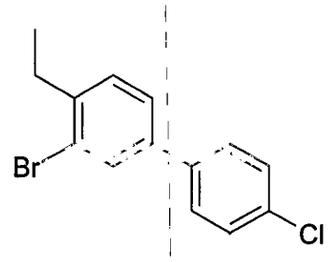
A 4–bromo–1–etil–2–nitrobenceno (20,0 g, 87 mmol) en 1,2–dimetoxietano (150 ml) se le agrega, a temperatura ambiente, ácido 4–clorofenilborónico (14,98 g, 96 mmol) y tetrakis–(trifenilfosfino)paladio(0) (2,0 g, 1,74 mmol), y se hace burbujear gas nitrógeno a través de la mezcla. Después de agitar durante 10 minutos a 20°C, se añade una solución de carbonato de sodio (73,8 g, 0,696 mol) en agua (350 ml), y la mezcla se somete a reflujo durante 16 horas. La mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente, se filtra a través de tierra de diatomeas y se lava con acetato de etilo (200 ml). La mezcla se vierte en un embudo separador y las dos fases se separan. La fase acuosa se extrae con acetato de etilo. Los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora bajo presión reducida para proporcionar 4'–cloro–4–etil–3–nitrobifenilo (23,84 g) en forma de aceite marrón, el cual se usa sin purificación adicional en el siguiente paso.

Paso 4: Preparación de 3–amino–4'–cloro–4–etilbifenilo



Se suspende 4–(4–clorofenil)–1–etil–2–nitrobenceno (22,6 g, 86 mmol) en metanol (250 ml), y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente. Se agrega agua (100 ml), seguida de polvo de zinc (39,0 g, 0,60 mol) y cloruro de amonio (13,8 g, 0,26 mol), y la mezcla se calienta a reflujo durante 1 hora. La mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente, se filtra a través de tierra de diatomeas, y el filtrado se evapora bajo presión reducida para eliminar la mayor parte del metanol. El residuo se divide en acetato de etilo y agua, y la fase acuosa se re–extrae con acetato de etilo. Los extractos orgánicos se combinan, se lavan con agua y salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora bajo presión reducida para proporcionar 3–amino–4'–cloro–4–etilbifenilo (15,0 g) en forma de sólido incoloro. El producto se usa directamente sin purificación adicional en el Paso 5.

Paso 5: Preparación de 3–bromo–4'–cloro–4–etilbifenilo



Paso 5a

Se agrega 3–amino–4'–cloro–4–etilbifenilo (60,0 g, 0,26 mol) en porciones a una mezcla de ácido bromhídrico (48% en peso en agua, 350 ml) y agua (250 ml), y una vez completada la adición, la mezcla se calienta hasta 40°C y se agita durante 20 minutos antes de enfriarla hasta 5°C en un baño de hielo. Se añade por goteo una solución de nitrito de sodio (20,65 g, 0,30 mol) en agua (100 ml) durante 45 minutos, y una vez que la adición se completa, la mezcla se agita a 5°C durante 45 minutos más.

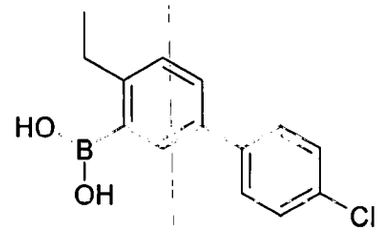
Paso 5b

Mientras tanto, se calienta ácido bromhídrico (48% en peso en agua, 400 ml), se agita a 70°C, y se agrega sulfato de cobre pentahidrato (74,75 g, 0,30 mol) en una porción, y la mezcla se agita a 70°C durante dos minutos para proporcionar una solución de color púrpura oscuro, y luego de añade polvo de cobre (26,44 g, 0,42 mol) en una porción, con lo cual se obtiene una suspensión rosada.

Paso 5c

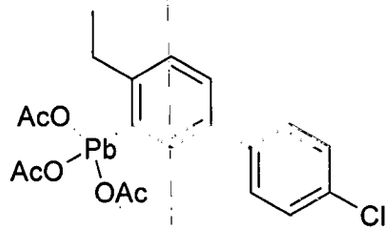
La mezcla que contiene la sal de diazonio (preparada en el paso 5a) se agrega en porciones durante 70 minutos a la mezcla agitada preparada en el Paso 5b a 70°C (entre adiciones, la mezcla que contiene la sal de diazonio se mantiene fría en un baño de hielo). Una vez completada la adición, la mezcla se agita a 70°C durante otros 30 minutos y luego se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se extrae con acetato de etilo. Los extractos orgánicos se combinan, se lavan con agua y salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora bajo presión reducida. La purificación por cromatografía en columna sobre gel de sílice proporciona 3–bromo–4'–cloro–4–etilbifenilo.

Paso 6: Preparación de ácido 4'–cloro–4–etilbifen–3–ilborónico



Se disuelve 3–bromo–4'–cloro–4–etilbifenilo (10 g, 0,03 mol) en tetrahidrofurano (250 ml), y la temperatura se lleva a –78°C. Se agrega por goteo *n*–butil–litio (solución molar 1,33 en hexanos, 34,6 ml) durante 30 minutos, manteniendo la temperatura en aproximadamente –78°C. La mezcla de reacción se agita durante una hora y media, luego se añade trimetilborato (4,9 g, 0,05 mol) por goteo, y la mezcla de reacción se agita durante dos horas. Se agrega por goteo una solución de ácido clorhídrico acuoso 2N (100 ml), y una vez completada la adición, la mezcla se agita durante dos horas. La mezcla se concentra para eliminar la mayor parte del tetrahidrofurano, luego se diluye con agua y se extrae con éter dietílico. Los extractos orgánicos se lavan con agua y salmuera, se combinan, se secan sobre sulfato de sodio anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora bajo presión reducida. El residuo se purifica adicionalmente por cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con acetato de etilo 7% en hexano para proporcionar ácido 4'–cloro–4–etilbifen–3–ilborónico.

Paso 7: Preparación de triacetato de 4'–cloro–4–etilbifen–3–ilplomo



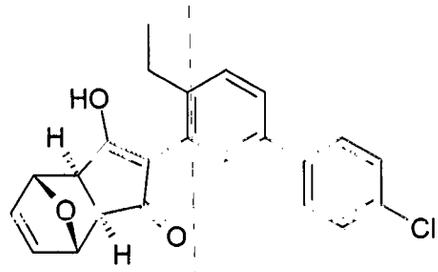
Paso 7a

A una mezcla de tetraacetato de plomo (2,15 g, 4,85 mmol) y diacetato mercúrico (0,15 g, 0,47 mmol), rociada a fondo con nitrógeno, se le agrega cloroformo anhidro (6 ml). Esta mezcla se calienta hasta 40°C, y se añade ácido 4'–cloro–4–etilbifen–3–ilborónico (1,17 g, 4,50 mmol) en una porción, y la suspensión se calienta a esta temperatura durante 5 horas. La mezcla luego se enfría hasta temperatura ambiente, se concentra hasta un pequeño volumen, se tritura con hexanos y se filtra para proporcionar triacetato de 4'–cloro–4–etilbifen–3–ilplomo en bruto.

Paso 7b

Se disuelve triacetato de 4'–cloro–4–etilbifen–3–ilplomo en bruto (1,50 g) en cloroformo anhidro (20 ml), al cual se le agrega carbonato de potasio anhidro en polvo (0,58 g, 4,16 mmol), seguido de una rápida agitación durante 5 minutos. Los sólidos se eliminan por filtración, y la solución orgánica se concentra para proporcionar triacetato de 4'–cloro–4–etilbifen–3–ilplomo puro.

Paso 8: Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(4'–cloro–4–etilbifen–3–il)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–8–en–3,5–diona

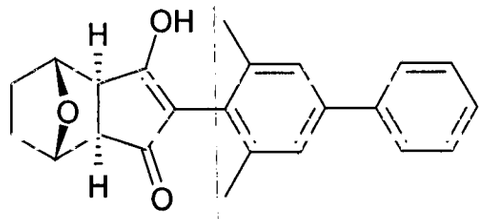


A una mezcla de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–8–en–3,5–diona (1,7 g, 0,01 mol), 4–dimetilaminopiridina (5,0 g, 0,04 mol) y triacetato de 4'–cloro–4–etilbifen–3–ilplomo (9,2 g, 0,015 mol) bajo atmósfera de nitrógeno se agrega cloroformo seco (50 ml). La mezcla de reacción se calienta a 40°C durante 5 horas, luego se enfría hasta temperatura ambiente. La mezcla se diluye con acetato de etilo (50 ml), se acidifica con ácido clorhídrico acuoso 2N (50 ml), y la mezcla se filtra para eliminar los sólidos. El filtrado se vierte en un embudo separador y se extrae con acetato de etilo. Los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora bajo presión reducida. El producto en bruto se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice para proporcionar (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(4'–cloro–4–etilbifen–3–il)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–8–en–3,5–diona.

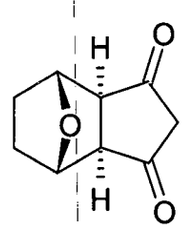
^{1}H RMN ($CDCl_3$) δ_H 7,52 – 7,47 (3H, m), 7,40 – 7,37 (3H, m), 7,25 (1H, m), 6,51 (2H, s), 5,10 (2H, br, s), 2,81 (2H, br, s), 2,53 (2H, q), 1,15 – 1,12 (3H, m).

Ejemplo 3

Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(3,5–dimetilbifen–4–il)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona

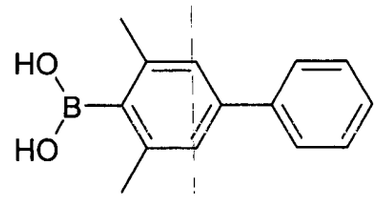


Paso 1: Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona



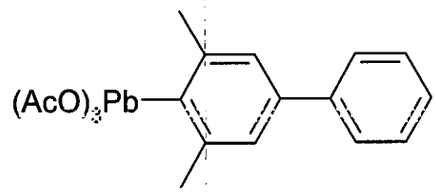
(*1RS,2SR,6RS,7SR*)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–8–en–3,5–diona (2,1 g, 12,8 mmol), preparada en el Ejemplo 1, Paso 5, se disuelve en metanol tibio (180 ml), y la mezcla se deja enfriar hasta temperatura ambiente. La mezcla luego se hidrogena en presencia de paladio sobre carbono 5% (aproximadamente 50 mg) a 3,5 bar durante 4 horas. El catalizador se elimina por filtración mediante tierra de diatomeas, y el filtrado se concentra bajo presión reducida para proporcionar (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona.

Paso 2*:* Preparación de ácido 3,5–dimetilbifen–4–ilborónico



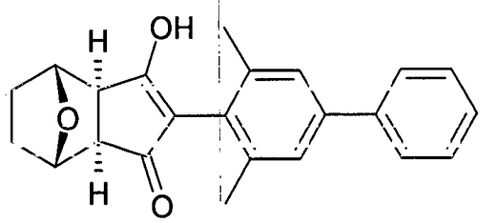
Se agrega *t*–butil–litio (solución 1,7 M en hexano, 36,2 ml, 61,6 mmol) por goteo a una solución de 3,5–dimetilbifenilo (7,27g, 28 mmol) en tetrahidrofurano seco (150 ml) a –78°C bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agita a –78°C durante 30 minutos, luego se añade trimetilborato (9,54 ml, 84 mmol). La mezcla resultante se agita a –78°C durante 30 minutos y luego se deja calentar hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se acidifica con solución acuosa al 10% de ácido clorhídrico y se extrae con éter dietílico. Las capas orgánicas se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora hasta la sequedad para proporcionar un sólido amarillo. El producto en bruto se tritura con isohexano y se filtra para proporcionar ácido 3,5–dimetilbifen–4–ilborónico.

Paso 3: Preparación de triacetato de 3,5–dimetilbifen–4–ilplomo



A una solución de tetraacetato de plomo (4,3 g, 9,7 mmol) en cloroformo seco (15 ml) a 40°C se agrega ácido 3,5–dimetilbifen–4–ilborónico(2,0 g, 8,8 mmol) en una porción bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agita a 40°C durante 4 horas y luego se enfría hasta temperatura ambiente, se filtra y se lava el sólido residual con cloroformo (50 ml). El filtrado se filtra a través de un tapón de carbonato de potasio sobre tierra de diatomeas, y el filtrado se evapora para obtener triacetato de 3,5–dimetilbifen–4–ilplomo. El reactivo se diluye en cloroformo y se usa como solución estándar.

Paso 4: Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(3,5–dimetilbifen–4–il)–10–oxa–triciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona

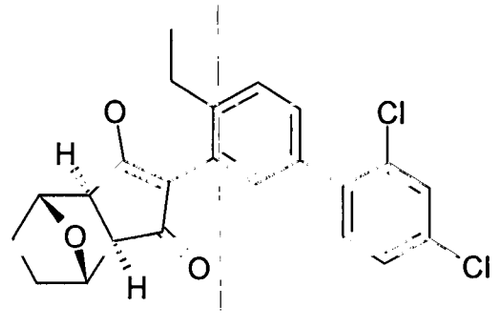


A una mezcla de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona (166 mg, 1 mmol) y 4–dimetilaminopiridina (610 mg, 5 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno se le agrega cloroformo seco (5,6 ml), y la mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que todos los sólidos se disuelven. A esta solución se le añade entonces tolueno seco (2 ml) y triacetato de 3,5–dimetilbifen–4–ilplomo (solución 0,5 M en cloroformo seco, 2,4 ml, 1,2 mmol). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 1 hora, luego se enfría hasta temperatura ambiente, se acidifica hasta pH 1 con ácido clorhídrico acuoso 2N, se filtra y se extrae con diclorometano. Los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se evapora bajo presión reducida. El producto en bruto se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice para proporcionar (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(3,5–dimetilbifen–4–il)–10–oxa–triciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona.

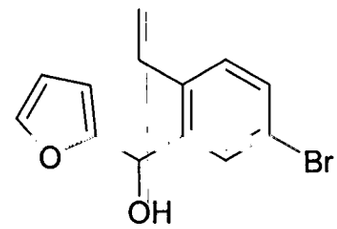
^{1}H RMN (400 MHz, d_4–MeOH) δ_H 7,60 (2H, d), 7,43 (2H, t), 7,39 – 7,31 (3H, m), 4,64 (2H, m), 2,90 (2H, s), 2,19 (6H, s), 1,88 – 1,82 (2H, m), 1,73 – 1,67 (2H, m).

Ejemplo 4

Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(2',4'–dicloro–4–etilbifen–3–il)–10–oxa–triciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona



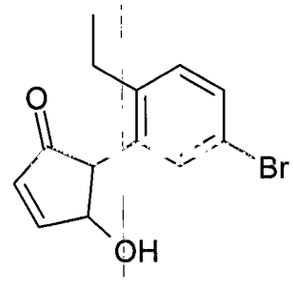
Paso 1: Preparación de (5–bromo–2–etilfenil)furan–2–ilmetanol



Se disuelve 4–bromo–2–iodoetil benceno (50,0 g, 0,161 mol) en tetrahidrofurano anhidro (250 ml) y se enfría hasta –70°C bajo atmósfera de nitrógeno. Se agrega cloruro de isopropilmagnesio (solución 2 M en tetrahidrofurano, 100 ml, 0,200 mmol) goteo con agitación vigorosa durante 40 minutos, manteniendo la temperatura interna por debajo de –60°C por enfriamiento externo. Cuando se completa la adición, la reacción se agita a –70°C durante 20 minutos, luego se deja calentar hasta temperatura ambiente durante 1 hora y 20 minutos. La mezcla de reacción se enfría luego hasta –70°C y se añade una solución de 2–furaldehído (16 ml, 18,6 g, 190 mmol) en tetrahidrofurano (50 ml) por goteo durante 40 minutos. Una vez completada la adición, la reacción se deja calentar hasta alcanzar temperatura ambiente y se agita a temperatura ambiente durante 3 horas. Se agrega una solución acuosa saturada de cloruro de amonio (~500 ml), y la mezcla se extrae en acetato de etilo. Las soluciones orgánicas se combinan, se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentran bajo presión reducida. El

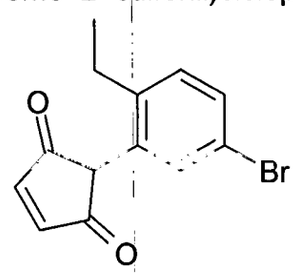
residuo se purifica adicionalmente por cromatografía en columna sobre gel de sílice para proporcionar (5–bromo–2–etilfenil)furan–2–ilmetanol.

