



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-099379-00000-0000

Fecha: 2011-08-05 15:41:31
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 100

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N° _____

54. TÍTULO _____ HERBICIDAS NOVEDOSOS. _____

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____ C07D 309/32 _____

71. SOLICITANTE _____ Syngenta Limited _____

DOMICILIO _____ Guildford, Surrey, Reino Unido de la Gran Bretaña _____

74. APODERADO _____ DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN _____

22. BOGOTÁ, D.C. _____



No. 11-099379- -00000-0000

Fecha: 2011-08-05 15:41:31 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTE/II Eve: 378 FASENACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folios: 100

**FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

SOLICITUD DE:



Patente de Invención



Patente de Modelo de Utilidad



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 de la Gran Bretaña.
Nacionalidad o Domicilio: Guildford, Surrey, Reino Unido de la Gran Bretaña
Lugar de Constitución: Reino Unido de la Gran Bretaña.
Teléfono: Fax:
E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Número

3
REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)

Nombre: **DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN**
Dirección: Cra. 11 No. 86-53 piso 6
Teléfono: 6 162051/61 Fax: 6 161889
E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Número 41.654.882 T.P. 20824 CSJ

4
INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: **VER HOJA ANEXA**
Dirección:
Nacionalidad o domicilio:

5 **PCT (86)**

Solicitud Internacional No. PCT/EP2010/050761 Fecha 25 de enero de 2010

Publicación Internacional No. WO 2010/089211 A1 Fecha 12 de agosto de 2010

6 **TÍTULO (54)** HERBICIDAS NOVEDOSOS.

7 **Clasificación Internacional (51)** C07D 309/32

8 **Prioridad**

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen
REINO UNIDO

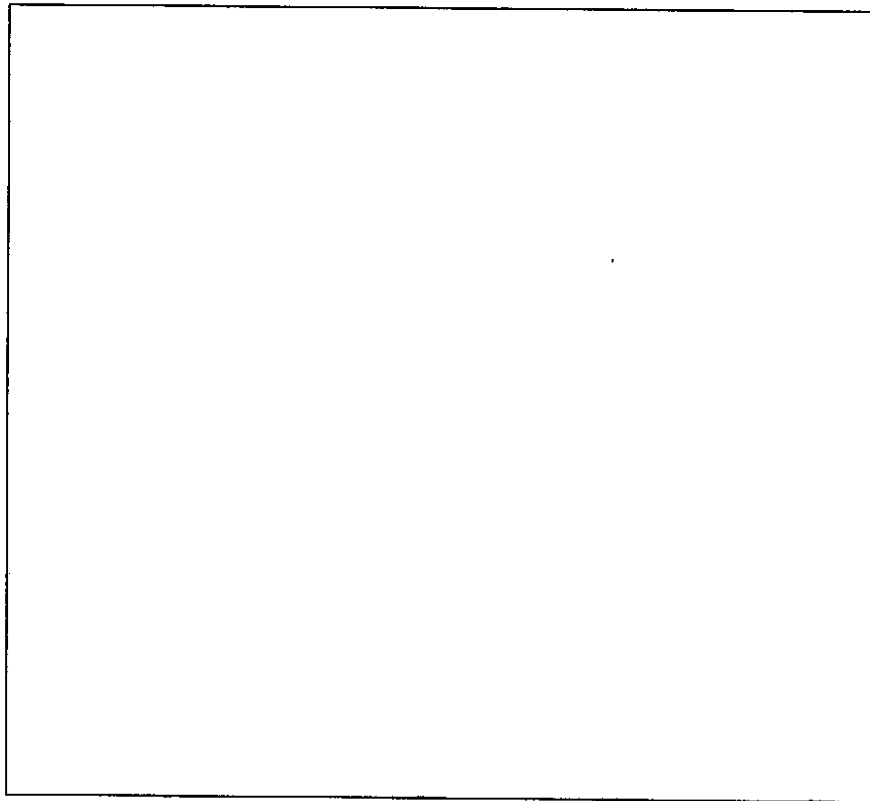
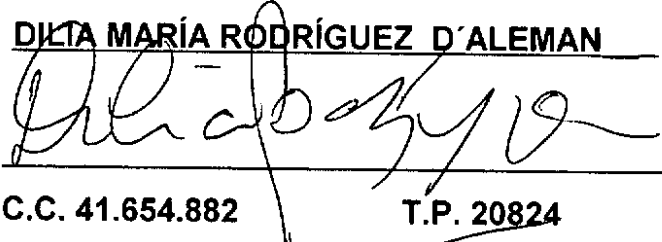
(32) Fecha
04 de febrero de de 2009

(31) Número de Solicitud
0901835.9

9 **Comprobante de pago No.** 11-68286 // 11-72781 // 11-65299// 11-72821

Fecha 14 de julio de 2011 // 06 de julio de 2011

- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones Regla 4.17
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ 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 de 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 deposito del material biológico
- ☐ Arte final 12 X 12 .
- ☐ 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
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERÍSTICA**12 Solicito la concesión de la patente**NOMBRE : DIANA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMANFIRMA: 

C.C. 41.654.882

T.P. 20824

ANEXO

INVENTORES

- 1.) MATHEWS, Christopher, John**
(SYNGENTA LIMITED, Jeallotts Hill, International Research Center, Bracknell Berkshire RG42 6EY, Reino Unido de la Gran Bretaña);
- 2.) FINNEY, John**
(SYNGENTA LIMITED, Jeallotts Hill, International Research Center, Bracknell Berkshire RG42 6EY, Reino Unido de la Gran Bretaña);
- 3.) SCUTT, James Nicholas**
(SYNGENTA LIMITED, Jeallotts Hill, International Research Center, Bracknell Berkshire RG42 6EY, Reino Unido de la Gran Bretaña);
- 4.) ROBINSON, Louisa**
(SYNGENTA LIMITED, Jeallotts Hill, International Research Center, Bracknell Berkshire RG42 6EY, Reino Unido de la Gran Bretaña);
- 5.) DELANEY, John Stephen**
(SYNGENTA LIMITED, Jeallotts Hill, International Research Center, Bracknell Berkshire RG42 6EY, Reino Unido de la Gran Bretaña).

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0068286

Bogotá D.C., Julio 14 de 2011 - 17:01:05

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	411701570	14/07/2011	92.500.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	571.000.00	571.000.00
				\$571.000.00

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-099379-00000-0000

Fecha: 2011-08-05 15:41:31 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 100

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 14 de 2011 - 17:01:44

3

P-3041

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0072781

Bogotá D.C., Julio 28 de 2011 - 16:47:13

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	432287623	28/07/2011	40.700.000.00

*** Conceptos Pagados ***

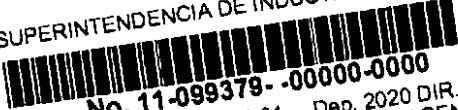
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-03 CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICACIONES EN LA CREACION CORRECCION A SOLICITUD EN TRAMITE / MODIFICA		118.000.00	118.000.00
				\$118.000.00

SON: **CIENTO DIECIOCHO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-099379-00000-0000

Fecha: 2011-08-05 15:41:31
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR. NUEVAS CR
Eve: 378 FASE NACIONAL I
Folios: 100

4

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 28 de 2011 - 16:47:42

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

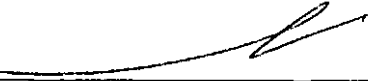
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 0065299
		Bogotá D.C., Julio 06 de 2011 - 12:44:22

RECIBIDO DE : CLARKE MODET NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
RECIBO DE CA	999999999	65274	06/07/2011		507.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. LINDITARIO Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	15.000.00 15.000.00
			\$15.000.00

SON: **QUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-099379-00000-0000
Fecha: 2011-08-05 15:41:31 Dep. 2020 DIR. NUEVASCR
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 378 FASENACIONAL I
Act. 411 PRESENTACION Folios: 100

5

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0072821

Bogotá D.C., Julio 28 de 2011 - 16:47:13

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	432287623	28/07/2011	40.700.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	2.000.00	2.000.00
				\$2.000.00

SON: **DOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-099379- -00000-0000

Fecha: 2011-08-05 15:41:31 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Follos: 100

6

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 28 de 2011 - 16:47:43

COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel (57 1) 6181088 Fax (57 1) 6350824 Email: info@clarkernoder.com.co

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

Clare Dowling

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de

Syngenta Limited

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

Inglaterra y Gales

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en
Bracknell, Berkshire, Reino Unido.

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Tunja, y tp 36448, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos.