Paso 2: Preparación de 5–(5–bromo–2–etilfenil)–4–hidroxiciclopent–2–enona



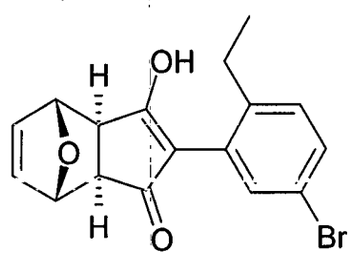
Una solución de (5–bromo–2–etilfenil)furan–2–ilmetanol (40,73 g, 0,145 mol) en acetona (1150 ml) y agua (170 ml) se calienta hasta 55°C y se agregan 30 gotas de ácido polifosfórico. La mezcla se agita a 55°C durante 44 horas y luego se enfría hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se concentra bajo presión reducida para eliminar la mayor parte de la acetona, después de añade acetato de etilo (500 ml), y la mezcla de reacción se particiona. La fase acuosa se extrae en acetato de etilo, y las soluciones orgánicas se combinan, se lavan con solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio y salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se concentra bajo presión reducida. El residuo se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice para proporcionar 5–(5–bromo–2–etilfenil)–4–hidroxiciclopent–2–enona.

Paso 3: Preparación de 2–(5–bromo–2–etilfenil)ciclopent–4–en–1,3–diona



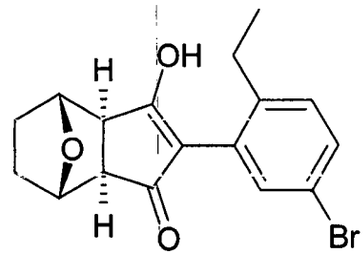
Se agrega reactivo de Jones (75 ml de solución 1,67 M, 125 mmol) por goteo durante 30 minutos a una solución enfriada (baño de hielo) de 5–(5–bromo–4–etilfenil)–4–hidroxiciclopent–2–enona (33 g, 117 mmol) en acetona (400 ml). La mezcla se agita durante 20 minutos, luego se retira el baño de enfriamiento, y la mezcla se agita durante 1 hora a temperatura ambiente. Se añade isopropanol (150 ml) a la suspensión amarilla, y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla se diluye con acetato de etilo y se lava con salmuera, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra, y el filtrado se evapora bajo presión reducida para proporcionar 2–(5–bromo–2–etilfenil)ciclopent–4–en–1,3–diona.

Paso 4: Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(5–bromo–2–etilfenil)–10–oxatriciclo–[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–8–en–3,5–diona



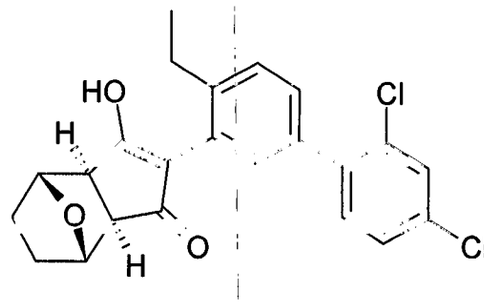
Se agrega furano (4,0 ml, 55,0 mmol) y ioduro de magnesio (1,00 g, 3,6 mmol) a una solución de 2–(5–bromo–2–etilfenil)ciclopent–4–en–1,3–diona (5,0 g, 17,9 mmol) en diclorometano (20 ml), y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3 días. Se añade otra cantidad de furano (1,3 ml, 17,8 mmol) y se sigue agitando durante 18 horas, luego se agrega otra cantidad de furano (1,3 ml, 17,8 mmol) y la mezcla se agita durante 48 horas, y luego se deja reposar a temperatura ambiente durante 5 días. La mezcla de reacción se disuelve en metanol y se concentra bajo presión reducida. El residuo se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice para proporcionar (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(5–bromo–2–etilfenil)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–8–en–3,5–diona.

Paso 5: Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(5–bromo–2–etilfenil)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona



Una solución de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(5–bromo–2–etilfenil)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]–dec–8–en–3,5–diona (3,00 g , 8,6 mmol) en metanol (250 ml) se hidrogena a 3,5 bar sobre paladio sobre carbono 5% durante 2 horas a temperatura ambiente. El catalizador se elimina por filtración a través de tierra de diatomeas y el solvente se evapora bajo presión reducida para proporcionar (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(5–bromo–2–etilfenil)–10–oxatriciclo–[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona.

Paso 6: Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(2',4'–dicloro–4–etilbifen–3–il)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona



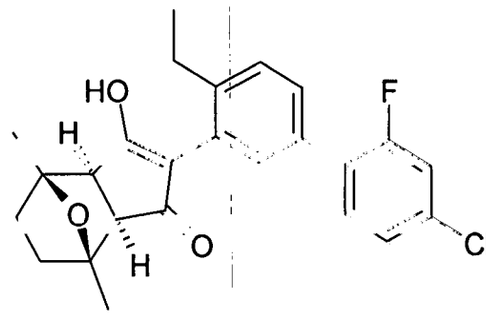
Una mezcla de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(5–bromo–2–etilfenil)–10–oxatriciclo–[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–8–en–3,5–diona (104 mg, 0,3 mmol), ácido 2,4–diclorofenilborónico (114 mg, 0,6 mmol) y fluoruro de cesio (449 mg, 3,0 mmol) en 1,2–dimetoxietano desgasificado (1,5 ml) se agita bajo nitrógeno a temperatura ambiente durante 40

minutos. Se añade complejo de [1,1'–bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropaladio(II) con diclorometano (39 mg, 0,06 mmol), seguido de otra cantidad de 1,2–dimetoxietano (1 ml), y la mezcla de reacción se calienta hasta 80°C durante 16 horas. La mezcla se enfría hasta temperatura ambiente, luego se diluye con diclorometano y se filtra a través de un pequeño tapón de tierra de diatomeas. El filtrado se concentra bajo presión reducida, y el residuo se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice para proporcionar (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(2',4'–dicloro–4–etilbifen–3–il)–1,7–dimetil–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona.

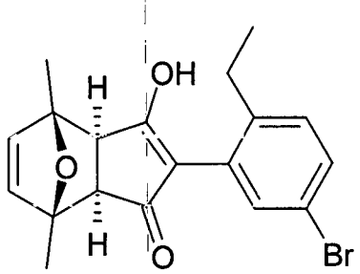
^{1}H RMN (400 MHz, d_4–MeOH) δ_H 7,52 – 7,51 (1H, m), 7,35 – 7,32 (4H, m), 7,03 (1H, s), 4,61 – 4,60 (2H, m), 2,84 (2H, s), 2,52 (2H, q), 1,82 – 1,79 (2H, m), 1,67 – 1,64 (2H, m), 1,12 (3H, t).

Ejemplo 5:

Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(4'–cloro–4–etil–2'–fluorbifen–3–il)–1,7–dimetil–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona

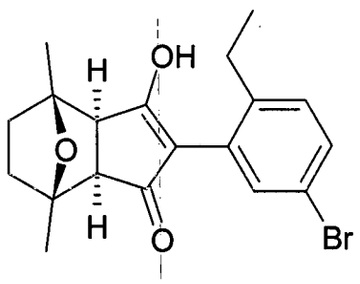


Paso 1: Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(5–bromo–2–etilfenil)–1,7–dimetil–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–8–en–3,5–diona



Se agrega 2,5–dimetilfurano (2,3 ml, 21,6 mmol) y ioduro de magnesio (0,40 g, 1,4 mmol) a una solución de 2–(5–bromo–2–etilfenil)ciclopent–4–en–1,3–diona (2,0 g, 7,2 mmol) en diclorometano (10 ml), y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3 días. La mezcla de reacción se concentra bajo presión reducida, y el residuo se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice para proporcionar (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(5–bromo–2–etilfenil)–1,7–dimetil–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–8–en–3,5–diona.

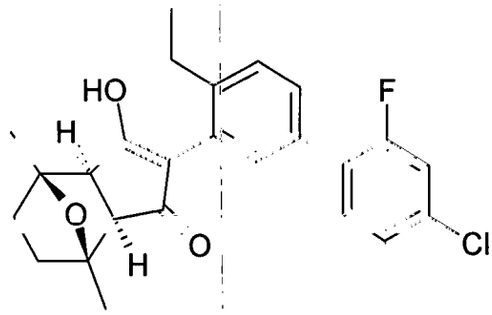
Paso 2: Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(5–bromo–2–etilfenil)–1,7–dimetil–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona



Una solución de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(5–bromo–2–etilfenil)–1,7–dimetil–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–8–en–3,5–diona (1,63 g, 4,3 mmol) en metanol (200 ml) se hidrogena a 3,5 bar sobre paladio sobre carbono 5% durante 1 hora y 30 minutos a temperatura ambiente. El catalizador se elimina por filtración a través de tierra de diatomeas, y el solvente se evapora bajo presión reducida. La trituración con éter

dietílico proporciona (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(5–bromo–2–etilfenil)–1,7–dimetil–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona.

Paso 3: Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(4'–cloro–4–etil–2'–fluorbifen–3–il)–1,7–dimetil–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona

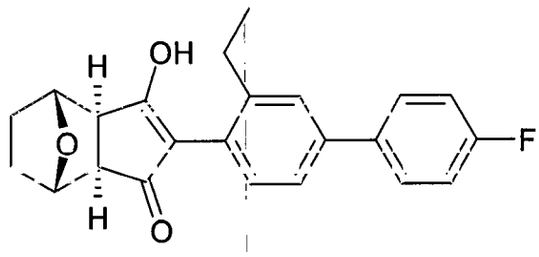


Una mezcla de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(5–bromo–2–etilfenil)–1,7–dimetil–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–8–en–3,5–diona (113 mg, 0,3 mmol), ácido 4–cloro–2–fluorfenilborónico (103 mg, 0,6 mmol) y fluoruro de cesio (449 mg, 3,0 mmol) en 1,2–dimetoxietano desgasificado (1,5 ml) se agita bajo nitrógeno a temperatura ambiente durante 40 minutos. Se agrega complejo de [1,1'–bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropaladio(II) con diclorometano (48 mg, 0,06 mmol), seguido de otra cantidad de 1,2–dimetoxietano (1 ml), y la mezcla de reacción se alienta hasta 80°C durante 18 horas. La mezcla se enfría hasta temperatura ambiente, luego se diluye con diclorometano y se filtra a través de un pequeño tapón de tierra de diatomeas. El filtrado se evapora, y el residuo se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice, para proporcionar (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(4'–cloro–4–etil–2'–fluorbifen–3–il)–1,7–dimetil–10–oxatriciclo–[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona.

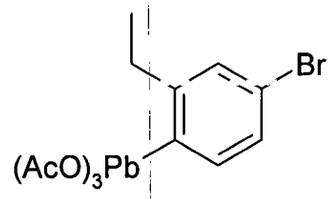
^{1}H RMN (400 MHz, d_4–MeOH) 7,45 – 7,43 (1H, m), 7,38 – 7,31 (2H, m), 7,16 – 7,13 (3H, m), 2,78 (2H, br, s), 2,54 (2H, br, m), 1,75 – 1,70 (4H, m), 1,56 (6H, s), 1,15 (3H, t).

Ejemplo 6

Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(3–etil–4'–fluorbifen–4–il)–10–oxatriciclo–[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona

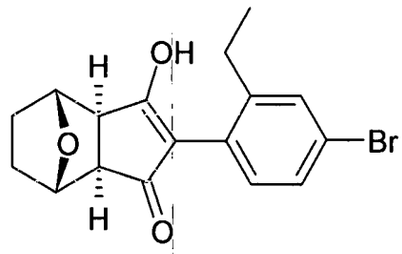


Paso 1: Preparación de triacetato de 4–bromo–2–etilfenilplomo



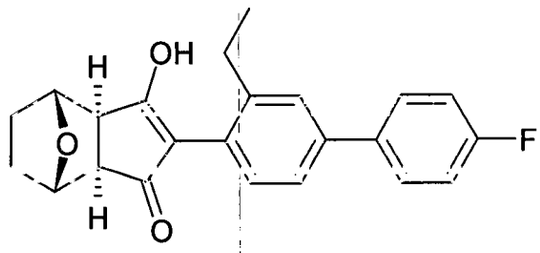
Se agrega cloroformo seco (30 ml) a una mezcla de tetraacetato de plomo (8,52 g, 19,3 mmol) y diacetato mercúrico (0,28 g, 0,875 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno, y la mezcla de reacción se agita y se calienta hasta 40°C. Se añade ácido 4–bromo–2–etilfenilborónico (4,0 g, 17,5 mmol) en una porción, y la mezcla se agita a 40°C durante 4 horas. La mezcla de reacción se enfría hasta 0°C, y se añade carbonato de potasio (2,66 g, 19,3 mmol) en porciones. La mezcla se agita durante 5 minutos, luego se filtra a través de un pequeño tapón de tierra de diatomeas y se lava con cloroformo. El filtrado se concentra bajo presión reducida para proporcionar triacetato de 4–bromo–2–etilfenilplomo.

Paso 2: Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(4–bromo–2–etilfenil)–10–oxatriciclo–[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona



Se agrega 4–dimetilaminopiridina (3,67 g, 30,0 mmol) y tolueno (10 ml) a una solución de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona (1,0 g, 6,0 mmol) en cloroformo (40 ml), y la mezcla de reacción se calienta hasta 80°C. Se añade triacetato de 4–bromo–2–etilfenilplomo (5,13 g, 9,04 mmol) en porciones durante 20 minutos, y una vez completada la adición, la mezcla de reacción se agita a 80°C durante otras 4 horas. La mezcla se enfría hasta temperatura ambiente, se agrega ácido clorhídrico acuoso 2M (40 ml), y la mezcla se agita vigorosamente durante 15 minutos, luego se filtra a través de un pequeño tapón de tierra de diatomeas y se lava con diclorometano (40 ml). La fase orgánica se separa, y la fase acuosa se extrae con diclorometano. Las soluciones orgánicas se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se concentra bajo presión reducida. El residuo se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice para proporcionar (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(4–bromo–2–etilfenil)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]–decan–3,5–diona.

Paso 3: Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(3–etil–4'–fluorbifen–4–il)–10–oxatriciclo–[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona



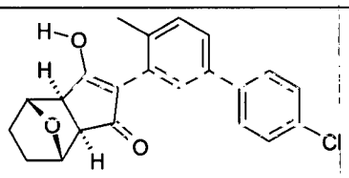
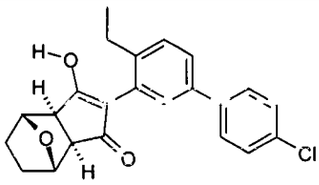
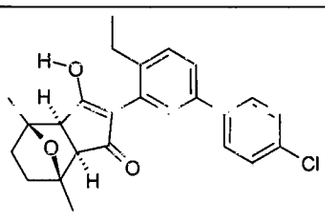
Una mezcla de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(4–bromo–2–etilfenil)–10–oxatriciclo–[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona (200 mg, 0,57 mmol), ácido 4–fluorfenilborónico (112 mg, 0,80 mmol) y fluoruro de cesio (260 mg, 1,71 mmol) se agita en 1,2–dimetoxietano desgasificado (5 ml) a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno durante 40 minutos a temperatura ambiente. Se añade complejo de [1,1'–bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropaladio(II) con diclorometano (74 mg, 0,09 mmol), y la mezcla de reacción se calienta hasta 80°C durante 20 horas. La mezcla se enfría hasta temperatura ambiente, se filtra a través de un tapón de tierra de diatomeas, y se lava con ácido clorhídrico acuoso 2M y diclorometano. La fase orgánica se recoge, y la fase acuosa se extrae con diclorometano. Las soluciones orgánicas se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran, y el filtrado se concentra bajo presión reducida. El residuo es purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice para proporcionar (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(3–etil–4'–fluorbifen–4–il)–10–oxatriciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona.

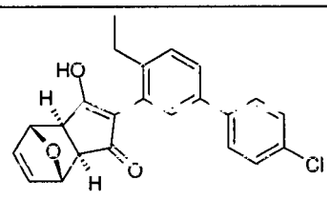
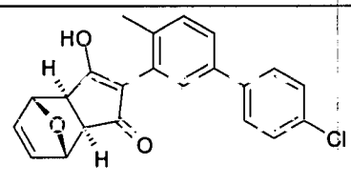
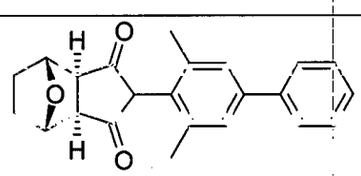
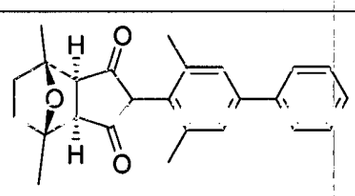
^{1}H RMN (400 MHz, d_4–MeOH) δ_H 7,62 (2H, m), 7,46 (1H, m), 7,39 (1H, dd), 7,15 (2H, m), 7,06 (1H, d), 4,61 (2H, m), 2,85 (2H, s), 2,53 (2H, q), 1,78–1,86 (2H, m) 1,63–1,70 (2H, m), 1,12 (3H, t).