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial tales como patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, variedades vegetales, marcas, lemas, nombres y enseñanzas comerciales y denominaciones de origen, así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento, así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para conciliar, cancelar, transigir, comprometer en arbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio, renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 8) Así mismo facullo (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en

a los

días de

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned - Clare DOWLING

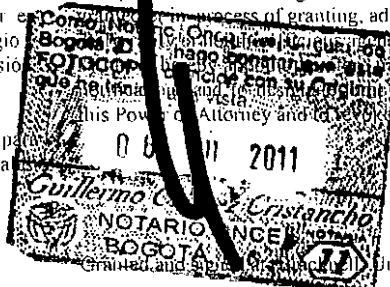
legal representative(s) of:- SYNGENTA Limited

an organization existing under the laws of:- England & Wales

and in present execution of its business activity, domiciled at:- Bracknell, Berkshire, United Kingdom

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, identification card No. 40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as Patents of Invention, Utility Models, Designs, plant varieties, Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin, as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
 - 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
 - 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
 - 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
 - 5) To register domain names before the competent entity.
 - 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related object and waive or renounce the rights mentioned in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To the effect of this mandate the above-named attorneys with powers to receive and take possession of the litigation related object and waive or renounce the rights mentioned in process of granting, admit the facts of the case.
- 8) To the effect of this mandate the above-named attorneys, substitute and/or extrajudicial attorneys, to receive and take possession of the litigation related object and waive or renounce the rights mentioned in process of granting, admit the facts of the case.



on this 27th day of July 2009

Clare Dowling
Firma / signature

Clare DOWLING, Authorised Signatory, Syngenta Limited

CERTIFICADO NOTARIAL

(Cuando el solicitante es SOCIEDAD)

(Poderes otorgados en: El Salvador, Estados Unidos, México y Venezuela)

A los _____ días del mes de _____ de _____
el Notario que suscribe DA FE de que

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)

mayor de edad y domiciliado en _____
_____ firmó de su puño
y letra el documento que antecede

2. Conoce al (a la) otorgante y que este (a) está legalmente capacitado para el otorgamiento

3. El otorgante ha firmado el referido documento en su carácter de _____
de la persona jurídica _____

4. La citada persona jurídica con sede en _____ está legalmente constituida, que tiene actualmente existencia legal y que el acto para el cual se ha otorgado este poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social
5. El otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta que esta es legítima y que está facultado para otorgar este poder
6. Las anteriores certificaciones de los puntos 3, 4 y 5, me constan porque he tenido a la vista los documentos auténticos

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Consúl de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____ de _____
el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)

2. Mayor de edad y domiciliado en _____
_____ firmó en su presencia
el documento que antecede, conoce al otorgante y que este está legalmente capacitado para el otorgamiento

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Consúl de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

Para todos los demás países el Señor Consúl de Colombia o ante quien se otorgue, debe expedir una certificación dejando constancia 1) de la existencia legal de la sociedad, 2) de que esta ejerce actualmente su objeto social, y 3) de que la persona o personas que otorgan el poder están facultadas para hacerlo, dejando constancia así mismo de que tuvo a la vista las pruebas que acrediten tales circunstancias.

LEGALIZACIÓN POR EL CONSUL DE COLOMBIA
O POR APOSTILLA

NOTARIAL CERTIFICATE

(When the applicant is a CORPORATION)

(Powers of attorney granted in: El Salvador, Mexico, U.S.A. and Venezuela)

This _____ day of _____ 2009,
the undersigned Notary CERTIFIES that

1. CLARE DOWLING
(name of the person who signs the power of attorney)

of _____ legal _____ age _____ and _____ her _____ domiciled
in ENGLAND set her hand on the foregoing document

2. The grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

3. The grantor has, executed the foregoing document in his capacity of Authorized representative
of the juridical person Syngeton SA Limited.

4. The mentioned juridical person with place of business in ENGLAND is duly organized, has actual legal existence and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate purposes

5. The grantor has in fact the referred quality and that his/her representation is legal and that he/she is empowered to grant this power of attorney

6. I have based the above certifications 3, 4 and 5 on the authentic documents which for such purpose were exhibited to me

Notary Public

RICHARD GARETH GRIFFITHS
Solicitor & Notary Public
1 Friar St, Reading

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the ENGLAND Notary Public.

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is an INDIVIDUALS)

On this _____ day of _____
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. _____
(name of the person who signs the Power of Attorney)

2. Of legal _____ age _____ and _____
_____ firmó en su presencia the foregoing
document que antecede, conoce al otorgante y que este está legalmente capacitado para el otorgamiento

NOTA: A continuación de lo anterior, el Consúl de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

For all countries outside the Colombian Consúl or before whom it is granted must issue a certification stating 1) the legal existence of the corporation, 2) that the corporate purposes are actually being accomplished, 3) that the person or persons who grant this Power of Attorney are empowered to do it. The Consúl will certify also that the documents evidencing those circumstances were exhibited to him.

LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL OR BY
APOSTILLE

(Hague Convention of 5 October 1961 / Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

Country United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland
Pays Royaume-Uni de Grande-Bretagne et d'Irlande du Nord

2 Has been signed by Richard Gareth Griffiths
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/Attested
6 the/le 06 August 2009

7. by Her Majesty's Principal Secretary of State for Foreign and Commonwealth Affairs /
par le Secrétaire d'Etat Principal des Affaires étrangères et du Commonwealth

9. Stamp:
timbre:



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. An apostille or legalisation certificate only confirms that the signature, seal or stamp on the document is genuine. It does not mean that the contents of the document are correct or that the Foreign & Commonwealth Office approves of the contents.

Traducción oficial hecha por Jimena Escobar Uribe, traductora e intérprete oficial según resolución No. 0369 del Ministerio de Justicia, del documento legalizado mediante la APOSTILLA No. 1238315 de 6 de agosto de 2009 expedida en Reino Unido de Gran Bretaña, el cual corresponde a un documento de poder otorgado por la sociedad SYNGENTA LIMITED, organizada y existente de acuerdo con las leyes de Inglaterra y Gales, domiciliada en Bracknell, Berkshire, Gran Bretaña y certificación notarial, ambos en inglés con idéntico texto en español, razón por la cual no se hace su traducción.

JIMENA ESCOBAR URIBE
Traductor e Intérprete Oficial
Resolución No. 0369 Min. Justicia 1995

Documento de poder firmado el 27 de julio de 2009 por Clare Dowling, firmante autorizada de Syngenta Limited. Sello

Certificado notarial expedido el 28 de julio de 2009 y legalizado por sello notarial y firma.

Sello: Richard Gareth Griffiths, abogado y notario público, 1 Friar St., Reading, Inglaterra.

APOSTILLA

(Convención de la Haya de 5 de octubre de 1961)

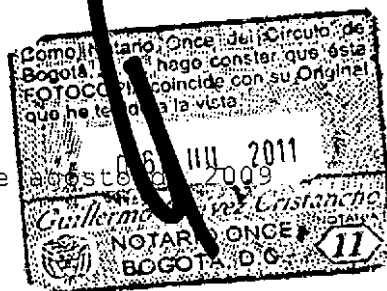
Reino Unido de la Gran Bretaña e Irlanda del Norte

1. País: Reino Unido de la Gran Bretaña e Irlanda del Norte
Este documento público
2. Ha sido firmado por Richard Gareth Griffiths
3. Actuando en su calidad de Notario Público
4. Lleva el sello/estampilla de Dicho Notario Público

CERTIFICADO

5. En Londres

6. El 6 de agosto de 2009



9

7. Por el Secretario de Estado Principal de su Majestad para Asuntos Extranjeros y del Commonwealth

8. NO. 1238315

9. Sello/Estampilla: Oficina Extranjera y del Commonwealth, Londres

10. Firma R. Bawden

Por el secretario de Estado

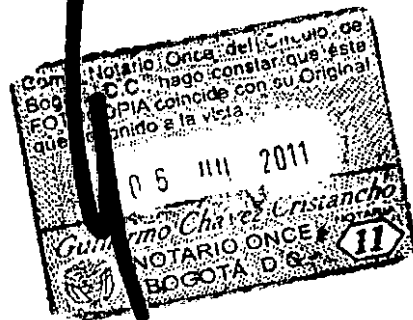
Jimena Escobar Uribe
JIMENA ESCOBAR URIBE
Traductor e Intérprete Oficial
Resolución No. 0369 Min. Justicia 1995

Si este documento va a ser usado en un país que no sea parte de la Convención de la Haya de 5 de octubre de 1961, debe ser presentado a la sección consular de la misión que representa ese país. Una apostilla o certificado de legalización solo confirma que la firma, sello o estampilla sobre el documento es genuina. No significa que el contenido del documento sea correcto o que la Oficina Extranjera y del Commonwealth apruebe su contenido.

JIMENA ESCOBAR

BOGOTÁ 26 A 936

[Handwritten signature]



10

RESUMEN

"Compuestos de fórmula (I), en donde los sustituyentes son como se definen en la reivindicación 1 y son adecuados para el uso como herbicidas."