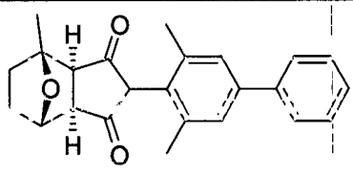
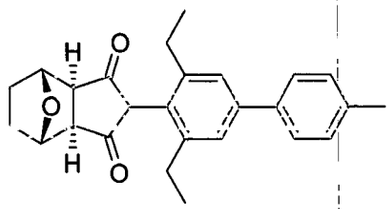
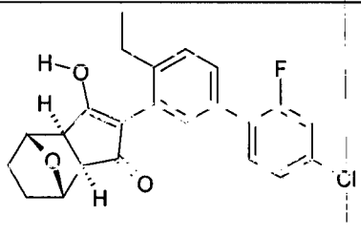
Los compuestos adicionales de la Tabla T1 a continuación se preparan mediante métodos similares usando materiales de partida adecuados.

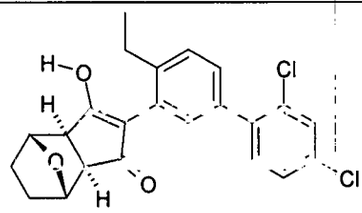
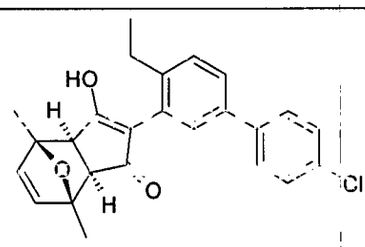
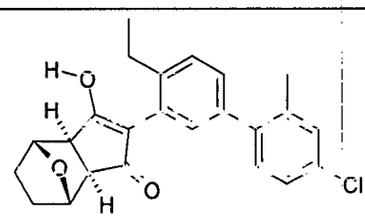
Cuando se observa más de un tautómero o confórmero rotacional en el espectro de RMN de protones, los datos que se muestran más abajo corresponden a la mezcla de isómeros y confórmeros.

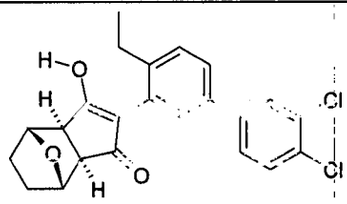
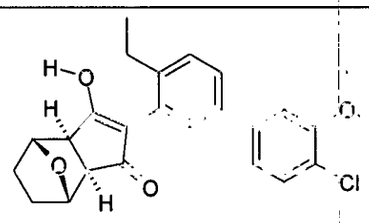
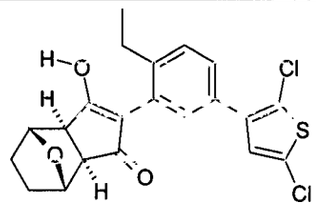
Tabla T1

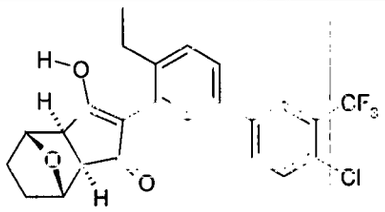
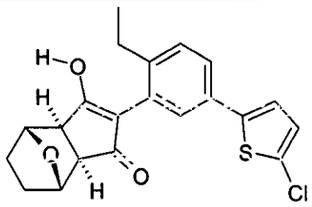
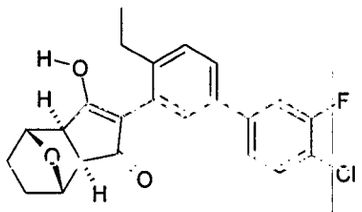
Compuesto número	Estructura	^{1}H RMN ($CDCl_3$ a menos que se indique) u otros datos físicos
T1		δ_H 7,52 – 7,19 (7H, m), 4,62 – 4,58 (2H, m), 2,69– 2,67 (2H, m), 2,12 (3H, s), 1,76 – 1,73 (2H, m), 1,47 – 1,41 (2H, m).
T2		δ_H 7,61 – 7,18 (7H, m), 4,62 (2H, br, s), 2,85 (2H, br, s), 2,52 (2H, q), 1,86 – 1,78 (2H, m), 1,68 – 1,63 (2H, m), 1,11 (3H, t).
T3		δ_H 7,51 – 7,47 (3H, m), 7,40 – 7,37 (3H, m), 7,23 (1H, aparente s), 2,81 (2H, br, s), 2,60 – 2,53 (2H, m), 1,75 – 1,72 (4H, m), 1,58 (6H,

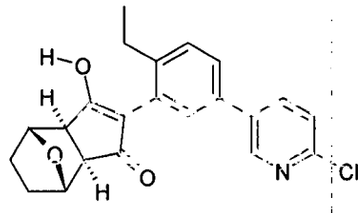
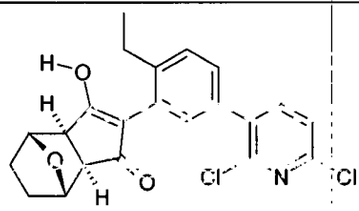
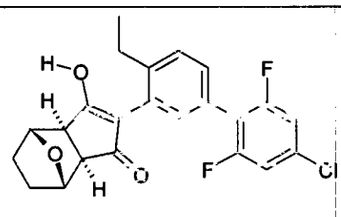
Compuesto número	Estructura	^{1}H RMN ($CDCl_3$ a menos que se indique) u otros datos físicos
		s), 1,16 (3H, t).
T4		δ_H 7,52 – 7,47 (3H, m), 7,40 – 7,37 (3H, m), 7,25 (1H, m), 6,51 (2H, s), 5,10 (2H, br, s), 2,81 (2H, br, s), 2,53 (2H, q), 1,15 – 1,12 (3H, m).
T5		δ_H 7,31 – 7,10 (7H, m), 6,54 – 6,49 (2H, m), 5,17 (1H, s), 5,13 (1H, s), 3,16 (1H, d), 2,77 (1H, d), 2,26 (3H, s).
T6		(d_4–MeOH) δ_H 7,60 (2H, d), 7,43 (2H, t), 7,39 – 7,31 (3H, m), 4,64 (2H, m), 2,90 (2H, s), 2,19 (6H, s), 1,88 – 1,82 (2H, m), 1,73 – 1,67 (2H, m).
T7		δ_H 7,55 (2H, d), 7,43 (2H, t), 7,36 – 7,30 (3H, m), 3,03 (1H, d), 2,69 (1H, d), 2,24 (3H, s), 2,18 (3H, s), 1,80–1,70 (4H, m), 1,57 (d, 6H).

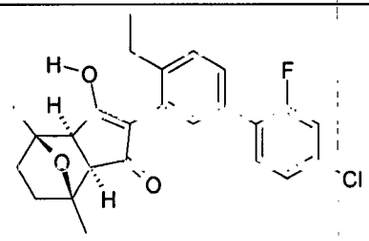
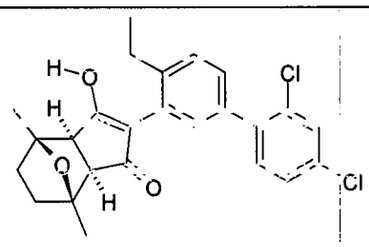
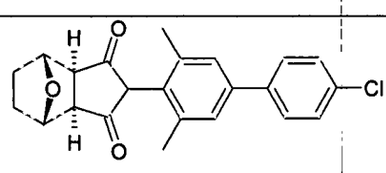
Compuesto número	Estructura	^{1}H RMN ($CDCl_3$ a menos que se indique) u otros datos físicos
T8		δ_H 7,56 (2H, d), 7,43 (2H, t), 7,36–7,31 (3H, m), 4,70 (0,5H, d), 4,66 (0,5H, d), 3,08 (0,5H, d), 2,94 (0,5H, d), 2,83 (0,5H, d), 2,62 (0,5H, d), 2,23 (3H, d), 2,18 (H, s), 2,04 – 1,94 (1H, m), 1,69 – 1,59 (6H, m).
T9		δ_H 7,47 (2H, d), 7,32 (2H, d), 7,24 (2H, d), 6,99 (1H, br s), 4,72(2H,s), 2,96 (1H, br s), 2,73 (1H, br s), 2,47 (4H, br m), 2,39 (3H, s), 1,84 (2H, br s), 1,58 (2H, d), 1,1 (6H, m).
T10		(d_4–MeOH) δ_H 7,48 – 7,41 (2H, m), 7,34 (1H, d), 7,26 – 7,24 (2H, m), 7,15 (1H, s), 4,61 (2H, s), 2,85 (2H, s), 2,51 (2H, q), 1,82 – 1,80 (2H, m), 1,65 (2H, d), 1,11

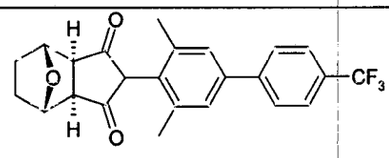
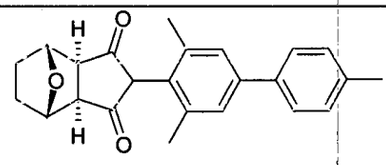
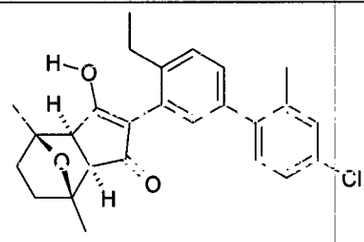
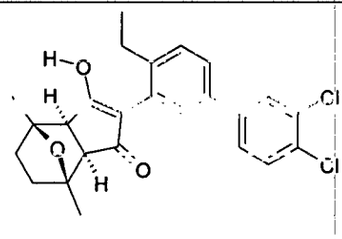
Compuesto número	Estructura	^{1}H RMN ($CDCl_3$ a menos que se indique) u otros datos físicos
		(3H, t).
T11		(d_4–MeOH) δ_H 7,52 – 7,51 (1H, m), 7,35 – 7,32 (4H, m), 7,03 (1H, s), 4,61 – 4,60 (2H, m), 2,84 (2H, s), 2,52 (2H, q), 1,82 – 1,79 (2H, m), 1,67 – 1,64 (2H, m), 1,12 (3H, t).
T12		(d_4–MeOH) δ_H 7,59 – 7,56 (2H, m), 7,51 (1H, dd), 7,42 – 7,39 (2H, m), 7,35 (1H, d), 7,26 (1H, d), 6,36 (2H, s), 2,80 (2H, s), 2,54 (2H, q), 1,63 (6H, s), 1,12 (3H, t).
T13		δ_H 7,28 (1H, s), 7,17 – 7,11 (4H, m), 6,96 (1H, s), 4,63 (2H, s), 2,73 (2H, s), 2,51 – 2,46 (2H, m), 2,22 (3H, s), 1,79 (2H, br, m), 1,55 (2H, d), 1,10 (3H, t).

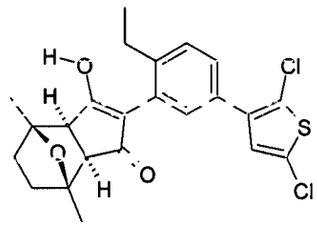
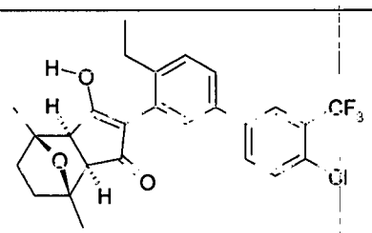
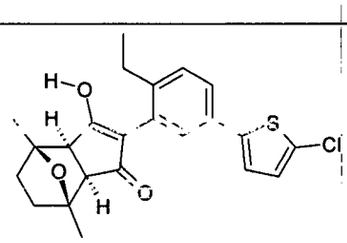
Compuesto número	Estructura	^{1}H RMN ($CDCl_3$ a menos que se indique) u otros datos físicos
T14		δ_H 7,60 (1H, s), 7,38 – 7,36 (3H, br, m), 7,29 – 7,27 (1H, br, m), 7,20 (1H, br, s), 4,65 (2H, s), 2,70 (2H, br, s), 2,50 – 2,40 (2H, br, m), 1,77 (2H, br, s), 1,49 (2H, br, s), 1,09 (3H, br, s).
T15		δ_H 7,41 (1H, d), 7,31 (2H, t), 7,22 (1H, br, s), 7,09 – 7,04 (2H, m), 4,66 (2H, s), 3,91 (3H, s), 2,75 (2H, s), 2,50 – 2,45 (2H, q), 1,82 – 1,80 (2H, m), 1,56 (2H, d), 1,09 (3H, t).
T16		δ_H 7,42 (1H, d), 7,28 (1H, d), 7,15 (1H, s), 6,87 (1H, s), 4,65 (2H, s), 2,71 (2H, s), 2,50 – 2,48 (2H, m), 1,77 (2H, br, s), 1,50 (2H, br, s), 1,13 – 1,08 (3H, br, m).

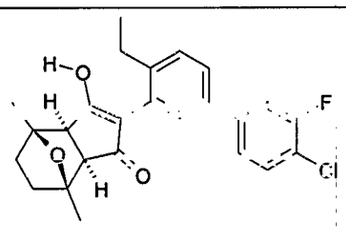
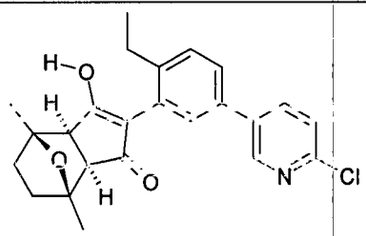
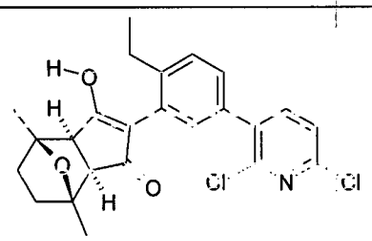
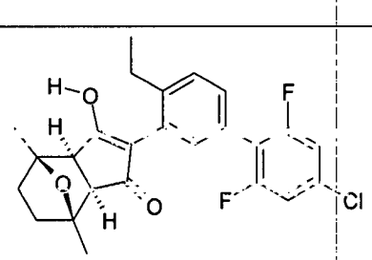
Compuesto número	Estructura	^{1}H RMN ($CDCl_3$ a menos que se indique) u otros datos físicos
T17		δ_H 7,86 (1H, s), 7,65 (1H, s), 7,51 – 7,30 (4H, m), 4,70 (2H, s), 2,77 – 2,55 (4H, m), 1,82 (2H, br, s), 1,55 (2H, br, s), 1,15 (3H, br, aparente s).
T18		δ_H 7,56 – 7,54 (1H, br, m), 7,36 – 7,34 (1H, m), 7,22 – 7,18 (1H, m), 6,98 (1H, s), 6,82 (1H, s), 4,67 (2H, s), 2,73 (2H, s), 2,47 – 2,40 (2H, m), 1,79 (2H, s), 1,52 (2H, s), 1,09 (3H, br, aparente s).
T19		δ_H 7,41 – 7,38 (1H, m), 7,35 (1H, d), 7,30 (2H, d), 7,24 – 7,21 (2H, br, m), 4,66 (2H, s), 2,73 (2H, s), 2,51 – 2,46 (2H, m), 1,80 – 1,78 (2H, m), 1,52 (2H, d), 1,10 (3H, t)δ

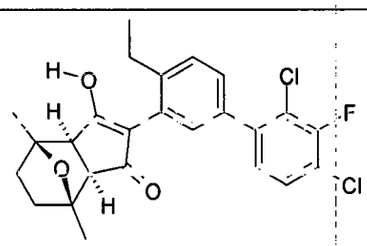
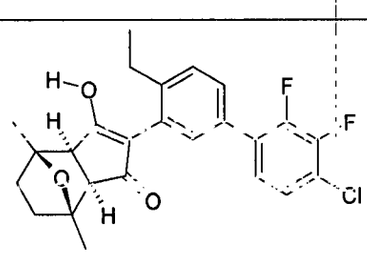
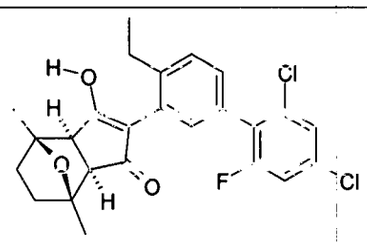
Compuesto número	Estructura	^{1}H RMN ($CDCl_3$ a menos que se indique) u otros datos físicos
T20		δ_H 7,79 – 7,71 (2H, m), 7,22 – 7,20 (2H, m), 7,08 – 7,02 (2H, br, m), 4,75 (2H, s), 2,58 – 2,53 (4H, m), 1,85 – 1,84 (2H, br, m), 1,58 (2H, d), 1,08 (3H, t).
T21		δ_H 7,65 – 7,63 (1H, m), 7,32 – 7,26 (3H, m), 7,06 (1H, s), 4,64 (2H, s), 2,73 (2H, s), 2,50 – 2,48 (2H, m), 1,80 – 1,79 (2H, m), 1,54 – 1,53 (2H, m), 1,12 – 1,07 (3H, m).
T22		δ_H 7,37 – 7,32 (2H, m), 7,13 (1H, br, s), 6,98 (2H, d), 4,69 (2H, s), 2,75 – 2,53 (4H, m), 1,81 (2H, br, s), 1,55 (2H, br, s), 1,14 (3H, t).

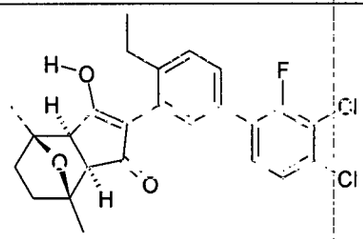
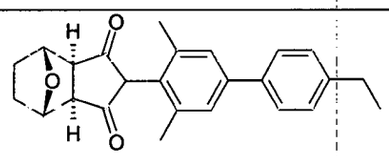
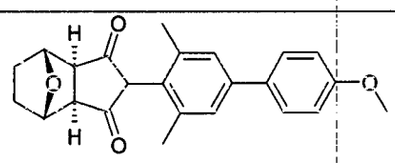
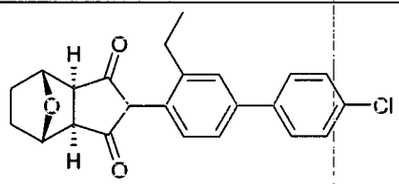
Compuesto número	Estructura	^{1}H RMN ($CDCl_3$ a menos que se indique) u otros datos físicos
T23		(d_4–MeOH) δ_H 7,45 – 7,43 (1H, m), 7,38 – 7,31 (2H, m), 7,16 – 7,13 (3H, m), 2,78 (2H, br, s), 2,54 (2H, br, m), 1,75 – 1,70 (4H, m), 1,56 (6H, s), 1,15 (3H, t).
T24		(d_4–MeOH) δ_H 7,52 (1H), 7,37 – 7,34 (4H, m), 7,05 (1H, s), 2,85 (2H, s), 2,56 – 2,54 (2H, m), 1,85 – 1,81 (2H, m), 1,69 – 1,66 (2H, m), 1,52 (6H, s), 1,14 (3H, t).
T25		(d_4–MeOH) δ_H 7,58 (2H, d), 7,40 (2H, d), 7,28 (2H, s), 4,61 (2H, m), 2,87 (2H, s), 2,15 (6H, s), 1,82 (2H, m), 1,67 (2H, m).

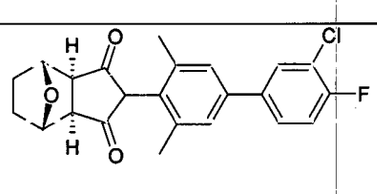
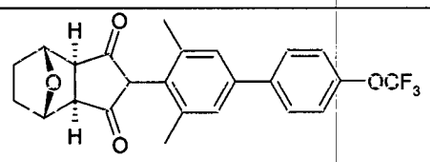
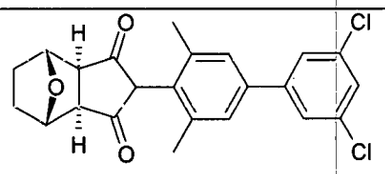
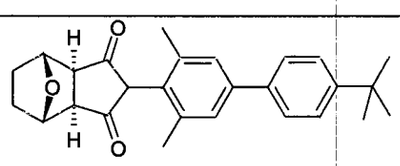
Compuesto número	Estructura	^{1}H RMN ($CDCl_3$ a menos que se indique) u otros datos físicos
T26		(d_6–DMSO) δ_H 7,80 (2H, d), 7,74 (2H, d), 7,31 (2H, s), 4,46 (2H, s), 2,73 (2H, s), 2,04 (6H, d), 1,61 (2H, m), 1,51 (2H, m).
T27		(d_3–acetonitrilo) δ_H 7,55 (2H, d), 7,33 (2H, s), 7,28 (2H, d), 4,60 (2H, d), 2,85 (2H, s), 2,16 (6H, d), 1,80 (2H, m), 1,65 (2H, m).
T28		δ_H 7,29 (1H, d), 7,20 – 7,07 (4H, m), 6,91 (1H, s), 2,73 (2H, br, s), 2,52 (2H, br, m), 2,22 (3H, s), 1,68 (4H, s), 1,53 (6H, s), 1,13 (3H, t).
T29		δ_H 7,59 (1H, s), 7,43 (2H, d), 7,34 (2H, d), 7,17 (1H, s), 2,76 (2H, br, s), 2,52 (2H, br, m), 1,71 (4H, s), 1,54 (6H, s), 1,12 (3H, t).

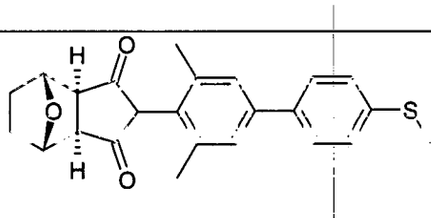
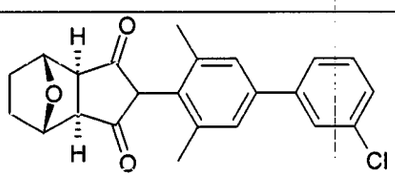
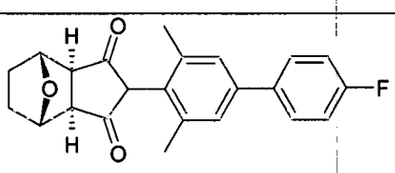
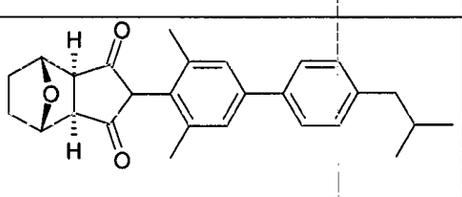
Compuesto número	Estructura	^{1}H RMN ($CDCl_3$ a menos que se indique) u otros datos físicos
T30		δ_H 7,45 (1H, d), 7,35 (1H, d), 7,17 (1H, d), 6,87 (1H, s), 2,78 (2H, br, s), 2,57 – 2,53 (2H, br, m), 1,75 – 1,70 (4H, m), 1,56 (6H, s), 1,14 (3H, t).
T31		δ_H 7,80 (1H, s), 7,59 (1H, d), 7,46 (2H, dd), 7,35 (1H, d), 7,18 (1H, s), 2,76 (2H, br, s), 2,50 (2H, br, aparente s), 1,69 (4H, s), 1,54 (6H, s), 1,12 (3H, t).
T32		δ_H 7,35 (1H, d), 7,22 (1H, d), 7,11 (1H, s), 6,96 (1H, d), 6,82 (1H, d), 2,68 (2H, s), 2,44 (2H, br, aparente s), 1,64 (4H, s), 1,51 (6H, s), 1,07 (3H, t).

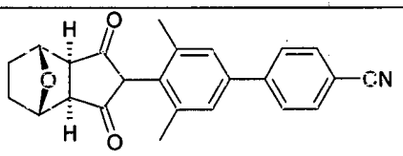
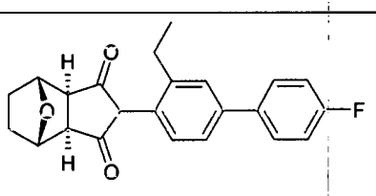
Compuesto número	Estructura	^{1}H RMN ($CDCl_3$ a menos que se indique) u otros datos físicos
T33		δ_H 7,42 – 7,21 (5H, m), 7,14 (1H, s), 2,71 (2H, br, s), 2,49 – 2,47 (2H, br, m), 1,68 (4H, s), 1,52 (6H, s), 1,10 (3H, t).
T34		δ_H 7,67 (1H, d), 7,51 (1H, s), 7,15 (2H, br, s), 6,94 – 6,88 (2H, m), 2,57 (4H, br, m), 1,76 – 1,72 (4H, br, m), 1,63 (6H, br, s), 1,09 (3H, t).
T35		δ_H 7,63 (1H, d), 7,38 (2H, s), 7,29 (1H, d), 7,12 (1H, s), 2,81 (2H, br, s), 2,57 (2H, br, m), 1,76 – 1,71 (4H, m), 1,57 (6H, s), 1,17 (3H, t).
T36		δ_H 7,42 – 7,37 (2H, m), 7,11 (1H, s), 7,01 – 6,99 (2H, m), 2,60 – 2,53 (3H, m), 2,00 (1H, s), 1,76 – 1,71 (4H, m), 1,57 (6H, s), 1,17 (3H,

Compuesto número	Estructura	^{1}H RMN ($CDCl_3$ a menos que se indique) u otros datos físicos
		t).
T37		δ_H 7,40 (1H, d), 7,35 – 7,33 (1H, m), 7,16 – 7,13 (2H, m), 7,10 – 7,06 (1H, m), 2,72 (2H, br, s), 2,50 – 2,49 (2H, br, m), 1,68 (4H, s), 1,53 (6H, s), 1,12 (3H, t).
T38		δ_H 7,32 – 7,27 (2H, br, m), 7,04 – 7,02 (3H, br, m), 2,82 – 2,67 (2H, br, m), 2,51 (2H, s), 1,69 (4H, s), 1,53 (6H, s), 1,13 (3H, t).
T39		δ_H 7,41 (1H, d), 7,31 – 7,29 (2H, m), 7,10 (1H, dd), 7,01 (1H, br, s), 2,79 (2H, br, s), 2,61 – 2,53 (2H, m), 1,76 – 1,71 (4H, m), 1,57 (6H, s), 1,18 (3H, t).

Compuesto número	Estructura	^{1}H RMN ($CDCl_3$ a menos que se indique) u otros datos físicos
T40		(d_6–acetona) δ_H 7,50 – 7,43 (3H, m), 7,36 (1H, d), 7,19 (1H, s), 2,83 (2H, br, s), 2,58 (2H, q), 1,81 – 1,77 (2H, m), 1,63 – 1,60 (2H, m), 1,50 (6H, s), 1,13 (3H, t).
T41		(d_6–DMSO) δ_H 7,55 (2H, d), 7,28 (2H, d), 7,26 (2H, s), 4,52 (2H, s), 2,80 (2H, s), 2,64 (2H, q), 2,07 (6H, d), 1,68 (2H, m), 1,57 (2H, m), 1,21 (3H, t).
T42		(d_6–DMSO) δ_H 7,57 (2H, d), 7,24 (2H, s), 7,01 (2H, d), 4,52 (2H, s), 3,79 (3H, s), 2,80 (2H, s), 2,08 (6H, d), 1,67 (2H, m), 1,57 (2H, m).
T43		(d_4–metanol) δ_H 7,61 (2H, dd), 7,49 (1H, d), 7,39–7,45 (3H, m), 7,08

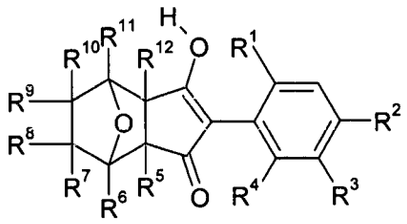
Compuesto número	Estructura	^{1}H RMN ($CDCl_3$ a menos que se indique) u otros datos físicos
		(1H, dd), 4,62 (2H, s), 2,85 (2H, s), 2,54 (2H, q), 1,79–1,86 (2H, m) 1,67 (2H, m), 1,13 (3H, t).
T44		δ_H 7,50 (2H, d), 7,40 (1H, m), 7,10 (2H, d), 4,50 (2H, s), 2,80 (2H, s), 2,10 (6H, d), 1,70 (2H, m), 1,40 (2H, d).
T45		δ_H 7,50 (2H, d), 7,20 (4H, m), 4,40 (2H, m), 2,80 (2H, m), 2,00 (6H, d), 1,60 (2H, m), 1,50 (2H, d).
T46		δ_H 7,50 (1H, d), 7,40 (1H, s), 7,35 (1H, d), 7,10 (2H, d), 4,50 (2H, s), 2,80 (2H, s), 2,10 (6H, s), 1,70 (2H, m), 1,40 (2H, d).
T47		δ_H 7,50 (2H, d), 7,40 (2H, s), 7,20 (2H, s), 4,50 (2H, s), 2,80 (2H,

Compuesto número	Estructura	^{1}H RMN ($CDCl_3$ a menos que se indique) u otros datos físicos
		m), 2,00 (6H, d), 1,65 (2H, m), 1,50 (2H, d), 1,20 (9H, s).
T48		δ_H 7,60 (2H, d), 7,30 (2H, d), 7,20 (2H, s), 4,50 (2H, s), 2,80 (2H, m), 2,50 (3H, s), 2,00 (6H, d), 1,65 (2H, m), 1,50 (2H, d).
T49		δ_H 7,60 (1H, s), 7,50 (1H, d), 7,40 (1H, m), 7,35 (1H, m), 7,30 (2H, s), 4,50 (2H, m), 2,70 (2H, m), 2,00 (6H, d), 1,60 (2H, m), 1,50 (2H, d).
T50		δ_H 7,60 (2H, m), 7,20 (4H, m), 4,40 (2H, m), 2,80 (2H, m), 2,00 (6H, d), 1,60 (2H, m), 1,50 (2H, d).
T51		δ_H 7,50 (2H, m), 7,20 (2H, s), 7,15 (2H, d), 4,40 (2H, m), 3,70 (2H,

Compuesto número	Estructura	^{1}H RMN ($CDCl_3$ a menos que se indique) u otros datos físicos
		m), 2,40 (2H, m), 2,00 (6H, d), 1,80 (1H, m), 1,60 (2H, m), 1,50 (2H, d), 1,08 (6H, d).
T52		δ_H 7,70 (2H, m), 7,30 (4H, m), 4,40 (2H, m), 2,80 (2H, m), 2,00 (6H, d), 1,60 (2H, m), 1,50 (2H, d).
T53		(d_4–metanol) δ_H 7,62 (2H, m), 7,46 (1H, m), 7,39 (1H, dd), 7,15 (2H, m), 7,06 (1H, d), 4,61 (2H, m), 2,85 (2H, s), 2,53 (2H, q), 1,78–1,86 (2H, m) 1,63–1,70 (2H, m), 1,12 (3H, t).

Los compuestos de las siguientes Tablas 1 a 192 se pueden obtener de manera análoga.