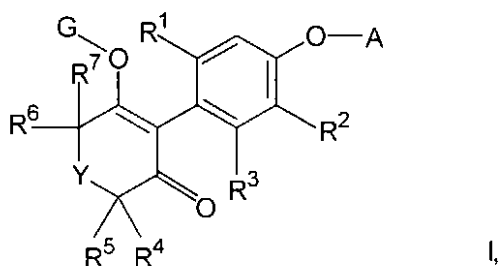
Herbicidas Novedosos

La presente invención se relaciona con dionas cíclicas novedosas activas como herbicidas, y los derivados de éstas, a los proceso para su preparación, a las composiciones que comprenden aquellos compuestos y a sus usos en el control de malezas, especialmente en cultivo de plantas útiles, o en la inhibición del crecimiento de plantas no deseadas.

Se describen dionas cíclicas que tienen acción herbicida, por ejemplo, en WO08/071405 y WO08/145336.

Se han encontrado dionas cíclicas novedosas y derivados de éstas que tienen acción herbicida y propiedades que inhiben el crecimiento.

La presente invención en consecuencia se refiere a compuestos que tienen la Fórmula I



En donde

A es un arilo o heteroarilo mono- o bicíclico que contiene un heteroátomo seleccionado de nitrógeno, oxígeno y azufre y el cual está no sustituido o sustituido,

R¹ es metil, etil, n-propil, isopropil, ciclopropil, halometil, haloetil, vinil, propenil, etinil, propinil, halógeno, metoxi, etoxi, halometoxi o haloetoxi,

12

R^2 y R^3 son independientemente el uno del otro hidrógeno, metil, etil, n-propil, isopropil, ciclopropil, halometil, haloetil, vinil, propenil, etinil, propinil, halógeno, metoxi, etoxi, halometoxi o haloetoxi,

R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son independientemente el uno del otro hidrógeno, C_1 - C_6 alquilo, C_1 - C_6 alquilo sustituido con C_1 - C_4 alcoxi o halógeno, C_2 - C_6 alquenilo, C_2 - C_6 alquenilo sustituido con C_1 - C_4 alcoxi o halógeno, C_2 - C_6 alquinilo, C_2 - C_6 alquinilo sustituido con C_1 - C_4 alcoxi o halógeno, C_3 - C_7 cicloalquilo, C_3 - C_7 cicloalquilo sustituido con C_1 - C_4 alquilo o C_1 - C_4 alcoxi, C_5 - C_7 cicloalquenilo, C_5 - C_7 cicloalquenilo sustituido con C_1 - C_4 alquilo o C_1 - C_4 alcoxi, heterociclilo o heterociclilo sustituido con C_1 - C_4 alquilo o C_1 - C_4 alcoxi, o

R^4 y R^5 , o R^6 y R^7 , junto con los átomos a los cuales ellos están unidos forman un espiro-carbociclilo de 5- a 8- miembros o un espiro-heterociclilo, que contienen uno o dos heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, o

R^5 y R^6 , junto con los átomos a los cuales ellos están unidos, forman un carbociclilo de 5- a 8- miembros o heterociclilo, que contienen uno o dos heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre,

Y es O, $S(O)_n$, C=O, CR^8R^9 o $CR^{10}R^{11}CR^{12}R^{13}$,

n es 0, 1 o 2,

R^8 y R^9 son independientemente el uno del otro hidrógeno, C_1 - C_6 alquilo, C_1 - C_6 alquilo sustituido con C_1 - C_4 alcoxi o halógeno, C_2 - C_6 alquenilo, C_2 - C_6 alquenilo sustituido con C_1 - C_4 alcoxi o halógeno, C_2 - C_6 alquinilo, C_2 - C_6 alquinilo sustituido con C_1 - C_4 alcoxi o halógeno, C_3 - C_7 cicloalquilo, C_3 - C_7 cicloalquilo sustituido con C_1 - C_4 alquilo o C_1 - C_4 alcoxi, C_5 - C_7 cicloalquenilo, C_5 - C_7 cicloalquenilo sustituido con C_1 - C_4 alquilo o C_1 - C_4 alcoxi, heterociclilo o heterociclilo sustituido con C_1 - C_4 alquilo o C_1 - C_4 alcoxi, o

13

R^8 y R^9 , junto con los átomos a los cuales ellos están unidos forman un espiro-carbociclilo de 5- a 8- miembros o un espiro-heterociclilo, que contienen uno o dos heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, y

R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} son independientemente el uno del otro hidrógeno, C_1 - C_6 alquilo o C_1 - C_6 alcoxi, y G es hidrógeno o un metal aceptable en agricultura, un grupo sulfonio, amonio o latente.

En las definiciones de sustituyente de los compuestos de Fórmula I, cada mitad alquilo bien sea sola o como parte de un grupo más grande (tal como alcoxi, alquiltio, alcoxycarbonilo, alquilcarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo) es una cadena lineal o ramificada y es, por ejemplo, metil, etil, n-propil, n-butil, n-pentil, n-hexil, isopropil, n-butil, sec-butil, isobutil, ter-butil o neopentil. Los grupos alquilo son grupos C_1 - C_6 alquilo adecuados, pero preferiblemente son grupos C_1 - C_4 alquilo o C_1 - C_3 alquilo, y más preferiblemente, grupos C_1 - C_2 alquilo.

Las mitades alquenilo y alquinilo pueden estar en forma de cadenas lineales o ramificadas, y las mitades alquenilo, en donde sea apropiado, pueden tener la configuración ya sea (E)- o (Z)-. Son ejemplos el vinilo, el alilo y el propargilo. Las mitades alquenilo y alquinilo pueden contener uno o más dobles enlaces y/o triples enlaces en cualquier combinación. Se entiende, que el alenilo y el alquilinilalquenilo están incluidos en estos términos.

El halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo.

14

Los grupos haloalquilo son grupos alquilo que están sustituidos con uno o más del mismo 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 , $(\text{CH}_3)_2\text{CF}$, CF_3CH_2 o CHF_2CH_2 .

En el contexto de la presente especificación, el término "arilo" se refiere a sistemas de anillo que pueden ser mono o bicíclico. Ejemplos de tales anillos incluyen fenilo y naftilo. Un grupo arilo preferido es el fenilo.

El término "heteroarilo" se refiere preferiblemente a un sistema de anillo aromático que contiene por lo menos un heteroátomo y que consiste bien sea de un único anillo o de dos anillos fusionados. Preferiblemente, los anillos únicos contendrán hasta tres heteroátomos y los sistemas bicíclicos hasta cuatro heteroátomos los cuales se escogen preferiblemente de nitrógeno, oxígeno y azufre. Los ejemplos de tales grupos incluyen furil, tienil, pirrolil, pirazolil, imidazolil, 1,2,3-triazolil, 1,2,4-triazolil, oxazolil, isoxazolil, tiazolil, isotiazolil, 1,2,4-oxadiazolil, 1,3,4-oxadiazolil, 1,2,5-oxadiazolil, 1,2,3-tiadiazolil, 1,2,4-tiadiazolil, 1,3,4-tiadiazolil, 1,2,5-tiadiazolil, piridil, pirimidinil, piridazinil, pirazinil, 1,2,3-triazinil, 1,2,4-triazinil, 1,3,5-triazinil, benzofuril, bencisofuril, benzotienil, bencisotienil, indolil, isoindolil, indazolil, benzotiazolil, bencisotiazolil, benzoxazolil, bencisoxazolil, bencimidazolil, 2,1,3-benzoxadiazol, quinolinil, isoquinolinil, cinolinil, ftalazinil, quinazolinil, quinoxalinil, naftiridinil, benzotriazinil, purinil, pteridinil e indolizinil.

El término "heterociclilo" se refiere preferiblemente a un no-aromático preferiblemente sistemas de anillos monocíclicos o bicíclicos que contienen hasta siete átomos incluyendo uno o más (preferiblemente uno o dos) heteroátomos seleccionados de O, S y N. Ejemplos de tales anillos incluyen tetrahidropirano, 1,3-dioxolano, oxetano, tetrahydrofurano, morfolina, tiomorfolina y piperazina.

15

Los cicloalquilo incluyen preferiblemente ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. El cicloalquilalquilo preferentemente es ciclopropilmetilo. El cicloalquenilo incluye preferiblemente ciclopentenilo y ciclohexenilo.

Los anillos carbocíclicos incluyen grupos arilo, cicloalquilo o carbocíclico, y los grupos cicloalquenilo.