La Tabla 1 abarca 252 compuestos del tipo T–1



T-1

donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

Compuesto número	R^2	R^3
1.001	fenilo	H
1.002	2–fluorfenilo	H
1.003	3–fluorfenilo	H
1.004	4–fluorfenilo	H
1.005	2–clorofenilo	H
1.006	3–clorofenilo	H
1.007	4–clorofenilo	H
1.008	2–bromofenilo	H
1.009	3–bromofenilo	H
1.010	4–bromofenilo	H
1.011	2–metilfenilo	H
1.012	3–metilfenilo	H
1.013	4–metilfenilo	H
1.014	4–etilfenilo	H
1.015	4–isopropilfenilo	H
1.016	4–isobutilfenilo	H
1.017	4–*ter*–butilfenilo	H
1.018	2–cianofenilo	H

Compuesto número	R^2	R^3
1.019	3–cianofenilo	H
1.020	4–cianofenilo	H
1.021	2–metoxifenilo	H
1.022	3–metoxifenil	H
1.023	4–metoxifenilo	H
1.024	2–trifluormetilfenilo	H
1.025	3–trifluormetilfenilo	H
1.026	4–trifluormetilfenilo	H
1.027	4–trifluormetoxifenilo	H
1.028	4–difluormetoxifenilo	H
1.029	4–metiltiofenilo	H
1.030	4–metilsulfinilfenilo	H
1.031	4–metilsulfonilfenilo	H
1.032	4–trifluormetiltiofenilo	H
1.033	4–trifluormetilsulfinilfenilo	H
1.034	4–trifluormetilsulfonilfenilo	H
1.035	2,3–difluorfenilo	H
1.036	2,4–difluorfenilo	H
1.037	2,5–difluorfenilo	H
1.038	2,6–difluorfenilo	H
1.039	3,4–difluorfenilo	H
1.040	3,5–difluorfenilo	H
1.041	2,3–diclorofenilo	H
1.042	2,4–diclorofenilo	H

Compuesto número	R^2	R^3
1.043	2,5–diclorofenilo	H
1.044	2,6–diclorofenilo	H
1.045	3,4–diclorofenilo	H
1.046	3,5–diclorofenilo	H
1.047	2,3,4–triclorofenil	H
1.048	2,3,5–triclorofenilo	H
1.049	2,3,6–triclorofenilo	H
1.050	2,4,5–triclorofenilo	H
1.051	2,4,6–triclorofenilo	H
1.052	3,4,5–triclorofenilo	H
1.053	2–cloro–3–fluorfenilo	H
1.054	2–cloro–4–fluorfenilo	H
1.055	2–cloro–4–fluorfenilo	H
1.056	2–cloro–4–fluorfenilo	H
1.057	3–cloro–2–fluorfenilo	H
1.058	3–cloro–4–fluorfenilo	H
1.059	3–cloro–5–fluorfenilo	H
1.060	4–cloro–2–fluorfenilo	H
1.061	4–cloro–3–fluorfenilo	H
1.062	5–cloro–2–fluorfenilo	H
1.063	4–cloro–2–metilfenilo	H
1.064	4–cloro–3–metilfenilo	H
1.065	4–cloro–2–trifluormetilfenilo	H
1.066	4–cloro–3–trifluormetilfenilo	H

Compuesto número	R^2	R^3
1.067	4–cloro–2–cianofenilo	H
1.068	4–cloro–3–cianofenilo	H
1.069	4–cloro–2–metoxifenilo	H
1.070	4–cloro–3–metoxifenilo	H
1.071	4–fluor–2–metilfenilo	H
1.072	4–fluor–3–metilfenilo	H
1.073	4–fluor–2–trifluormetilfenilo	H
1.074	4–fluor–3–trifluormetilfenilo	H
1.075	2–fluor–4–trifluormetilfenilo	H
1.076	3–fluor–4–trifluormetilfenilo	H
1.077	2,3,4–trifluorfenilo	H
1.078	2,3,5–trifluorfenilo	H
1.079	2,3,6–trifluorfenilo	H
1.080	2,4,5–trifluorfenilo	H
1.081	2,4,6–trifluorfenilo	H
1.082	3,4,5–trifluorfenilo	H
1.083	3,4–dicloro–2–fluorfenilo	H
1.084	3,4–dicloro–5–fluorfenilo	H
1.085	4,5–dicloro–2–fluorfenilo	H
1.086	2–cloro–3,4–difluorfenilo	H
1.087	2–cloro–4,5–difluorfenilo	H
1.088	2–cloro–4,6–difluorfenilo	H
1.089	3–cloro–4,5–difluorfenilo	H
1.090	3,4–metilendioxifenilo	H

Compuesto número	R^2	R^3
1.091	benzo[1,3]diox–5–ilo	H
1.092	2,3–dihidrobenzo[1,4]dioxin–6–ilo	H
1.093	2–naftilo	H
1.094	2–piridilo	H
1.095	3–piridilo	H
1.096	4–piridilo	H
1.097	3–cloropiridin–2–ilo	H
1.098	4–cloropiridin–2–ilo	H
1.099	5–cloropiridin–2–ilo	H
1.100	6–cloropiridin–2–ilo	H
1.101	2–cloropiridin–3–ilo	H
1.102	4–cloropiridin–3–ilo	H
1.103	2–cloropiridin–4–ilo	H
1.104	3–cloropiridin–4–ilo	H
1.105	2–cloropiridin–5–ilo	H
1.106	3–cloropiridin–5–ilo	H
1.107	3–metilpiridin–2–ilo	H
1.108	4–metilpiridin–2–ilo	H
1.109	5–metilpiridin–2–ilo	H
1.110	6–metilpiridin–2–ilo	H
1.111	2–metilpiridin–3–ilo	H
1.112	4–metilpiridin–3–ilo	H
1.113	2–metilpiridin–4–ilo	H

Compuesto número	R^2	R^3
1.114	3–metilpiridin–4–ilo	H
1.115	2–metilpiridin–5–ilo	H
1.116	3–metilpiridinil–5–ilo	H
1.117	2–trifluormetilpiridin–5–ilo	H
1.118	3–trifluormetilpiridin–5–ilo	H
1.119	2,6–dicloropiridin–3–ilo	H
1.120	2–cloro–4–metilpiridin–5–ilo	H
1.121	6–cloro–2–metilpiridin–3–ilo	H
1.122	5–clorotiofen–2–ilo	H
1.123	2–clorotiofen–3–ilo	H
1.124	2,5–diclorotiofen–3–ilo	H
1.125	1–metilpirazol–4–ilo	H
1.126	4–cloropirazol–1–ilo	H
1.127	H	fenilo
1.128	H	2–fluorfenilo
1.129	H	3–fluorfenilo
1.130	H	4–fluorfenilo
1.131	H	2–clorofenilo
1.132	H	3–clorofenilo
1.133	H	4–clorofenilo
1.134	H	2–bromofenilo
1.135	H	3–bromofenilo
1.136	H	4–bromofenilo
1.137	H	2–metilfenilo

Compuesto número	R^2	R^3
1.138	H	3–metilfenilo
1.139	H	4–metilfenilo
1.140	H	4–etilfenilo
1.141	H	4–isopropilfenilo
1.142	H	4–isobutilfenilo
1.143	H	4–*ter*–butilfenilo
1.144	H	2–cianofenilo
1.145	H	3–cianofenilo
1.146	H	4–cianofenilo
1.147	H	2–metoxifenilo
1.148	H	3–metoxifenilo
1.149	H	4–metoxifenilo
1.150	H	2–trifluormetilfenilo
1.151	H	3–trifluormetilfenilo
1.152	H	4–trifluormetilfenilo
1.153	H	4–trifluormetoxifenilo
1.154	H	4–difluormetoxifenilo
1.155	H	4–metiltiofenilo
1.156	H	4–metilsulfinilfenilo
1.157	H	4–metilsulfonilfenilo
1.158	H	4–trifluormetiltiofenilo
1.159	H	4–trifluormetilsulfinilfenilo
1.160	H	4–trifluormetilsulfonilfenilo
1.161	H	2,3–difluorfenilo

Compuesto número	R^2	R^3
1.162	H	2,4–difluorfenilo
1.163	H	2,5–difluorfenilo
1.164	H	2,6–difluorfenilo
1.165	H	3,4–difluorfenilo
1.166	H	3,5–difluorfenilo
1.167	H	2,3–diclorofenilo
1.168	H	2,4–diclorofenilo
1.169	H	2,5–diclorofenilo
1.170	H	2,6–diclorofenilo
1.171	H	3,4–diclorofenilo
1.172	H	3,5–diclorofenilo
1.173	H	2,3,4–triclorofenilo
1.174	H	2,3,5–triclorofenilo
1.175	H	2,3,6–triclorofenilo
1.176	H	2,4,5–triclorofenilo
1.177	H	2,4,6–triclorofenilo
1.178	H	3,4,5–triclorofenilo
1.179	H	2–cloro–3–fluorfenilo
1.180	H	2–cloro–4–fluorfenilo
1.181	H	2–cloro–4–fluorfenilo
1.182	H	2–cloro–4–fluorfenilo
1.183	H	3–cloro–2–fluorfenilo
1.184	H	3–cloro–4–fluorfenilo
1.185	H	3–cloro–5–fluorfenilo

Compuesto número	R^2	R^3
1.186	H	4–cloro–2–fluorfenilo
1.187	H	4–cloro–3–fluorfenilo
1.188	H	5–cloro–2–fluorfenilo
1.189	H	4–cloro–2–metilfenilo
1.190	H	4–cloro–3–metilfenilo
1.191	H	4–cloro–2–trifluormetilfenilo
1.192	H	4–cloro–3–trifluormetilfenilo
1.193	H	4–cloro–2–cianofenilo
1.194	H	4–cloro–3–cianofenilo
1.195	H	4–cloro–2–metoxifenilo
1.196	H	4–cloro–3–metoxifenilo
1.197	H	4–fluor–2–metilfenilo
1.198	H	4–fluor–3–metilfenilo
1.199	H	4–fluor–2–trifluormetilfenilo
1.200	H	4–fluor–3–trifluormetilfenilo
1.201	H	2–fluor–4–trifluormetilfenilo
1.202	H	3–fluor–4–trifluormetilfenilo
1.203	H	2,3,4–trifluorfenilo
1.204	H	2,3,5–trifluorfenilo
1.205	H	2,3,6–trifluorfenilo
1.206	H	2,4,5–trifluorfenilo
1.207	H	2,4,6–trifluorfenilo
1.208	H	3,4,5–trifluorfenilo
1.209	H	3,4–dicloro–2–fluorfenilo

Compuesto número	R^2	R^3
1.210	H	3,4–dichoro–5–fluorfenilo
1.211	H	4,5–dicloro–2–fluorfenilo
1.212	H	2–cloro–3,4–difluorfenilo
1.213	H	2–cloro–4,5–difluorfenilo
1.214	H	2–cloro–4,6–difluorfenilo
1.215	H	3–cloro–4,5–difluorfenilo
1.216	H	3,4–metilendioxifenilo
1.217	H	benzo[1,3]diox–5–ilo
1.218	H	2,3–dihidrobenzo[1,4]dioxin–6–ilo
1.219	H	2–naftilo
1.220	H	2–piridilo
1.221	H	3–piridilo
1.222	H	4–piridilo
1.223	H	3–cloropiridin–2–ilo
1.224	H	4–cloropiridin–2–ilo
1.225	H	5–cloropiridin–2–ilo
1.226	H	6–cloropiridin–2–ilo
1.227	H	2–cloropiridin–3–ilo
1.228	H	4–cloropiridin–3–ilo
1.229	H	2–cloropiridin–4–ilo
1.230	H	3–cloropiridin–4–ilo
1.231	H	2–cloropiridin–5–ilo
1.232	H	3–cloropiridin–5–ilo

Compuesto número	R^2	R^3
1.233	H	3–metilpiridin–2–ilo
1.234	H	4–metilpiridin–2–ilo
1.235	H	5–metilpiridin–2–ilo
1.236	H	6–metilpiridin–2–ilo
1.237	H	2–metilpiridin–3–ilo
1.238	H	4–metilpiridin–3–ilo
1.239	H	2–metilpiridin–4–ilo
1.240	H	3–metilpiridin–4–ilo
1.241	H	2–metilpiridin–5–ilo
1.242	H	3–metilpiridinil–5–ilo
1.243	H	2–trifluormetilpiridin–5–ilo
1.244	H	3–trifluormetilpiridin–5–ilo
1.245	H	2,6–dicloropiridin–3–ilo
1.246	H	2–cloro–4–metilpiridin–5–ilo
1.247	H	6–cloro–2–metilpiridin–3–ilo
1.248	H	5–clorotiofen–2–ilo
1.249	H	2–clorotiofen–3–ilo
1.250	H	2,5–diclorotiofen–3–ilo
1.251	H	1–metilpirazol–4–ilo
1.252	H	4–cloropirazol–1–ilo

La Tabla 2 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 3 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 4 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoximetilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 5 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etoximetilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 6 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoxietilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 7 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 8 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es etilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 9 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metoximetilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 10 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es etoximetilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 11 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metoxietilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 12 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^7, R^8, R^9, R^{10} son hidrógeno, R^{11} es metilo, R^{12} es hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 13 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 14 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 15 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 16 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoximetilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 17 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etoximetilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 18 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoxietilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 19 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 20 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es etilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 21 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metoximetilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 22 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es etoximetilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 23 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metoxietilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 24 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^7, R^8, R^9, R^{10} son hidrógeno, R^{11} es metilo, R^{12} es hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 25 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 26 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 27 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es etilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 28 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoximetilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 29 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es etoximetilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 30 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoxietilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 31 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 32 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es etilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 33 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metoximetilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 34 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es etoximetilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 35 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metoxietilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 36 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^7, R^8, R^9, R^{10} son hidrógeno, R^{11} es metilo, R^{12} es hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 37 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 38 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 39 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es etilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 40 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoximetilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 41 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es etoximetilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 42 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoxietilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 43 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 44 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es etilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 45 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metoximetilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 46 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es etoximetilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 47 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metoxietilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 48 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^7, R^8, R^9, R^{10} son hidrógeno, R^{11} es metilo, R^{12} es hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 49 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1

La Tabla 50 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 51 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 52 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoximetilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 53 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etoximetilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 54 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoxietilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 55 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 56 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es etilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 57 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metoximetilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 58 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es etoximetilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 59 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metoxietilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 60 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^7, R^8, R^9, R^{10} son hidrógeno, R^{11} es metilo, R^{12} es hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 61 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1

La Tabla 62 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 63 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 64 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoximetilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 65 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etoximetilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 66 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoxietilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 67 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 68 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es etilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 69 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metoximetilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 70 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es etoximetilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 71 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metoxietilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 72 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^7, R^8, R^9, R^{10} son hidrógeno, R^{11} es metilo, R^{12} es hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 73 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1

La Tabla 74 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 75 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 76 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoximetilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 77 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etoximetilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 78 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoxietilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 79 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 80 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es etilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 81 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metoximetilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 82 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es etoximetilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 83 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metoxietilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 84 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^7, R^8, R^9, R^{10} son hidrógeno, R^{11} es metilo, R^{12} es hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 85 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1

La Tabla 86 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 87 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 88 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoximetilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 89 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etoximetilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 90 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoxietilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 91 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 92 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es etilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

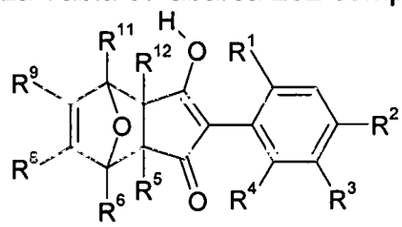
La Tabla 93 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metoximetilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 94 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es etoximetilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 95 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6 y R^7 son hidrógeno, R^8 es metoxietilo, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 96 abarca 252 compuestos del tipo T–1, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^7, R^8, R^9, R^{10} son hidrógeno, R^{11} es metilo, R^{12} es hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 97 abarca 252 compuestos del tipo T–2



T-2

donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 98 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 99 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 100 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoximetilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 101 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etoximetilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 102 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoxietilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 103 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 104 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es etilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 105 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metoximetilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 106 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es etoximetilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 107 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metoxietilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 108 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es metilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^8 y R^9 son hidrógeno, R^{11} es metilo, R^{12} es hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 109 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 110 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 111 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 112 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoximetilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 113 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etoximetilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 114 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoxietilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 115 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 116 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es etilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 117 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metoximetilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 118 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es etoximetilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 119 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metoxietilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 120 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es etilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^7 y R^9 son hidrógeno, R^{11} es metilo, R^{12} es hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 121 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 122 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 123 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es etilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 124 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoximetilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 125 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es etoximetilo, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 126 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoxietilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 127 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 128 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es etilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 129 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metoximetilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 130 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es etoximetilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 131 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metoxietilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 132 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son metilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^8 y R^9 son hidrógeno, R^{11} es metilo, R^{12} es hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 133 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 134 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 135 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es etilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 136 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoximetilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 137 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es etoximetilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 138 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoxietilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 139 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 140 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es etilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 141 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metoximetilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 142 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es etoximetilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 143 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5 y R^6 y son hidrógeno, R^8 es metoxietilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 144 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 y R^4 son etilo, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^8 y R^9 son hidrógeno, R^{11} es metilo, R^{12} es hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 145 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1

La Tabla 146 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 147 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 148 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoximetilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 149 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etoximetilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 150 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoxietilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 151 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 152 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es etilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 153 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metoximetilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 154 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es etoximetilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 155 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metoxietilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 156 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es difluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^8 y R^9 son hidrógeno, R^{11} es metilo, R^{12} es hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 157 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1

La Tabla 158 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 159 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 160 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoximetilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 161 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etoximetilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 162 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoxietilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 163 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 164 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es etilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 165 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metoximetilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 166 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es etoximetilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 167 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metoxietilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 168 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es trifluormetoxi, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^8 y R^9 son hidrógeno, R^{11} es metilo, R^{12} es hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 169 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1

La Tabla 170 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 171 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 172 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoximetilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 173 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etoximetilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 174 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoxietilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 175 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 176 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es etilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 177 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metoximetilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 178 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es etoximetilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 179 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metoxietilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 180 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es ciclopropilo, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^8 y R^9 son hidrógeno, R^{11} es metilo, R^{12} es hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 181 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1

La Tabla 182 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 183 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 184 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoximetilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 185 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es etoximetilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 186 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metoxietilo, R^8, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 187 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 188 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es etilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 189 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metoximetilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

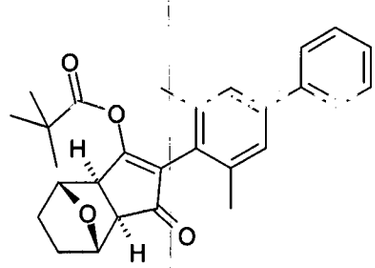
La Tabla 190 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es etoximetilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 191 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5 y R^6 son hidrógeno, R^8 es metoxietilo, R^9, R^{11} y R^{12} son hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

La Tabla 192 abarca 252 compuestos del tipo T–2, donde R^1 es cloro, R^4 es hidrógeno, R^5 es hidrógeno, R^6 es metilo, R^8 y R^9 son hidrógeno, R^{11} es metilo, R^{12} es hidrógeno, y R^2 y R^3 son como se definen en la Tabla 1.

Ejemplo 7

Preparación de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(3,5–dimetilbifenil–4–il)–5–oxo–10–oxa–triciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–3–en–3–il 2,2–dimetilpropionato

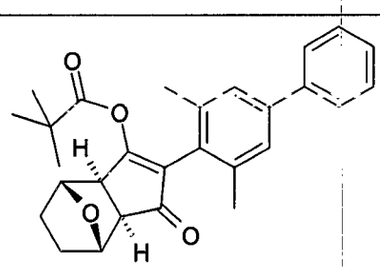


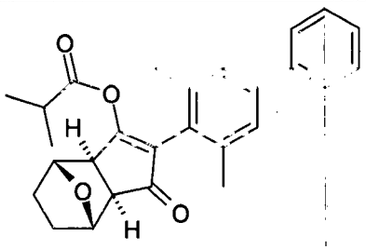
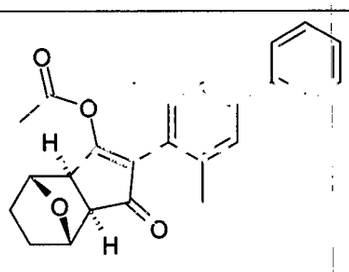
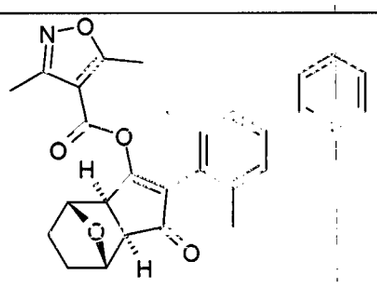
A una solución de (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(3,5–dimetilbifenil–4–il)–10–oxa–triciclo–[5.2.1.$0^{2,6}$]decan–3,5–diona (80 mg, 0,23 mmol) en diclorometano (5 ml) y trietilamina (140 µl, 1 mmol) se agrega cloruro de pivaloílo (124 µl, 1 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita durante toda la noche a temperatura ambiente. Se agrega gel de sílice a la mezcla de reacción en bruto, el solvente se evapora bajo presión reducida, y el residuo se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice para proporcionar (*1RS,2SR,6RS,7SR*)–4–(3,5–dimetilbifenil–4–il)–5–oxo–10–oxa–triciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec–3–en–3–il 2,2–dimetilpropionato.

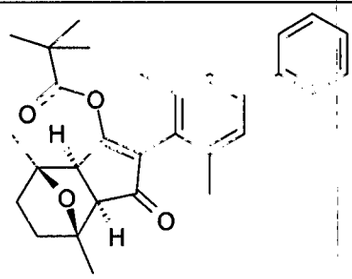
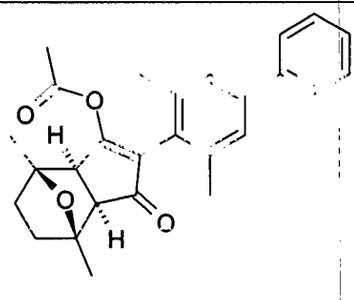
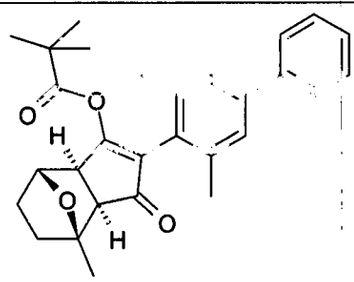
^{1}H RMN (400MHz) δ_H 7,62 (2H, d), 7,46 (t, 2H), 7,37 (1H, t), 7,32 (1H, s), 7,30 (1H, s), 4,82 (1H, d), 4,64 (1H, d), 3,53 (1H, d), 2,87 (1H, d), 2,25 (3H, s), 2,19 (3H, s), 2,00–1,86 (2H, m), 1,73–1,63 (2H, m), 1,16 (9H, s).

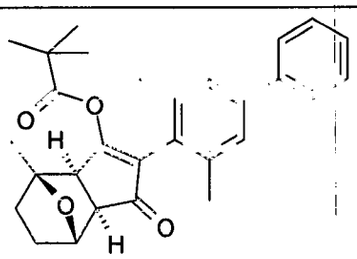
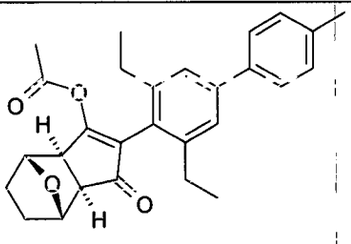
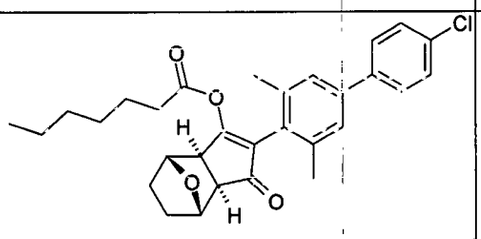
Los compuestos adicionales de la Tabla P1 a continuación se preparan mediante métodos similares usando materiales de partida apropiados.

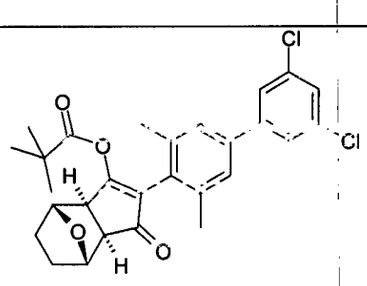
Tabla P1

Compuesto número	Estructura	^{1}H RMN ($CDCl_3$ a menos que se indique) u otros datos físicos
P1		δ_H 7,62 (2H, d), 7,46 (t, 2H), 7,37 (1H, t), 7,32 (1H, s), 7,30 (1H, s), 4,82 (1H, d), 4,64 (1H, d), 3,53 (1H, d), 2,87 (1H, d), 2,25 (3H, s), 2,19 (3H, s), 2,00–1,86 (2H, m), 1,73–1,63 (2H, m), 1,16 (9H, s).

P2		δ_H 7,57 (2H, d), 7,41 (2H, t), 7,32 (1H, t), 7,27 (1H, s), 7,25 (1H, s), 4,77 (1H, d), 4,60 (1H, d), 3,52 (1H, d), 2,82 (1H, d), 2,63 (1H, sept,), 2,20 (3H, s), 2,14 (3H, s), 1,95–1,81 (2H, m), 1,67–1,58 (2H, m), 1,13 (3H, d), 1,06 (3H, d).
P3		δ_H 7,57 (2H, d), 7,42 (2H, t), 7,32 (1H, t), 7,28 (1H, s), 7,26 (1H, s), 4,76 (1H, d), 4,61 (1H, d), 3,58 (1H, d), 2,82 (1H, d), 2,20 (3H, s), 2,17 (3H, s), 2,15 (3H, s), 1,95–1,81 (2H, m), 1,67–1,58 (2H, m).
P4		δ_H 7,55 (2H, d), 7,42 (2H, t), 7,33 (1H, t), 7,29 (1H, s), 7,26 (1H, s), 4,81 (1H, d), 4,67 (1H, d), 3,81 (1H, d), 2,87 (1H, d), 2,36 (3H, s), 2,22 (3H, s), 2,20 (3H, s), 2,15 (3H, s), 1,99–1,84 (2H, m), 1,77–1,62 (1H, m).

P5		δ_H 7,57 (2H, d), 7,41 (2H, t), 7,32 (1H, t), 7,27 (1H, s), 7,25 (1H, s), 3,48 (1H, d), 2,80 (1H, d), 2,24 (3H, s), 2,12 (3H, s), 1,84–1,67 (4H, m), 1,57 (6H, d), 1,06 (9H, s).
P6		δ_H 7,57 (2H, d), 7,41 (2H, t), 7,32 (1H, t), 7,29 (1H, s), 7,27 (1H, s), 3,63 (1H, d), 2,79 (1H, d), 2,23 (3H, s), 2,15 (3H, s), 2,13 (3H, s), 1,85–1,69 (4H, m), 1,57 (6H, d).
P7		δ_H 7,57 (2H, d), 7,41 (2H, t), 7,32 (1H, t), 7,27 (1H, s), 7,25 (1H, s), 4,49 (1H, d), 3,58 (1H, d), 2,70 (1H, d), 2,21 (3H, s), 2,14 (3H, s), 2,03–1,97 (1H, m), 1,72–1,61 (3H, m), 1,58 (3H, s), 1,11 (9H, s).

P8		δ_H 7,57 (2H, d), 7,41 (2H, t), 7,32 (1H, t), 7,27 (1H, s), 7,25 (1H, s), 4,72 (1H, d), 3,38 (1H, d), 2,94 (1H, d), 2,24 (3H, s), 2,12 (3H, s), 1,80–1,61 (4H, m), 1,60 (3H, s), 1,07 (9H, s).
P9		δ_H 7,47 (2H, d), 7,30 (2H, dd), 7,20 (2H, d), 4,70 (1H, d), 4,60 (1H, d), 3,60 (1H, d), 2,80 (1H, d), 2,39–2,49 (4H, m), 2,37 (3H, s), 2,17 (3H, s), 1,90–1,84 (2H, m), 1,67–1,60 (2H, m), 1,15–1,08 (6H, m).
P10		δ_H 7,54 (2H, d), 7,42 (2H, d), 7,28 (1H, s), 7,26 (1H, s), 4,80 (1H, d), 4,65 (1H, d), 3,56 (1H, d), 2,85 (1H, d), 2,24 (3H, s), 2,19 (3H, s), 1,99–1,85 (2H, m), 1,72–1,54 (4H, m), 1,40–1,22 (5H, m), 0,94–0,84 (4H, m).

P11		δ_H 7,50 (1H, d), 7,40 (1H, s), 7,30 (1H, d), 7,20 (2H, d), 4,80 (1H, d), 4,60 (1H, d), 3,50 (1H, d), 2,80 (1H, d), 2,20 (3H, s), 2,10 (3H, s), 1,85 (2H, m), 1,60 (2H, m), 1,10 (9H, s).

Ejemplos biológicos

Las plantas monocotiledóneas y dicotiledóneas de ensayo se cultivaron en macetas con tierra común. Luego del cultivo durante un día (pre–aparición) o luego de 10 días de cultivo (post–aparición) en condiciones controladas en un invernadero, las plantas se rociaron con una solución acuosa en spray derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en 0,6 ml de acetona y 45 ml de la solución de formulación que contiene 10,6% de Emulsogen EL (número de registro 61791–12–6), 42,2% de N–metil–pirrolidona, 42,2% de dipropilenglicol monometil éter (número de registro 34590–94–8) y 0,2% de X–77 (número de registro 11097–66–8). Las plantas de ensayo se cultivaron luego en un invernadero en condiciones óptimas hasta que, 15 días después para la post–aparición y 20 días después para la pre–aparición, se evaluó el ensayo (100 = daño total a la planta; 0 = ausencia de daño a la planta).

Plantas de ensayo:

Alopecurus myosuroides (ALOMY), *Avena fatua* (AVEFA), *Lolium perenne* (LOLPE), *Setaria faberi* (SETFA), *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Echinochloa crus–galli* (ECHCG).

Actividad pre–aparición

Compuesto número	Índice g/ ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T2	250	70	40	50	80	70	90
T3	250	70	80	80	100	100	100
T4	250	60	50	60	100	100	100
T6	250	50	0	70	100	80	100
T7	250	90	40	40	100	100	100
T8	250	90	50	80	100	100	100
T9	250	70	50	80	50	60	100
T10	250	70	70	80	100	100	100
T11	250	70	60	80	100	90	100
T12	250	70	20	60	100	100	90
T13	250	40	20	30	80	80	70
T14	250	10	20	40	100	90	90
T15	250	20	10	20	80	90	100
T17	250	0	0	20	80	90	90
T18	250	50	20	80	90	100	90
T19	250	70	70	60	90	100	90
T21	250	50	50	60	100	90	100
T23	250	40	60	70	100	100	100
T24	250	10	30	30	100	100	100
T26	250	0	0	0	70	70	70
T27	250	0	30	30	40	40	60
T28	250	0	30	40	20	30	0
T29	250	10	0	30	50	40	0

Compuesto número	Índice g/ ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T31	250	0	50	20	10	30	60
T32	250	30	0	60	100	30	70
T33	250	20	0	50	80	70	70
T37	250	20	30	50	80	100	80
T38	250	0	30	50	90	30	100
T40	250	10	10	0	70	100	50
P1	250	100	70	100	90	100	100
P2	250	100	70	90	100	100	80
P3	250	100	60	100	100	100	80
P4	250	100	50	90	100	100	100
P5	250	100	0	70	100	100	70
P6	250	80	30	70	100	100	100
P7	250	100	90	100	100	100	90
P8	250	100	90	100	100	100	90
P9	250	50	60	70	60	40	100

Actividad post–aparición

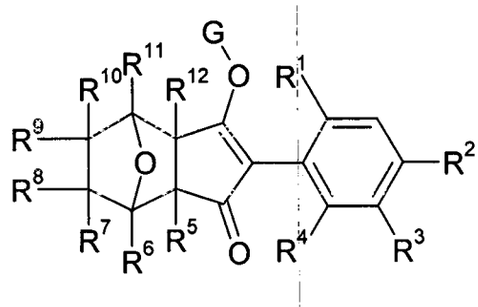
Compuesto número	Índice g/ ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T2	125	100	100	80	100	100	100
T3	125	100	90	80	90	90	90
T4	125	80	60	80	100	100	100

Compuesto número	Índice g/ ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T6	125	80	30	50	60	30	70
T7	125	70	60	60	90	80	100
T8	125	100	90	70	100	100	100
T9	125	80	20	80	70	80	100
T10	125	90	90	90	100	100	100
T11	125	100	90	50	100	90	100
T12	125	100	100	80	100	100	100
T13	125	50	30	40	80	10	100
T14	125	90	80	30	100	100	100
T15	125	100	90	40	100	100	100
T17	125	90	90	40	100	100	100
T18	125	100	100	70	100	100	100
T19	125	100	100	90	100	100	100
T21	125	80	80	40	90	100	100
T23	125	100	100	70	90	90	100
T24	125	90	90	60	100	100	100
T26	125	30	20	30	100	90	90
T27	125	70	40	70	70	60	70
T28	125	90	90	50	100	70	100
T29	125	90	90	50	100	100	100
T31	125	90	80	40	100	100	100
T32	125	70	70	60	70	70	100
T33	125	100	100	80	100	100	100

Compuesto número	Índice g/ ha	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T37	125	90	100	70	100	100	100
T38	125	100	90	50	80	100	100
T40	125	60	40	30	80	100	100
P1	125	100	50	90	80	80	100
P2	125	100	80	90	100	90	100
P3	125	100	80	100	90	80	100
P4	125	100	90	90	80	80	100
P5	125	70	20	40	90	100	100
P6	125	70	50	60	100	90	100
P7	125	100	100	80	100	100	100
P8	125	100	100	80	100	100	100
P9	125	80	80	80	90	100	100

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula I



(I),

donde

R^1 es metilo, etilo, *n*–propilo, isopropilo, halometilo, haloetilo, halógeno, vinilo, etinilo, metoxi, etoxi, halometoxi, haloetoxi o ciclopropilo,

R^2 y R^3 son independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, alquiloC_1–C_6, haloalquiloC_1–C_6, alcoxiC_1–C_6, haloalcoxiC_1–C_6, alqueniloC_2–C_6, haloalqueniloC_2–C_6, alquiniloC_2–C_6, alqueniloxiC_3–C_6, haloalqueniloxiC_3–C_6, alquiniloxiC_3–C_6, cicloalquiloC_3–C_6, alquiltioC_1–C_6, alquilsulfiniloC_1–C_6, alquilsulfoniloC_1–C_6, alcoxisulfoniloC_1–C_6, haloalcoxisulfoniloC_1–C_6, ciano, nitro, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido, donde al menos uno de R^2 y R^3 es arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido,

R^4 es hidrógeno, metilo, etilo, *n*–propilo, isopropilo, halometilo, haloetilo, halógeno, vinilo, etinilo, metoxi, etoxi, halometoxi o haloetoxi,

R^5 y R^{12} son independientemente entre sí hidrógeno, alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, alquiltioC_1–C_3, halógeno o alcoxicarboniloC_1–C_6, o

R^5 y R^{12} se unen para formar un anillo carbocíclico de 3–7 miembros, que opcionalmente contiene un átomo de oxígeno o azufre, y

R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10} y R^{11} son independientemente entre sí hidrógeno o un sustituyente, o

R^7 y R^8 o R^9 y R^{10}, junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos, forman una unidad ceto o imino opcionalmente sustituida o alquenilo opcionalmente sustituido, o cualesquiera dos de R^7, R^8, R^9 y R^{10} juntos forman un anillo carbocíclico de 3–8 miembros que opcionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de O, S o N y está opcionalmente sustituido, o R^7 y R^{10} juntos forman un enlace, y

G es hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, sulfonio, amonio o un grupo de latencia.

2. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^1 es metilo, etilo, vinilo, etinilo, ciclopropilo, difluormetoxi o trifluormetoxi.

3. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^2 y R^3 son independientemente entre sí hidrógeno, fenilo opcionalmente sustituido, naftilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido.

4. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^4 es hidrógeno, metilo, etilo, vinilo o etinilo.

5. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^5 y R^{12} son independientemente entre sí hidrógeno o alquiloC_1–C_3.

6. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^6 y R^{11} son independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, formilo, ciano o nitro o

R^6 y R^{11} son independientemente entre sí alquiloC$_1$–C$_6$, alqueniloC$_2$–C$_6$, alquiniloC$_2$–C$_6$, alcoxiC$_1$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_7$, cicloalqueniloC$_3$–C$_7$, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos, o

R^6 y R^{11} son independientemente entre sí un grupo COR^{13}, CO_2R^{14} o $CONR^{15}R^{16}$, CR^{17}=NOR^{18}, CR^{19}=$NNR^{20}R^{21}$, NHR^{22}, $NR^{22}R^{23}$ u OR^{24}, donde

R^{13} es alquiloC$_1$–C$_6$, alqueniloC$_2$–C$_6$, alquiniloC$_2$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_7$, cicloalqueniloC$_5$–C$_7$, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,

R^{14} es hidrógeno, alquiloC$_1$–C$_6$, alqueniloC$_3$–C$_6$, alquiniloC$_3$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_7$, cicloalqueniloC$_5$–C$_7$, fenilo, heteroarilo o es un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,

R^{15} es hidrógeno, alquiloC$_1$–C$_6$, alqueniloC$_3$–C$_6$, alquiniloC$_3$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_7$, cicloalqueniloC$_5$–C$_7$, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,

R^{16} es hidrógeno, alquiloC$_1$–C$_6$, alqueniloC$_3$–C$_6$, alquiniloC$_3$–C$_6$, alcoxiC$_1$–C$_6$, haloalcoxiC$_1$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_7$, cicloalqueniloC$_5$–C$_7$, alquilsulfoniloC$_1$–C$_6$, fenilsulfonilo, heteroarilsulfonilo, amino, alquilaminoC$_1$–C$_6$, di–alquilaminoC$_1$–C$_6$, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos, o

R^{15} y R^{16} pueden unirse para formar un anillo de 3–7 miembros opcionalmente sustituido, que opcionalmente contiene un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno,

R^{17} y R^{19} son independientemente entre sí hidrógeno, alquiloC$_1$–C$_3$ o cicloalquiloC$_3$–C$_6$,

R^{18}, R^{20} y R^{21} son independientemente entre sí hidrógeno, alquiloC$_1$–C$_6$, alqueniloC$_3$–C$_6$, alquiniloC$_3$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_7$, alquilcarboniloC$_1$–C$_6$, alcoxicarboniloC$_1$–C$_6$, alquiltiocarboniloC$_1$–C$_6$, aminocarbonilo,

alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, di–alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,

R^{22} es alquilcarboniloC$_1$–C$_6$, alcoxicarboniloC$_1$–C$_6$, alquiltiocarboniloC$_1$–C$_6$, alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, di–alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, alquilsulfoniloC$_1$–C$_6$, fenilcarbonilo, fenoxicarbonilo, fenilaminocarbonilo, feniltiocarbonilo, fenilsulfonilo, heteroarilcarbonilo, heteroariloxicarbonilo, heteroarilaminocarbonilo, heteroariltiocarbonilo o heteroarilsulfonilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,

R^{23} es alquiloC$_1$–C$_6$, alqueniloC$_2$–C$_6$, alquiniloC$_2$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_7$, alquilcarboniloC$_1$–C$_6$, alcoxicarboniloC$_1$–C$_6$, alquiltiocarboniloC$_1$–C$_6$, alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, di–alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, alquilsulfoniloC$_1$–C$_6$, fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos, o

R^{22} y R^{23} pueden unirse para formar un anillo de 3–7 miembros opcionalmente sustituido, que opcionalmente contiene un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos, y

R^{24} es alquiloC$_1$–C$_6$, alqueniloC$_2$–C$_6$, alquiniloC$_2$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_7$, alquilcarboniloC$_1$–C$_6$, alcoxicarboniloC$_1$–C$_6$, alquiltiocarboniloC$_1$–C$_6$, aminocarbonilo, alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, di–alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, alquilsulfoniloC$_1$–C$_6$, tri(alquilC$_1$–C$_6$)sililo, fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos.

7. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^7, R^8, R^9 y R^{10} son independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, hidroxilo, formilo, amino, ciano o nitro, o

R^7, R^8, R^9 y R^{10} son independientemente entre sí alquiloC$_1$–C$_6$, alqueniloC$_2$–C$_6$, alquiniloC$_2$–C$_6$, alcoxiC$_1$–C$_6$, alquiltioC$_1$–C$_6$, alquilsulfiniloC$_1$–C$_6$, alquilsulfoniloC$_1$–C$_6$,

cicloalquiloC$_3$–C$_7$, cicloalquenyloC$_4$–C$_7$, tri(alquilC$_1$–C$_6$)sililo, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos, o

R^7, R^8, R^9 y R^{10} son independientemente entre sí un grupo COR^{13}, CO$_2$R^{14} o CONR^{15}R^{16}, CR^{17}=NOR^{18}, CR^{19}=NNR^{20}R^{21}, NR^{22}R^{23} u OR^{24}, donde

R^{13} es alquiloC$_1$–C$_6$, alquenyloC$_2$–C$_6$, alquiniloC$_2$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_7$, cicloalquenyloC$_5$–C$_7$, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,

R^{14} es hidrógeno, alquiloC$_1$–C$_6$, alquenyloC$_3$–C$_6$, alquiniloC$_3$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_7$, cicloalquenyloC$_5$–C$_7$, fenilo, heteroarilo o es un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,

R^{15} es hidrógeno, alquiloC$_1$–C$_6$, alquenyloC$_2$–C$_6$, alquiniloC$_2$–C$_6$, alcoxiC$_1$–C$_6$, haloalcoxiC$_1$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_7$, cicloalquenyloC$_5$–C$_7$, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,

R^{16} es hidrógeno, alquiloC$_1$–C$_6$, alquenyloC$_3$–C$_6$, alquiniloC$_3$–C$_6$, alcoxiC$_1$–C$_6$, haloalcoxiC$_1$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_7$, cicloalquenyloC$_5$–C$_7$, alquilsulfoniloC$_1$–C$_6$, amino, alquilaminoC$_1$–C$_6$, di–alquilaminoC$_1$–C$_6$, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos, o

R^{15} y R^{16} pueden unirse para formar un anillo de 3–7 miembros opcionalmente sustituido, que opcionalmente contiene un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno,

R^{17} y R^{19} son independientemente entre sí hidrógeno, alquiloC$_1$–C$_3$ o cicloalquiloC$_3$–C$_6$,

R^{18}, R^{20} y R^{21} son independientemente entre sí hidrógeno, alquiloC$_1$–C$_6$, alquenyloC$_3$–C$_6$, alquiniloC$_3$–C$_6$, cicloalquiloC$_3$–C$_7$, alquilcarboniloC$_1$–C$_6$, alcoxicarboniloC$_1$–C$_6$, alquiltiocarboniloC$_1$–C$_6$, alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, di–

alquilaminocarboniloC_1–C_6, fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,

R^{22} y R^{23} son independientemente entre sí alquiloC_1–C_6, alqueniloC_3–C_6, alquiniloC_3–C_6, cicloalquiloC_3–C_7, alquilcarboniloC_1–C_6, alcoxicarboniloC_1–C_6, alquiltiocarboniloC_1–C_6, alquilaminocarboniloC_1–C_6, di–alquilaminocarboniloC_1–C_6, alquilsulfoniloC_1–C_6, fenilo o heteroarilo, o

R^{22} y R^{23} pueden unirse para formar un anillo de 3–7 miembros opcionalmente sustituido, que opcionalmente contiene un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos, y

R^{24} es alquiloC_1–C_6, alqueniloC_3–C_6, alquiniloC_3–C_6, cicloalquiloC_3–C_7, alquilcarboniloC_1–C_6, alcoxicarboniloC_1–C_6, alquiltiocarboniloC_1–C_6, alquilaminocarboniloC_1–C_6, di–alquilaminocarboniloC_1–C_6, alquilsulfoniloC_1–C_6, tri(alquilC_1–C_6)sililo, fenilo o heteroarilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos.

8. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^7, R^8, R^9 y R^{10} son independientemente entre sí hidrógeno, alquiloC_1–C_6, alqueniloC_2–C_6, alcoxiC_1–C_6 o alcoxiC_1–C_6alquiloC_1–C_6.

9. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^7 y R^{10} junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos forman un anillo saturado de 3–4 miembros, que opcionalmente contiene un heteroátomo o grupo seleccionado de O, S o NR^{28}, y está opcionalmente sustituido con alquiloC_1–C_4, alcoxiC_1–C_4, alquiltioC_1–C_4, halógeno, alquilcarboniloC_1–C_4 o alcoxicarboniloC_1–C_4, o

R^7 y R^{10} junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos forman un anillo de 5–8 miembros, que opcionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de O, S o N, y está opcionalmente sustituido con alquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, alquiltioC_1–C_3,

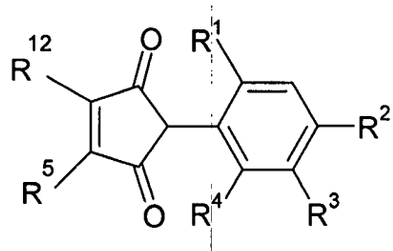
alquilsulfiniloC$_1$–C$_3$, alquilsulfoniloC$_1$–C$_3$, haloalquiloC$_1$–C$_3$, halógeno, fenilo, fenilo sustituido con alquiloC$_1$–C$_4$, haloalquiloC$_1$–C$_4$, alcoxiC$_1$–C$_4$, haloalcoxiC$_1$–C$_4$, alquiltioC$_1$–C$_4$, alquilsulfiniloC$_1$–C$_4$, alquilsulfoniloC$_1$–C$_4$, alquilcarboniloC$_1$–C$_4$, alcoxicarboniloC$_1$–C$_4$, aminocarbonilo, alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, di–alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquiloC$_1$–C$_4$, haloalquiloC$_1$–C$_4$, alcoxiC$_1$–C$_4$, haloalcoxiC$_1$–C$_4$, alquiltioC$_1$–C$_4$, alquilsulfiniloC$_1$–C$_4$, alquilsulfoniloC$_1$–C$_4$, alquilcarboniloC$_1$–C$_4$, halógeno, ciano o nitro, o

R^7 y R^{10} juntos forman un enlace, donde

R^{28} es hidrógeno, alquiloC$_1$–C$_6$, alqueniloC$_3$–C$_6$, alquiniloC$_3$–C$_6$, alcoxiC$_1$–C$_6$, alquilcarboniloC$_1$–C$_6$, alcoxicarboniloC$_1$–C$_6$, alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, di–alquilaminocarboniloC$_1$–C$_6$, fenoxicarbonilo, alquilsulfoniloC$_1$–C$_6$, fenilsulfonilo o heteroariloxicarbonilo, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos.

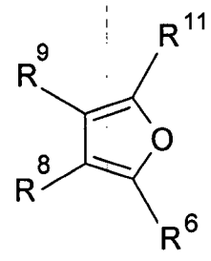
10. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde G denota hidrógeno, un metal alcalino o un grupo de latencia.

11. Un proceso para la preparación de un compuesto de fórmula I, donde G es H y R^7 y R^{10} forman un enlace, de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula (OO)



(OO),

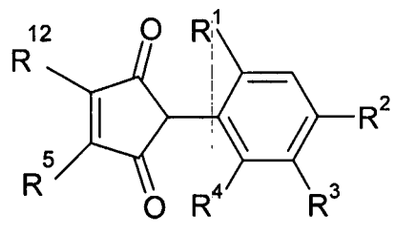
donde R^1 a R^5 y R^{12} son como se definen en la reivindicación 1, con un compuesto de fórmula (H)



(H),

donde R^6, R^8, R^9 y R^{11} son como se definen en la reivindicación 1, en presencia o ausencia de un ácido de Lewis como catalizador, y en presencia o ausencia de un solvente.

12. Compuestos de fórmula (OO)



(OO),

donde R^1 a R^5 y R^{12} son como se definen en la reivindicación 1.

13. Una composición herbicida que, además de comprender auxiliares de formulación, comprende una cantidad efectiva como herbicida de un compuesto de fórmula I.

14. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13, que, además de comprender el compuesto de fórmula I, comprende otro herbicida como

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

SUPERINTENDENCIA PATENTE DE INVENCION ___ PCT __X__ MODELO DE UTILIDAD ___ DISEÑO INDUSTRIAL ___

(21) Nº de solicitud: (22) Fecha de solicitud:
(51) Clasificación Internacional :

(71)Solicitante(s) **SYNGENTA LIMITED**

(72) Inventor(es) **CHRISTOPHER JOHN MATHEWS, STEPHANE ANDRE MARIE JEANMART, MELLONEY TYTE, LOUISA ROBINSON**

(74) Apoderado: **DRA. MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**

(30) Prioridad	(31) **No. Prioridad**	32) **Fecha**	(33) **País**
	0715576.5	**09/08/2007**	**GB**

(85) Fecha inicio fase nacional:
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT
Fecha de presentación de la solicitud: **07/08/2008**
No. de solicitud **PCT/EP2008/006496**

(87) Publicación internacional
Fecha: **12/02/2009**
Nº publicación: **WO 2009/019015 A8**

(54) Titulo: **NUEVOS HERBICIDAS**

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCIÓN PCT

(21) Nº de solicitud:

22) Fecha de solicitud:

(30) Prioridad (31) Nº Prioridad 32) Fecha (33) País
0715576.5 **09/08/2007** **GB**

(51) Int. Cl.:

(71)Solicitante(s) **SYNGENTA LIMITED**

(72) Inventor(es) **CHRISTOPHER JOHN MATHEWS**
STEPHANE ANDRE MARIE JEANMART
MELLONEY TYTE
LOUISA ROBINSON

(74) Apoderado: **MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**

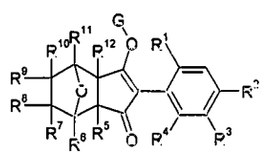
(85) Fecha límite inicio fase nacional:
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT
Fecha de presentación de la solicitud: **07/08/2008**
Nº de solicitud **PCT/EP2008/006496**

(87) Publicación internacional
Fecha: **12/02/2009**
Nº publicación: **WO 2009/019015 A8**

(54) Titulo: **NUEVOS HERBICIDAS**

Reivindicación(es):

1. Compuestos de fórmula I



(I),

donde
R^1 es metilo, etilo, *n*–propilo, isopropilo, halometilo, haloetilo, halógeno, vinilo, etinilo, metoxi, etoxi, halometoxi, haloetoxi o ciclopropilo,
R^2 y R^3 son independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, alquiloC_1–C_6, haloalquiloC_1–C_6, alcoxiC_1–C_6, haloalcoxiC_1–C_6, alqueniloC_2–C_6, haloalqueniloC_2–C_6, alquiniloC_2–C_6, alqueniloxiC_2–C_6, haloalqueniloxiC_2–C_6, alquiniloxiC_3–C_6, cicloalquiloC_3–C_6, alquiltioC_1–C_6, alquilsulfiniloC_1–C_6, alquilsulfoniloC_1–C_6, alcoxisulfoniloC_1–C_6, haloalcoxisulfoniloC_1–C_6, ciano, nitro, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido, donde al menos uno de R^2 y R^3 es arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido,
R^4 es hidrógeno, metilo, etilo, *n*–propilo, isopropilo, halometilo, haloetilo, halógeno, vinilo, etinilo, metoxi, etoxi, halometoxi o haloetoxi,
R^5 y R^{12} son independientemente entre sí hidrógeno, alquiloC_1–C_3, haloalquiloC_1–C_3, alcoxiC_1–C_3, alquiltioC_1–C_3, halógeno o alcoxicarboniloC_1–C_6, o
R^5 y R^{12} se unen para formar un anillo carbocíclico de 3–7 miembros, que opcionalmente contiene un átomo de oxígeno o azufre, y
R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10} y R^{11} son independientemente entre sí hidrógeno o un sustituyente, o
R^7 y R^8 o R^9 y R^{10}, junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos, forman una unidad ceto o imino opcionalmente sustituida o alquenilo opcionalmente sustituido, o cualesquiera dos de R^7, R^8, R^9 y R^{10} juntos forman un anillo carbocíclico de 3–8 miembros que opcionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de O, S o N y está opcionalmente sustituido, o R^7 y R^{10} juntos forman un enlace, y
G es hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, sulfonio, amonio o un grupo de latencia.

2. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^1 es metilo, etilo, vinilo, etinilo, ciclopropilo, difluormetoxi o trifluormetoxi.
3. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^2 y R^3 son independientemente entre sí hidrógeno, fenilo opcionalmente sustituido, naftilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido.
4. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^4 es hidrógeno, metilo, etilo, vinilo o etinilo.
5. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^5 y R^{12} son independientemente entre sí hidrógeno o alquiloC_1–C_3.
6. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^6 y R^{11} son independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, formilo, ciano o nitro o
R^6 y R^{11} son independientemente entre sí alquiloC_1–C_6, alqueniloC_2–C_6, alquiniloC_2–C_6, alcoxiC_1–C_6, cicloalquiloC_3–C_7, cicloalqueniloC_5–C_7, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están lopcionalmente sustituidos, o
R^6 y R^{11} son independientemente entre sí un grupo COR^{13}, CO_2R^{14} o $CONR^{15}R^{16}$, CR^{17}=NOR^{18}, CR^{19}=$NNR^{20}R^{21}$, NHR^{22}, $NR^{22}R^{23}$ u OR^{24}, donde
R^{13} es alquiloC_1–C_6, alqueniloC_2–C_6, alquiniloC_2–C_6, cicloalquiloC_3–C_7, cicloalqueniloC_5–C_7, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,
R^{14} es hidrógeno, alquiloC_1–C_6, alqueniloC_3–C_6, alquiniloC_3–C_6, cicloalquiloC_3–C_7, cicloalqueniloC_5–C_7, fenilo, heteroarilo o es un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,
R^{15} es hidrógeno, alquiloC_1–C_6, alqueniloC_3–C_6, alquiniloC_3–C_6, cicloalquiloC_3–C_7, cicloalqueniloC_5–C_7, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos,
R^{16} es hidrógeno, alquiloC_1–C_6, alqueniloC_3–C_6, alquiniloC_3–C_6, alcoxiC_1–C_6, haloalcoxiC_1–C_6, cicloalquiloC_3–C_7, cicloalqueniloC_5–C_7, alquilsulfoniloC_1–C_6, fenilsulfonilo, heteroarilsulfonilo, amino, alquilaminoC_1–C_6, di–alquilaminoC_1–C_6, fenilo, heteroarilo o un heterociclilo de 3–7 miembros, donde todos estos sustituyentes están opcionalmente sustituidos, o

...

COLOMBIA

Registered Office:

SYNGENTA LIMITED
EUROPEAN REGIONAL CENTRE
PRIESTLY ROAD
SURREY RESEARCH PARK
GUILDFORD
SURREY GU2 7YH
UNITED KINGDOM

PODER

El (los) SYNGENTA LIMITED
Domiciliados en Priestly Road, Surrey
Research Park, Guildford, Surrey GU2 7YH - REINO UNIDO
Nombran por el presente a **XIMENA CASTELLANOS A. y/o MARGARITA CASTELLANOS A.** abogadas con oficinas en la Carrera 9 No. 93-09, Bogotá-Colombia para

y para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad Industrial y con este fin autorizamos a dichos apoderados para que nos representen ante cualesquiera autoridades o personas de los órdenes administrativo, contencioso - administrativo y judicial en todo lo relacionado con los siguientes actos y gestiones:
a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; registro de marcas de fabrica, de servicio, colectivas o defensivas y de denominaciones de origen, depósito de nombres y enseñas comerciales; su renovación, prórroga, inscripción de traspaso y cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Para la obtención de registros sanitarios; c) Acciones de oposición, observación, cancelación, nulidad, medidas cautelares y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso - administrativos que promovamos o se nos promuevan, pudiendo en todos los actos y gestiones arriba mencionados sustituir ésta mandato, transigir, desistir, recibir, cancelar, renunciar, aceptar notificaciones y nombrar apoderados judiciales y extrajudiciales.

Dado y firmado hoy 2 de Julio del 2003

en Bracknell, Reino Unido

por SYNGENTA LIMITED

(El notario debe suscribir el documento en la pagina siguiente)

(Se requiere legalización consular)

POWER OF ATTORNEY

I (we) the undersigned SYNGENTA LIMITED
Of
hereby grant(s) Power of Attorney to **XIMENA CASTELLANOS A. and /or MARGARITA CASTELLANOS** a. attorneys residing at Carrera 9 No. 93-09, Bogota-Colombia, to
and to obtain the protection of my (our Industrial Property, for which purpose we authorize the said attorneys to represent us before any authorities, or persons, specially those, administrative, contentious and judicial, in all matters concerning the following:

a) Obtention of patents, models and designs, registration of trademarks, service, collective and defensive marks, and of designations of origin; the deposit of trade names and ensigns; its renewal, extension, recordal of assignments, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights; b) For the obtention of Sanitary registrations; c) Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement, granting of licenses; and in general the civil, criminal and administrative suits related to those rights; actions and suits instituted by us or against us; and that in all the above matters they may substitute this power of attorney, compromise, desist, cancel, receive, renounce, accept notifications and appoint attorneys in fact, in or out of court.

Given and signed this 2nd JULY 2003.
in BRACKNELL, UK
by Joanna Chandler.
(Notary shall execute on the other side)

(Consular legalization required)

JOANNA CHANDLER.
AUTHORISED SIGNATORY.

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.
NEGOCIOS COLOMBIA
Carrera 9 No. 93-09 P.O.Box 6249 - Bogotá, Colombia
Tels.: (571) 610 73 20 / 60 / 80 - Fax (571) 610 07 06 - e-mail

Esta copia coincide con el original que tuve a la vista
- 3 FEB 2010
AURIO VIRVIESCAS CALVETE

3736

COLOMBIA

CERTIFICADO NOTARIAL (Sociedad)

Hoy 3 de Jul. del año 2003
compareció (eron) personalmente
a quienes conozco como la(s) personas que firma(n) en representación de la Sociedad (Compañía denominada
Certifico : SYNGENTA LIMITED

a) Que es una sociedad/Compañía legalmente constituida y existente de acuerdo con las leyes de
b) Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es
c) Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente poder están comprendidos dentro del objeto social de la mencionada Sociedad /Compañía.
d) Que el Sr. Joanna Chandler

esta autorizado para otorgar el presente poder. Lo anterior esta probado por medio de los siguientes documentos, que certifico he visto* Estatutos de constitución

(Ciudad) Egham

(Estado) Surrey

Hoy 3 del Julio del 2003

(Notario Público)

*Los documentos debe identificarse con fecha y origen.

NOTARIAL (Corporation)

On this 3rd day of July of 2003
personally appeared Joanna Chandler
whom I know to be the person(s) who signed this document as representative(s) of the Corporation /Company named Syngenta Ltd
I certify:

a) That Syngenta is a corporation (Company legally constituted and in existence in accordance with the laws of England & Wales
b) That the domicile of said Corporation/Company is Guildford UK
c) That the purpose or purposes for which the present Power of Attorney is granted are comprised within the object set forth in the charter of the mentioned Corporation/Company.
d) That Mr./s Joanna Chandler is (are) authorized to grant the present Power of Attorney. The aforementioned was duly proven through the following documents and I duly certify having seen them*:
Certificate of Incorporation.

(City) Egham

(State) Surrey

EXECUTION
Certified Verified and Authenticated
this 3 day of 7 of the year own Of Egham In Surrey
This 3rd Day of July, 2003

KENNETH GREENWOOD
(Notary Public) NOTARY PUBLIC
NORTH EGHAM AND FREEMAN

*Documents must be identified with date and origin

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.
ABOGADOS COLOMBIA
Carrera 7 No. 93-08- P.O.Box 6543 - Bogotá, Colombia
Telex (571) 616 74 20 / 60 / 00 - Fax (571) 616 07 06 - e-mail acastell@impsat.net.co

Esta copia coincide con el original que tuve a la vista
Bogotá, D.C.
- 3 FEB 2010
ALIRIO VIRVIESCAS CALVETE
NOTARIO CUARENTA Y CINCO

APOSTILLE
(Hague Convention of 5 October 1961 / Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

UNITED KINGDOM OF GREAT BRITAIN AND NORTHERN IRELAND

1. Country: United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland
   Pays: Royaume-Uni de Grande-Bretagne et d'Irlande du Nord

   This public document / Le présent acte public

2. Has been signed by **K Greenwood**
   a été signé par

3. Acting in the capacity of **Notary Public**
   agissant en qualité de

4. Bears the seal/stamp of **The Said Notary Public**
   est revêtu du sceau/timbre de

Certified/Attesté

5. at London/à Londres

6. the/le **04 July 2003**

7. by Her Majesty's Principal Secretary of State for Foreign and Commonwealth Affairs /
   par le Secrétaire d'Etat Principal de Sa Majesté aux Affaires Etrangères et du Commonwealth.

8. Number/sous No **G201564**

9. Stamp:
   timbre:

10. Signature: **J. Ireland**

FOREIGN AND COMMONWEALTH OFFICE LONDON

For the Secretary of State / Pour le Secrétaire d'Etat

If this document is to be used in a country which is not party to the Hague Convention of 5 October 1961,
it should be presented to the consular section of the mission representing that country.

Esta copia coincide con el original
que tuve a la vista
Bogotá, D.C.
- 3 FEB 2010
ALIRIO VIRVIESCAS CALVET
NOTARIO CUARENTA Y UNO (E.P.)

----------TRADUCCION OFICIAL No. 03-0718----------

de un documento escrito en INGLES, el cual para su identificación lleva el sello de la Traductora e Intérprete Oficial , según Resoluciones 2755/68 y 0114-4/97 del Ministerio de Justicia.

(Anexo a un documento de poder de Syngenta Limited)

AUTENTICACIÓN

Certificado, verificado y autenticado en el pueblo de Egham en Surrey

Hoy día 3 de Julio de 2003.

(fdo) ilegible

Kenneth Greenwood – Notario Público

Horne, Engall and Freeman

(Sello en oblea roja)

APOSTILLA

(Convención de La haya del 5 de octubre de 1961)

1. País: Reino Unido de Gran Bretaña e Irlanda del Norte

Este documento público

2. ha sido firmado por K. Greenwood

3. actuando en su carácter de Notario Público

4. lleva el sello de dicho Notario Público

Certificado

5. En Londres 6. el día 4 de Julio de 2003

7. por el Secretario de Estado Principal de Su Majestad para Asuntos Exteriores y de la Comunidad

Concuerda con el original que tuve a la vista

- 3 FEB 2010

ALIRIO VIPVIESCAS CALVETE

DORA DUQUE DE BERNAL
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RES. 02755/68 - 0114-4/97 - MINJUSTICIA
REP. DE COLOMBIA

8 No. G201564

9. Sello

10. Firma: J. Ireland

(fdo) ilegible

Por el Secretario de Estado

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, a la cual me remito,

Bogotá, D. C., Julio 24, 2003

DORA DUQUE DE BERNAL
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RES. 02755/69 Y 01144/97 - MINJUSTICIA
REP. DE COLOMBIA

Esta copia coincide con el original que tuve a la vista
Bogotá, D.C.
- 3 FEB 2010
ALIRIO VIRVIESCAS CALVETE
NOTARIO 72 (E) DEL CIRCULO

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

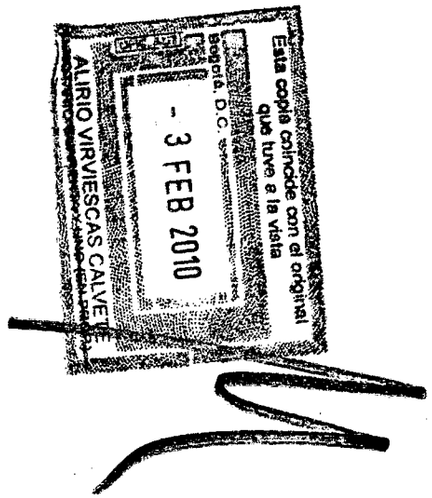
049710

CUYA FIRMA APARECE EN EL DOCUMENTO DESEMPEÑA LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2003 JUL 25 P 12:02

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.



CASTELLANOS & CO LTDA
ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A-09
Bogotá, D.C. – COLOMBIA

Señor

Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Superintendencia de Industria y Comercio

Ministerio de Comercio, Desarrollo, Industria y Turismo

E. S. D.

Ref.: **PODER** conferido por la sociedad **SYNGENTA LIMITED**

Yo, **XIMENA CASTELLANOS ABONDANO,** mayor de edad, identificada y domiciliada como aparece al pié de mi firma, atentamente manifiesto a Uds. que sustituyo en la Dra. **MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO,** el poder que me confirió la sociedad **SYNGENTA LIMITED,** con domicilio en **European Regional Centre, Priestly Road, Surrey Research Park, Guildford, Surrey GU2 7YH, REINO UNIDO,** debidamente legalizado por Apostilla, bajo el No. **G201564** el día **4 de Julio de 2003**, con las mismas facultades que me fueron conferidas, para tramitar la solicitud de Patente PCT Entrada en Fase Nacional, en Colombia, para: **"NUEVOS HERBICIDAS".**

Del Señor Jefe,

Ximena Castellanos Abondano
C.C. No. **39.773.330** de Usaquén
T.P.A. No. **58.236** del C.S.J.
Calle 94 A No. 7 A-09 – Bogotá, D.C.
Teléfono: 7560770

Acepto

Margarita Castellanos Abondano
C.C. No. **39.779.654** de Usaquén
T.P.A. No. **70.819** del C.S.J.
Calle 94 A No. 7 A-09 – Bogotá, D.C.
Teléfono: 7560770

Bogotá, D.C.
XCA/MCA/P1394

El anterior memorial fué presentado personalmente por
Ximena Castellanos Abondano
quien se identificó con la C. de C. No. 39773330
de Usaquén
Tarjeta Profesional No. 58236 CSJ
Bogotá, D.C. - 5 FEB. 2010
El Notario Veintiseis
Gustavo Samper Rodríguez

El anterior memorial fué presentado personalmente por
Margarita Castellanos Abondano
quien se identificó con la C. de C. No. 39779672
de Usaquén
Tarjeta Profesional No. 70819 CSJ
Bogotá, D.C. - 5 FEB. 2010
El Notario Veintiseis
Gustavo Samper Rodríguez

Bogotá,
2020

Doctor(a)
MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO
Apoderado(a) y/o Representante de
SYNGENTA LIMITED

REFERENCIA	Radicación No.	10 12634
	Solicitud internacional	PCT/EP2008/006496
	Fecha inicio fase nacional	09/03/2010
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	3539

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. El solicitante debe presentar un nuevo titulo que permita identificar la materia de la cual trata la solicitud, ya que el titulo relacionado no se encuentra con la precisión necesaria para identificar claramente el objeto de la solicitud de patente. (Regla 4.3 PCT, Art 26-27 D-486, Circular única 5.2.9)

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

Continua en la página siguiente...