Cuando se presentan sustituyentes opcionales sobre el arilo, heteroarilo y los carbociclos, estos se seleccionan preferiblemente e independientemente de halógeno, nitro, ciano, rodano, isotiocianato, C₁-C₆alquilo, C₁-C₆haloalquilo, C₁-C₆alcoxiC₁-C₆alquilo, C₂-C₆alquenilo, C₂-C₆haloalquenilo, C₂-C₆alquinilo, C₃-C₇ cicloalquilo (opcionalmente sustituido en sí mismo con C₁-C₆alquilo o halógeno), C₅₋₇cicloalquenilo (opcionalmente sustituido en sí mismo con C₁-C₆alquilo o halógeno).

hidróxi, C₁-C₁₀alcoxi, C₁-C₁₀alcoxi(C₁-C₁₀)alcoxi, tri(C₁-C₄)alquilsilil(C₁-C₆)alcoxi, C₁-C₆alcoxycarbonil(C₁-C₁₀)alcoxi, C₁-C₁₀haloalcoxi, aril(C₁-C₄)alcoxi, (en donde el grupo arilo opcionalmente está sustituido con un halógeno o con C₁-C₆alquilo), C₃-C₇ cicloalquilo (en donde el grupo cicloalquilo opcionalmente está sustituido con C₁-C₆alquilo o halógeno) C₃-C₁₀alqueniloxi, C₃-C₁₀alquiniloxi, mercapto, C₁-C₁₀alquiltio, C₁-C₁₀haloalquiltio, aril(C₁-C₄)alquiltio, C₃-C₇cicloalquiltio (en donde el grupo cicloalquilo está opcionalmente sustituido con C₁-C₆alquilo o halógeno) tri(C₁-C₄)alquilsilil(C₁-C₆)alquiltio, ariltio, C₁-C₆alquilsulfonil, C₁-C₆haloalquilsulfonil, C₁-C₆haloalquilsulfonil, arilsulfonil, tri(C₁-C₄)alquilsilil, arildi(C₁-C₄)alquilsilil, C₁-C₄alquildiarilsilil, triarilsilil, C₁-C₁₀alquilcarbonil, HO₂C, C₁-C₁₀alcoxycarbonil, aminocarbonil, C₁-C₆alquilaminocarbonil, di(C₁-C₆alquil)-aminocarbonil, N-(C₁-C₃alquil)-N-(C₁-C₃alcoxi)aminocarbonil, C₁-C₆alquilcarboniloxi, arilcarboniloxi, di(C₁-C₆)alquilaminocarboniloxi, arilo (opcionalmente sustituido en sí mismo con C₁-C₆alquilo o halógeno), heteroarilo (opcionalmente sustituido en sí mismo con C₁-C₆alquilo o halógeno), heterociclilo (opcionalmente sustituido en sí mismo con C₁-C₆alquilo o halógeno), ariloxi (en donde el grupo arilo opcionalmente está sustituido con C₁-C₆alquilo

o halógeno), heteroariloxi (en donde el grupo heteroarilo opcionalmente esta sustituido con C₁-C₆alquilo o halógeno), heterocicliloxi (en donde el grupo heterociclilo opcionalmente esta sustituido con C₁-C₆alquilo o halógeno), amino, C₁-C₆alquilamino, di(C₁-C₆)alquilamino, C₁-C₆alquilcarbonilamino, N-(C₁-C₆)alquilcarbonilo-N-(C₁-C₆)alquilamino, arilcarbonilo, (en donde el grupo arilo está opcionalmente sustituido en sí mismo con halógeno o C₁-C₆alquilo) o dos posiciones adyacentes sobre un sistema arilo o heteroarilo se pueden ciclicizar para formar un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5, 6 o 7 miembros, opcionalmente sustituido en sí mismo con halógeno o C₁-C₆alquilo. Otros sustituyentes para el arilo o heteroarilo incluyen arilcarbonilamino (en donde el grupo arilo esta sustituido con C₁-C₆alquilo o halógeno) (C₁-C₆)alcoxycarbonilamino, (C₁-C₆)alcoxycarbonil-N-(C₁-C₆)alquilamino, ariloxycarbonilamino (en donde el grupo arilo esta sustituido con C₁-C₆alquilo o halógeno) ariloxycarbonil-N-(C₁-C₆)alquilamino, (en donde el grupo arilo esta sustituido con C₁-C₆alquilo o halógeno), arilsulfonilamino (en donde el grupo arilo esta sustituido con C₁-C₆alquilo o halógeno), arilsulfonil-N-(C₁-C₆)alquilamino (en donde el grupo arilo esta sustituido con C₁-C₆alquilo o halógeno), aril-N-(C₁-C₆)alquilamino (en donde el grupo arilo esta sustituido con C₁-C₆alquilo o halógeno), arilamino (en donde el grupo arilo esta sustituido con C₁-C₆alquilo o halógeno), heteroarilamino (en donde el grupo arilo esta sustituido con C₁-C₆alquilo o halógeno), heterociclilamino (en donde el grupo heterociclilo esta sustituido con C₁-C₆alquilo o halógeno), aminocarbonilamino, C₁-C₆alquilaminocarbonilamino, di(C₁-C₆)alquilaminocarbonilamino, arilaminocarbonilamino (en donde el grupo arilo esta sustituido con C₁-C₆alquilo o halógeno), aril-N-(C₁-C₆)alquilaminocarbonilamino (en donde el grupo arilo esta sustituido con C₁-C₆alquilo o halógeno), C₁-C₆alquilaminocarbonil-N-(C₁-C₆)alquilamino, di(C₁-C₆)alquilaminocarbonil-N-(C₁-C₆)alquilamino, arilaminocarbonil-N-(C₁-C₆)alquilamino (en donde el grupo arilo esta sustituido con C₁-C₆alquilo o halógeno) y aril-N-(C₁-C₆)alquilaminocarbonil-N-(C₁-C₆)alquilamino (en donde el grupo arilo esta sustituido con C₁-C₆alquilo o halógeno).

17

La invención también se relaciona con sales aceptables en agricultura que puedan formar los compuestos de la Fórmula I con metales de transición, metales alcalinos y bases de metales alcalinotérreos, aminas, bases de amonio cuaternario o bases sulfonio terciarias.

Entre los metales de transición, los metales alcalinos y los alcalinotérreos que forman sales, se debe hacer especial mención a los hidróxidos de cobre, hierro, litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, y preferiblemente los hidróxidos, bicarbonatos y carbonatos de sodio y potasio.

Ejemplos de aminas adecuadas para la formación de sales de amonio incluyen amoniaco así como también aminas primarias, secundarias y terciarias, C₁-C₁₈alquilaminas, C₁-C₄hidroxialquilaminas y C₂-C₄alcoxialquilaminas, por ejemplo metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, los cuatro isómeros de la butilamina, n-amilamina, isoamilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, metiletilamina, metilisopropilamina, metilhexilamina, metilnonilamina, metilpentadecilamina, metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilfenilamina, etiloctilamina, hexilheptilamina, hexiloctilamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, di-isopropilamina, di-n-butilamina, di-n-amilamina, di-isoamilamina, 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-dimetil-but-2-enilamina, dibut-2-enilamina, n-hex-2-enilamina, propilendiamina, trimetilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, tri-isopropilamina, tri-n-butilamina, tri-isobutilamina, 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, bencidinas,

naftilaminas y o-, m- y p-cloroanilinas; pero especialmente trietilamina, isopropilamina y di-isopropilamina.

Las bases preferidas de amonio cuaternario adecuadas para la correspondiente formación de sal, por ejemplo, para la fórmula $[N(R_a R_b R_c R_d)] OH$, en donde R_a , R_b , R_c y R_d son cada uno independientemente de los otros hidrógeno, C_1 - C_4 alquilo. Se pueden obtener otras bases tetra-alquilamonio adecuadas con otros aniones, por ejemplo, por reacciones de intercambio aniónico.

Las bases preferidas de sulfonio terciario, adecuadas para la formación de la sal correspondiente, por ejemplo, para la Fórmula $[SR_e R_f R_g] OH$, en donde R_e , R_f y R_g son cada uno independientemente de los otros, C_1 - C_4 alquilo. Se prefiere especialmente el hidróxido de trimetilsulfonio. Las bases sulfonio adecuadas se pueden obtener por reacción con tioéteres, en particular dialquilsulfuros, con haluros de alquilo, seguida de la conversión a la base adecuada, por ejemplo un hidróxido, por reacción de intercambio aniónico.

Se debe entender que en aquellos compuestos de Fórmula I donde G es un metal, amonio o sulfonio como se mencionó anteriormente y como tales representan un catión. La carga negativa correspondiente está ampliamente deslocalizada a lo largo de la unidad $O-C=C-C=O$.

Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención también incluyen hidratos que se pueden producir durante la formación de la sal.

Los grupos G latente, se seleccionan de tal manera que permitan su remoción por un proceso bioquímico, químico o físico o una combinación de ellos para producir los compuestos de fórmula I en donde G es H antes, durante o después de la aplicación al

19

área tratada o a las plantas. Los ejemplos de estos procesos incluyen degradación enzimática, hidrólisis química y fotólisis. Los compuestos que producen tales grupos G pueden ofrecer ciertas ventajas, tales como penetración mejorada de la cutícula de las plantas tratadas, aumento de la tolerancia de los cultivos, compatibilidad mejorada o estabilidad en mezclas formuladas que contienen otros herbicidas, protectores de herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, fungicidas o insecticidas o lixiviación reducida en los suelos.

El grupo G latente se selecciona preferiblemente de los grupos C₁-C₈alquilo, C₂-C₈haloalquilo, fenilC₁-C₈alquil (en donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido con C₁-C₃alquilo, C₁-C₃haloalquilo, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinil, C₁-C₃alquilsulfonil, halógeno, ciano, o por nitro), heteroaril C₁-C₈alquil (en donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con C₁-C₃alquilo, C₁-C₃haloalquilo, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinil, C₁-C₃alquilsulfonil, halógeno, ciano, o por nitro), C₃-C₈alquenil, C₃-C₈haloalquenil, C₃-C₈alquinil, C(X^a)-R^a, C(X^b)-X^c-R^b, C(X^d)-N(R^c)-R^d, -SO₂-R^e, -P(X^e)(R^f)-R^g o CH₂-X^f-R^h en donde X^a, X^b, X^c, X^d, X^e y X^f son independientemente el uno del otro oxígeno o azufre;

R^a es H, C₁-C₁₈alquilo, C₂-C₁₈alquenilo, C₂-C₁₈alquinilo, C₁-C₁₀haloalquilo, C₁-C₁₀cianoalquilo, C₁-C₁₀nitroalquilo, C₁-C₁₀aminoalquilo, C₁-C₅alquilamino(C₁-C₅)alquilo, C₂-C₈dialquilamino(C₁-C₅)alquilo, C₃-C₇cicloalquil(C₁-C₅)alquilo, C₁-C₅alcoxi(C₁-C₅)alquilo, C₃-C₅alqueniloxi(C₁-C₅)alquilo, C₃-(C₁-C₅)oxialquilo, C₁-C₅alquiltio(C₁-C₅)alquilo, C₁-C₅alquilsulfinil(C₁-C₅)alquilo, C₁-C₅alquilsulfonil(C₁-C₅)alquilo, C₂-C₈alquilidenoaminoxi(C₁-C₅)alquilo, C₁-C₅alquilcarbonil(C₁-C₅)alquilo, C₁-C₅alcoxycarbonil(C₁-C₅)alquilo, aminocarbonil(C₁-C₅)alquilo, C₁-C₅alquilaminocarbonil (C₁-C₅)alquilo. C₂-C₈dialquilaminocarbonil(C₁-C₅)alquilo, C₁-C₅alquilcarbonilamino(C₁-C₅)alquilo, N-(C₁-C₅)alquilcarbonil-N-(C₁-C₅)alquilamino(C₁-C₅)alquilo, C₃-C₆trialquilsilil(C₁-C₅)alquilo, fenil(C₁-C₅)alquilo (en donde el fenilo opcionalmente puede estar sustituido con C₁-C₃alquilo, C₁-20

C₃haloalquilo, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinil, C₁-C₃alquilsulfonil, halógeno, ciano, o por nitro), heteroaril(C₁-C₅)alquilo, (en donde el heteroarilo opcionalmente puede estar sustituido con C₁-C₃alquilo, C₁-C₃haloalquilo, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinil, C₁-C₃alquilsulfonil, halógeno, ciano, o por nitro), C₂-C₅haloalquenil, C₃-C₈cicloalquilo, fenilo o fenilo sustituido con C₁-C₃alquilo, C₁-C₃haloalquil, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido con C₁-C₃alquilo, C₁-C₃haloalquil, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halógeno, ciano o nitro,

R^b es C₁-C₁₈alquilo, C₃-C₁₈alquenilo, C₃-C₁₈alquinilo, C₂-C₁₀haloalquilo, C₁-C₁₀cianoalquilo, C₁-C₁₀nitroalquilo, C₂-C₁₀aminoalquilo, C₁-C₅alquilamino(C₁-C₅)alquilo, C₂-C₈dialquilamino(C₁-C₅)alquilo, C₃-C₇cicloalquil(C₁-C₅)alquilo, C₁-C₅alcoxi (C₁-C₅)alquilo, C₃-C₅alqueniloxi(C₁-C₅)alquilo, C₃-C₅alquiniloxi(C₁-C₅)alquilo, C₁-C₅alquiltio(C₁-C₅)alquilo, C₁-C₅alquilsulfinil(C₁-C₅)alquilo, C₁-C₅alquilsulfonil(C₁-C₅)alquilo, C₂-C₈alquilidenoaminoxi(C₁-C₅)alquilo, C₁-C₅alquilcarbonil(C₁-C₅)alquilo, C₁-C₅alcoxycarbonil(C₁-C₅)alquilo, aminocarbonil(C₁-C₅)alquilo, C₁-C₅alquilaminocarbonil (C₁-C₅)alquilo, C₂-C₈dialquilaminocarbonil(C₁-C₅)alquilo, C₁-C₅alquilcarbonilamino(C₁-C₅)alquilo, N-(C₁-C₅)alquilcarbonil-N-(C₁-C₅)alquilamino(C₁-C₅)alquilo, C₃-C₆trialquilsilil (C₁-C₅)alquilo, fenil(C₁-C₅)alquilo (en donde el fenilo opcionalmente puede estar sustituido con C₁-C₃alquilo, C₁-C₃haloalquilo, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinil, C₁-C₃alquilsulfonil, halógeno, ciano, o por nitro), heteroaril C₁-C₅alquil, (en donde el heteroarilo opcionalmente puede estar sustituido con C₁-C₃alquilo, C₁-C₃haloalquilo, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinil, C₁-C₃alquilsulfonil, halógeno, ciano, o por nitro), C₃-C₅haloalquenilo, C₃-C₈cicloalquilo, fenilo o fenilo sustituido con C₁-C₃alquilo, C₁-C₃haloalquilo, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido con C₁-C₃alquilo, C₁-C₃haloalquilo, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halógeno, ciano o nitro,

R^c y R^d son cada uno independientemente del otro hidrógeno, C_1-C_{10} alquilo, C_3-C_{10} alquenilo, C_3-C_{10} alquinilo, C_2-C_{10} haloalquilo, C_1-C_{10} cianoalquilo, C_1-C_{10} nitroalquilo, C_1-C_{10} aminoalquilo, C_1-C_5 alquilamino(C_1-C_5)alquilo, C_2-C_8 dialquilamino(C_1-C_5)alquilo, C_3-C_7 cicloalquil(C_1-C_5)alquilo, C_1-C_5 alcoxi(C_1-C_5)alquilo, C_3-C_5 alqueniloxi(C_1-C_5)alquilo, C_3-C_5 alquiniloxi(C_1-C_5)alquilo, C_1-C_5 alquiltio(C_1-C_5)alquilo, C_1-C_5 alquilsulfinil(C_1-C_5)alquilo, C_1-C_5 alquilsulfonil(C_1-C_5)alquilo, C_2-C_8 alquilidenoaminoxi(C_1-C_5)alquilo, C_1-C_5 alquilcarbonil(C_1-C_5)alquilo, C_1-C_5 alcoxycarbonil(C_1-C_5)alquilo, aminocarbonil(C_1-C_5)alquilo, C_1-C_5 alquilaminocarbonil (C_1-C_5)alquilo, C_2-C_8 dialquilaminocarbonil(C_1-C_5)alquilo, C_1-C_5 alquilcarbonilamino(C_1-C_5)alquilo, $N-(C_1-C_5)$ alquilcarbonil- $N-(C_2-C_5)$ alquilaminoalquilo, C_3-C_6 trialquilsilil(C_1-C_5)alquilo, fenil(C_1-C_5)alquilo (en donde el fenilo opcionalmente puede estar sustituido con C_1-C_3 alquilo, C_1-C_3 haloalquilo, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, C_1-C_3 alquiltio, C_1-C_3 alquilsulfinil, C_1-C_3 alquilsulfonil, halógeno, ciano, o por nitro), heteroaril(C_1-C_5)alquilo, (en donde el heteroarilo opcionalmente puede estar sustituido con C_1-C_3 alquilo, C_1-C_3 haloalquil, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, C_1-C_3 alquiltio, C_1-C_3 alquilsulfinil, C_1-C_3 alquilsulfonil, halógeno, ciano, o por nitro), C_2-C_5 haloalquenilo, C_3-C_8 cicloalquilo, fenilo o fenilo sustituido con C_1-C_3 alquilo, C_1-C_3 haloalquilo, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido con C_1-C_3 alquilo, C_1-C_3 haloalquilo, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, halógeno, ciano o nitro, heteroarilamino o heteroarilamino sustituido con C_1-C_3 alquilo, C_1-C_3 haloalquilo, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, halógeno, ciano o nitro, diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido con C_1-C_3 alquilo, C_1-C_3 haloalquilo, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, halógeno, ciano o nitro, fenilamino o fenilamino sustituido C_1-C_3 alquilo, C_1-C_3 haloalquilo, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, halógeno, ciano o nitro, difenilamino o difenilamino sustituido con C_1-C_3 alquilo, C_1-C_3 haloalquilo, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, halógeno, ciano o nitro, o C_3-C_7 cicloalquilamino, di- C_3-C_7 cicloalquilamino o C_3-C_7 cicloalcoxi o R^c y R^d se pueden unir para formar un anillo de 3-7 miembros, que contiene opcionalmente un heteroátomo seleccionado de O o S, R^e es C_1-C_{10} alquilo, C_2-C_{10} alquenilo, C_2-C_{10} alquinilo, C_1-C_{10} haloalquilo, C_1-C_{10} cianoalquilo, C_1-C_{10} nitroalquilo, C_1-C_{10} aminoalquilo, C_1-

C_5 alquilamino(C_1-C_5)alquilo, C_2-C_8 dialquilamino(C_1-C_5)alquilo, C_3-C_7 cicloalquil(C_1-C_5)alquilo, C_1-C_5 alcoxi(C_1-C_5)alquilo, C_3-C_5 alqueniloxi(C_1-C_5)alquilo, C_3-C_5 alquiniloxi(C_1-C_5)alquilo, C_1-C_5 alquiltio(C_1-C_5)alquilo, C_1-C_5 alquilsulfinil(C_1-C_5)alquilo, C_1-C_5 alquilsulfonil(C_1-C_5)alquilo, C_2-C_8 alquilidenoaminox(C_1-C_5)alquilo, C_1-C_5 alquilcarbonil(C_1-C_5)alquilo, C_1-C_5 alcoxycarbonil(C_1-C_5)alquilo, aminocarbonil(C_1-C_5)alquilo, C_1-C_5 alquilaminocarbonil(C_1-C_5)alquilo, C_2-C_8 dialquilaminocarbonil(C_1-C_5)alquilo, C_1-C_5 alquilcarbonilamino(C_1-C_5)alquilo, $N-(C_1-C_5)$ alquilcarbonil- $N-(C_1-C_5)$ alquilamino(C_1-C_5)alquilo, C_3-C_6 trialquilosilil(C_1-C_5)alquilo, fenil(C_1-C_5)alquilo (en donde el fenilo opcionalmente puede estar sustituido con C_1-C_3 alquilo, C_1-C_3 haloalquilo, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, C_1-C_3 alquiltio, C_1-C_3 alquilsulfinil, C_1-C_3 alquilsulfonil, halógeno, ciano, o por nitro), heteroaril(C_1-C_5)alquilo (en donde el heteroarilo opcionalmente puede estar sustituido con C_1-C_3 alquilo, C_1-C_3 haloalquilo, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, C_1-C_3 alquiltio, C_1-C_3 alquilsulfinil, C_1-C_3 alquilsulfonil, halógeno, ciano, o por nitro), C_2-C_5 haloalquenilo, C_3-C_8 cicloalquilo, fenilo o fenilo sustituido con C_1-C_3 alquilo, C_1-C_3 haloalquilo, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido con C_1-C_3 alquilo, C_1-C_3 haloalquilo, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, halógeno, ciano o nitro, heteroarilamino o heteroarilamino sustituido con C_1-C_3 alquilo, C_1-C_3 haloalquilo, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, halógeno, ciano o nitro, diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido con C_1-C_3 alquilo, C_1-C_3 haloalquilo, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, halógeno, ciano o nitro, fenilamino o fenilamino sustituido con C_1-C_3 alquilo, C_1-C_3 haloalquilo, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, halógeno, ciano o nitro, difenilamino, o difenilamino sustituido con C_1-C_3 alquilo, C_1-C_3 haloalquilo, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, halógeno, ciano o nitro, o C_3-C_7 cicloalquilamino, di- C_3-C_7 cicloalquiloamino o C_3-C_7 cicloalcoxi, C_1-C_{10} alcoxi, C_1-C_{10} haloalcoxi, C_1-C_5 alquiloamino o C_2-C_8 dialquiloamino,

R^f y R^g son cada uno independientemente del otro, C_1 - C_{10} alquilo, C_2 - C_{10} alquenilo, C_2 - C_{10} alquinilo, C_1 - C_{10} alcoxi, C_1 - C_{10} haloalquilo, C_1 - C_{10} cianoalquilo, C_1 - C_{10} nitroalquilo, C_1 - C_{10} aminoalquilo, C_1 - C_5 alquilamino(C_1 - C_5)alquilo, C_2 - C_8 dialquilamino(C_1 - C_5)alquilo, C_3 - C_7 cicloalquilo(C_1 - C_5)alquilo, C_1 - C_5 alcoxi(C_1 - C_5)alquilo, C_3 - C_5 alqueniloxi(C_1 - C_5)alquilo, C_3 - C_5 alquiniloxi(C_1 - C_5)alquilo, C_1 - C_5 alquiltio(C_1 - C_5)alquilo, C_1 - C_5 alquilsulfinil(C_1 - C_5)alquilo, C_1 - C_5 alquilsulfonil(C_1 - C_5)alquilo, C_2 - C_8 alquilidenoaminoxil(C_1 - C_5)alquilo, C_1 - C_5 alquilcarbonil(C_1 - C_5)alquilo, C_1 - C_5 alcoxycarbonil(C_1 - C_5)alquilo, aminocarbonil(C_1 - C_5)alquilo, C_1 - C_5 alquilaminocarbonil(C_1 - C_5)alquilo, C_2 - C_8 dialquilaminocarbonil C_1 - C_5 alquilo, C_1 - C_5 alquilcarbonilamino(C_1 - C_5)alquilo, N -(C_1 - C_5)alquilcarbonil- N -(C_2 - C_5)alquilaminoalquilo, C_3 - C_8 trialquilsilil(C_1 - C_5)alquilo, fenil(C_1 - C_5)alquilo (en donde el fenilo opcionalmente puede estar sustituido con C_1 - C_3 alquilo, C_1 - C_3 haloalquilo, C_1 - C_3 alcoxi, C_1 - C_3 haloalcoxi, C_1 - C_3 alquitio, C_1 - C_3 alquilsulfinil, C_1 - C_3 alquilsulfonil, halógeno, ciano o nitro), heteroaril(C_1 - C_5)alquilo (en donde el heteroarilo opcionalmente puede estar sustituido con C_1 - C_3 alquilo, C_1 - C_3 haloalquilo, C_1 - C_3 alcoxi, C_1 - C_3 haloalcoxi, C_1 - C_3 alquitio, C_1 - C_3 alquilsulfinil, C_1 - C_3 alquilsulfonil, halógeno, ciano o nitro), C_2 - C_5 haloalquenil, C_3 - C_8 cicloalquilo, fenilo o fenilo sustituido con C_1 - C_3 alquilo, C_1 - C_3 haloalquilo, C_1 - C_3 alcoxi, C_1 - C_3 haloalcoxi, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido con C_1 - C_3 alquilo, C_1 - C_3 haloalquilo, C_1 - C_3 alcoxi, C_1 - C_3 haloalcoxi, halógeno, ciano o con nitro, heteroarilamino o heteroarilamino sustituido con C_1 - C_3 alquilo, C_1 - C_3 haloalquilo, C_1 - C_3 alcoxi, C_1 - C_3 haloalcoxi, halógeno, ciano o con nitro, diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido con C_1 - C_3 alquilo, C_1 - C_3 haloalquilo, C_1 - C_3 alcoxi, C_1 - C_3 haloalcoxi, halógeno, ciano o con nitro, fenilamino o fenilamino sustituido con C_1 - C_3 alquilo, C_1 - C_3 haloalquilo, C_1 - C_3 alcoxi, C_1 - C_3 haloalcoxi, halógeno, ciano o con nitro, difenilamino, o difenilamino sustituido con C_1 - C_3 alquilo, C_1 - C_3 haloalquilo, C_1 - C_3 alcoxi, C_1 - C_3 haloalcoxi, halógeno, ciano o con nitro, o C_3 - C_7 cicloalquiloamino, di C_3 - C_7 cicloalquilamino o C_3 - C_7 cicloalcoxi, C_1 - C_{10} haloalcoxi, C_1 - C_5 alquilamino o C_2 - C_8 dialquilamino, benciloxi o fenoxi en donde los grupos bencilo y fenilo pueden a su vez estar

24

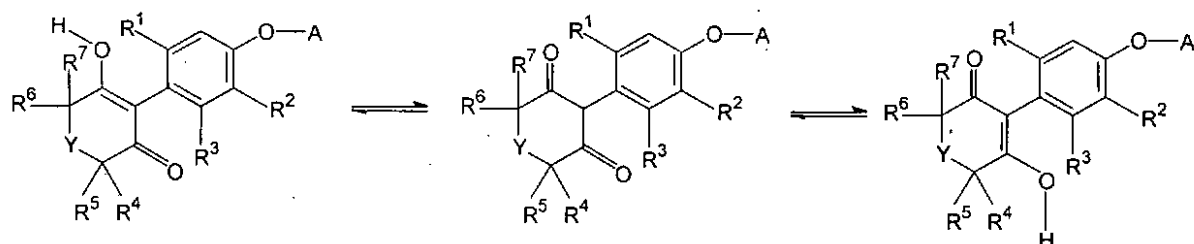
sustituidos con C₁-C₃ alquilo, C₁-C₃ haloalquilo, C₁-C₃ alcoxi, C₁-C₃ haloalcoxi, halógeno, ciano o nitro, y

R^h es C₁-C₁₀ alquilo, C₃-C₁₀ alquenilo, C₃-d₁₀ alquinilo, C₁-C₁₀ haloalquilo, C₁-C₁₀ cianoalquilo, C₁-C₁₀ nitroalquilo, C₂-C₁₀ aminoalquilo, C₁-C₅ alquilamino(C₁-C₅) alquilo, C₂-C₈ dialquilamino(C₁-C₅) alquilo, C₃-C₇ cicloalquil(C₁-C₅) alquilo, C₁-C₅ alcoxi(C₁-C₅) alquilo, C₃-C₅ alqueniloxi(C₁-C₅) alquilo, C₃-C₅ alquiniloxi(C₁-C₅) alquilo, C₁-C₅ alquiltio(C₁-C₅) alquilo, C₁-C₅ alquilsulfinil(C₁-C₅) alquilo, C₁-C₅ alquilsulfonil(C₁-C₅) alquilo, C₂-C₈ alquilidenoaminoxi(C₁-C₅) alquilo, C₁-C₅ alquilcarbonil(C₁-C₅) alquilo, C₁-C₅ alcoxycarbonil(C₁-C₅) alquilo, aminocarbonil(C₁-C₅) alquilo, C₁-C₅ alquilaminocarbonil(C₁-C₅) alquilo, C₂-C₈ dialquilaminocarbonil(C₁-C₅) alquilo, C₁-C₅ alquilcarbonilamino(C₁-C₅) alquilo, N-(C₁-C₅) alquilcarbonil-V-(C₁-C₅) alquilmino(C₁-C₅) alquilo, C₃-C₆ trialquilsilil(C₁-C₅) alquilo, fenil(C₁-C₅) alquilo (En donde el fenilo opcionalmente puede estar sustituido con C₁-C₃ alquilo, C₁-C₃ haloalquilo, C₁-C₃ alcoxi, C₁-C₃ haloalcoxi, C₁-C₃ alquitio, C₁-C₃ alquilsulfinil, C₁-C₃ alquilsulfonil, halógeno, ciano o con nitro), heteroaril(C₁-C₅) alquilo (en donde el heteroarilo opcionalmente puede estar sustituido con C₁-C₃ alquilo, C₁-C₃ haloalquilo, C₁-C₃ alcoxi, C₁-C₃ haloalcoxi, C₁-C₃ alquitio, C₁-C₃ alquilsulfinil, C₁-C₃ alquilsulfonil, halógeno, ciano o nitro), fenoxi(C₁-C₅) alquilo (en donde el fenilo opcionalmente puede estar sustituido con C₁-C₃ alquilo, C₁-C₃ haloalquilo, C₁-C₃ alcoxi, C₁-C₃ haloalcoxi, C₁-C₃ alquitio, C₁-C₃ alquilsulfinil, C₁-C₃ alquilsulfonil, halógeno, ciano o nitro), heteroariloxi(C₁-C₅) alquilo (en donde el heteroarilo opcionalmente puede estar sustituido con C₁-C₃ alquilo, C₁-C₃ haloalquilo, C₁-C₃ alcoxi, C₁-C₃ haloalcoxi, C₁-C₃ alquitio, C₁-C₃ alquilsulfinil, C₁-C₃ alquilsulfonil, halógeno, ciano o nitro), C₃-C₅ haloalquenil, C₃-C₈ cicloalquilo, fenilo o fenilo sustituido con C₁-C₃ alquilo, C₁-C₃ haloalquilo, C₁-C₃ alcoxi, C₁-C₃ haloalcoxi, halógeno o con nitro, o heteroarilo, o heteroarilo sustituido con C₁-C₃ alquilo, C₁-C₃ haloalquilo, C₁-C₃ alcoxi, C₁-C₃ haloalcoxi, halógeno, ciano o con nitro.

En particular, el grupo G latente 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.

El grupo G preferido es el hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, en donde el hidrógeno se prefiere especialmente.

Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes, los compuestos de fórmula I pueden existir en diferentes formas isoméricas. Por ejemplo, cuando G es hidrógeno y R^4 y R^5 son diferentes de R^6 y R^7 , los compuestos de fórmula I pueden existir en diferentes formas tautoméricas:



Esta invención cubre todos los isómeros y tautómeros y mezclas de ellos en todas las proporciones.

También, cuando los sustituyentes contienen dobles enlaces, pueden existir los isómeros *cis*- y *trans*-. Estos isómeros también es tan dentro del alcance de los compuestos reivindicados de la fórmula I.

Preferiblemente, en los compuestos de fórmula I, A es fenilo, naftilo, o un heteroarilo de 5- o 6-miembros o un heteroarilo bicíclico de 8- a 10-miembros.

Preferiblemente, en los compuestos de fórmula I, A está sustituido con halógeno, C₁-C₄alquilo, C₁-C₄haloalquilo, C₂-C₄alquenilo, C₂-C₄haloalquenilo, C₂-C₄alquinilo, C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄haloalcoxi, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilsulfinil, C₁-C₄alquilsulfonil, C₁-C₄haloalquiltio, C₁-C₄haloalquilsulfinil, C₁-C₄haloalquilsulfonil, nitro, ciano, C₃-C₆cicloalquilo, C₁-C₃alquilcarbonilo, C₁-C₄alcoxycarbonilo, aminocarbonilo, C₁-C₃alquilaminocarbonilo, di-C₁-C₃alquilaminocarbonilo, C₁-C₃alquilamino carbonilo, di-C₁-C₃alquilamínocarbonilo, aminotiocarbonilo, C₁-C₃alquil aminotiocarbonilo, C₁-C₃alquilaminotiocarbonilo, C₁-C₄alquilcarbonilamino, C₃-C₆cicloalquilcarbonilamino, C₁-C₄alcoxycarbonilamino, C₁-C₄alquiltiocarbonilamino, C₁-C₃alcoxiC₁-C₃alquilo, C₁-C₆alquiltio C₁-C₆alquilo, C₁-C₆alquilsulfinil C₁-C₆alquilo, C₁-C₆alquilsulfonil C₁-C₆alquilo, C₁-C₃alquilsulfonilo, C₁-C₃haloalquilsulfonilo o diC₁-C₆alquilamino sulfonilo, o 2 sustituyentes sobre los átomos de carbono adyacentes de A juntos forman un C₃-C₄alquilenilo, en donde uno o dos grupos metileno opcionalmente están sustituidos con halógeno, o donde uno o dos de estos grupos metileno se han reemplazado por oxígeno.

Más preferiblemente, A es fenilo, naftilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, cinolinilo, quinolinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo o

27

benzotriazinilo en cada caso sustituido con halógeno, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, nitro o ciano.

R^1 es Preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, ciclopropilo, halógeno, halometoxi o haloetoxi, especialmente metilo o etilo.

Preferiblemente, R^2 es hidrógeno, metilo o halógeno, especialmente hidrógeno.

Preferiblemente, R^3 es hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, ciclopropilo, halógeno, halometoxi o haloetoxi, especialmente hidrógeno, metilo o etilo.

Preferiblemente, R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son independientemente el uno del otro hidrógeno, o C_1 - C_6 alquilo, o R^4 y R^5 , o R^6 y R^7 , junto con los átomos a los cuales están unidos forman un espiro-tetrahidropiranilo o espiro-tetrahidrofuranilo, o R^5 y R^6 junto con los átomos a los cuales están unidos forman un carbociclilo de 6- o 7-miembros.

Preferiblemente, Y es O o CR^8R^9 , en donde R^8 y R^9 son como se definió anteriormente.

Preferiblemente, R^8 y R^9 son independientemente el uno del otro hidrógeno, o metilo, o R^8 y R^9 junto con los átomos a los cuales están unidos forman un espiro-tetrahidropiranilo o un espiro-tetrahidrofuranilo.

Preferiblemente, G es hidrógeno, un grupo $-C(X^a)-R^a$ o $-C(X^b)-X^c-R^b$, donde el significado de X^a , R^a , X^b , X^c y R^b es como se definió anteriormente, y particularmente hidrógeno.

En un grupo particularmente preferido de compuestos de fórmula I, A es fenilo, naftilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, cinolinilo, quinolinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo o benzotriazinilo, en cada caso

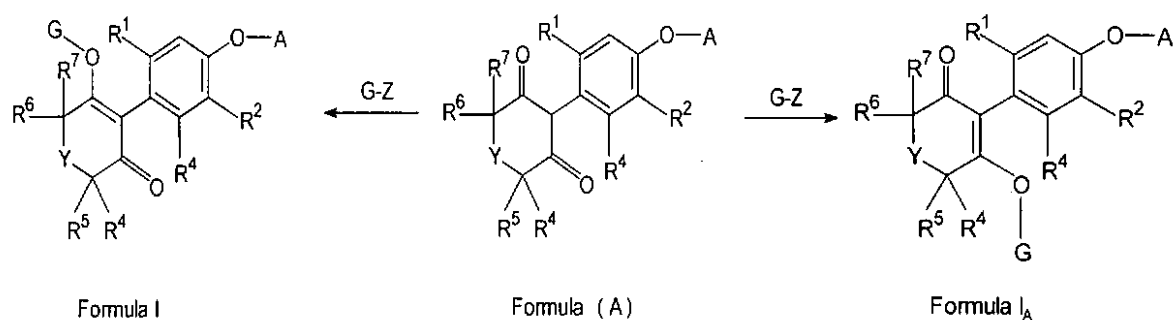
sustituido con halógeno, metilo, trifluorometilo, nitro o ciano, R^1 es etilo, R^2 y R^3 son hidrógeno, R^4 a R^7 son hidrógeno, o metilo o R^5 y R^6 , junto con los átomos a los cuales están unidos, forman un carbociclilo de 6- o 7-miembros,

Y es O o CR^8R^9 , en donde R^8 y R^9 son independientemente el uno del otro hidrógeno, o metilo, o R^8 y R^9 junto con los átomos a los cuales están unidos forman un espiro-tetrahidropirano o un espiro-tetrahidrofuranilo, y G es hidrógeno.

Un compuesto de fórmula I en donde Q es Q_1 y G es C_1 - C_8 alquilo, C_2 - C_8 haloalquilo, fenil C_1 - C_8 alquilo (en donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido con C_1 - C_3 alquilo, C_1 - C_3 haloalquilo, C_1 - C_3 alcoxi, C_1 - C_3 haloalcoxi, C_1 - C_3 alquiltio, C_1 - C_3 alquilsulfinil, C_1 - C_3 alquilsulfonil, halógeno, ciano, o por nitro), heteroarilo C_1 - C_8 alquilo (en donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con C_1 - C_3 alquilo, C_1 - C_3 haloalquilo, C_1 - C_3 alcoxi, C_1 - C_3 haloalcoxi, C_1 - C_3 alquiltio, C_1 - C_3 alquilsulfinil, C_1 - C_3 alquilsulfonil, halógeno, ciano, o por nitro), C_3 - C_8 alquenilo, C_3 - C_8 haloalquenilo, C_3 - C_8 alquinilo, $C(X^a)-R^a$, $C(X^b)-X^c-R^b$, $C(X^d)-N(R^c)-R^d$, $-SO_2-R^e$, $-P(X^e)(R^f)-R^g$ o $CH_2-X^f-R^h$ en 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), el cual es un compuesto de fórmula I en donde G es H, con un reactivo G-Z, en donde G-Z es un agente alquilante tal como un haluro de alquilo (la definición de haluros de alquilo incluye aluros de C_1 - C_8 alquilo simples tales como yoduro de metilo y yoduro de etilo, haluros de alquilo sustituidos tales como clorometil alquil éteres, $Cl-CH_2-X^f-R^h$, en donde X^f es oxígeno, y sulfuros de clorometil alquilo $Cl-CH_2X^f-R^h$, en donde X^f es azufre), un sulfonato de C_1 - C_8 alquilo, o un sulfato de di(C_1 - C_8 alquilo), o con un haluro de C_3 - C_8 alquenilo, o con un haluro de C_3 - C_8 alquinilo, o con un agente de acilación tal como un ácido carboxílico, $HO-C(X^a)R^a$, en donde X^a es oxígeno, un cloruro de ácido, $Cl-C(X^a)R^a$, en donde X^a es oxígeno, un anhídrido ácido, $[R^aC(X^a)]_2O$, en donde X^a es oxígeno, o un isocianato, $R^cN=C=O$, o un cloruro de carbamoilo, $Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d$ (en donde X^d es oxígeno y con la condición que ni R^c o R^d sean hidrógeno), o un cloruro de tiocarbamoilo $Cl-(X^d)-N(R^c)-R^d$ (en donde X^d es azufre y con la condición que ni R^c o R^d sean hidrógeno,) o

29

un cloroformiato, $\text{Cl-C(X}^b\text{)-X}^c\text{-R}^b$, (en donde X^b y X^c son oxígeno), o un clorotioformiato $\text{Cl-C(X}^b\text{)-X}^c\text{-R}^b$ (en donde X^b es oxígeno y X^c es azufre), o un cloroditioformiato $\text{Cl-C(X}^b\text{)-X}^c\text{-R}^b$, (en donde X^b y X^c son azufre), o un isotiocianato, $\text{R}^c\text{N=C=S}$, o por tratamiento secuencial con sulfuro de carbón y un agente alquilante, o con un agente fosforilante tal como un cloruro de fosforilo, $\text{Cl-P(X}^e\text{)(R}^f\text{)-R}^g$ o con un agente sulfonylante tal como un cloruro de sulfonyl $\text{Cl-SO}_2\text{-R}^e$, preferiblemente en presencia de por lo menos un equivalente de base. En donde los sustituyentes R^4 y R^5 no son iguales a los sustituyentes R^6 y R^7 , estas reacciones pueden producir, en adición a un compuesto de fórmula I, un segundo compuesto de fórmula I_A.



Esta invención cubre tanto el compuesto de fórmula I como el compuesto de fórmula I_A, junto con mezclas de estos compuestos en cualquier relación.

La O-alkilación de las 1,3-dionas cíclicas es conocida; los métodos adecuados se describen, por ejemplo, por T. Wheeler, US4436666. Se han reportado procedimientos alternativos por M. Pizzorno y S. Albonico, Chem. Ind. (London), (1972), **425-426**; H. Born *et al.*, J. Chem. Soc., (1953), 1779-1782; M. G. Constantino *et al.*, Synth. Commun., (1992), 22 (19), 2859-2864; Y. Tian *et al.*, Synth. Commun., (1997), 27 (9), 1577-1582; S. Chandra Roy *et al.*, Chem. Letters, (2006), 35 (1), 16-17; P. K. Zubaidha *et al.*, Tetrahedron Lett., (2004), 45, 7187-7188.

La O-acilación de 1,3-dionas cíclicas se puede efectuar por procedimientos similares a aquellos descritos, por ejemplo, por R. Haines, US4175135, y por T. Wheeler, US4422870, US4659372 y US4436666. Típicamente las dionas de fórmula (A) se

pueden tratar con un agente de acilación en presencia de por lo menos un equivalente de una base adecuada, y eventualmente en presencia de un solvente adecuado. La base puede ser inorgánico, tal como un carbonato o un hidróxido de un metal alcalino, o un hidruro metálico. O una base orgánica tal como una amina terciaria o un alcóxido metálico. Ejemplos de bases inorgánicas adecuadas incluyen carbonato de sodio, hidróxido de sodio o de potasio, hidruro de sodio, y las bases orgánicas adecuadas incluyen trialkilaminas, tales como trimetilamina y trietilamina, piridinas u otras bases amina tales como 1,4-diazobicyclo[2.2.2]-octano y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. Las bases preferidas incluyen trietilamina y piridina. Los solventes adecuados para esta reacción se seleccionan de tal manera que sean compatibles con los reactivos e incluyen éteres tales como el tetrahydrofurano y el 1,2-dimetoxietano y solventes halogenados tales como diclorometano y cloroformo.

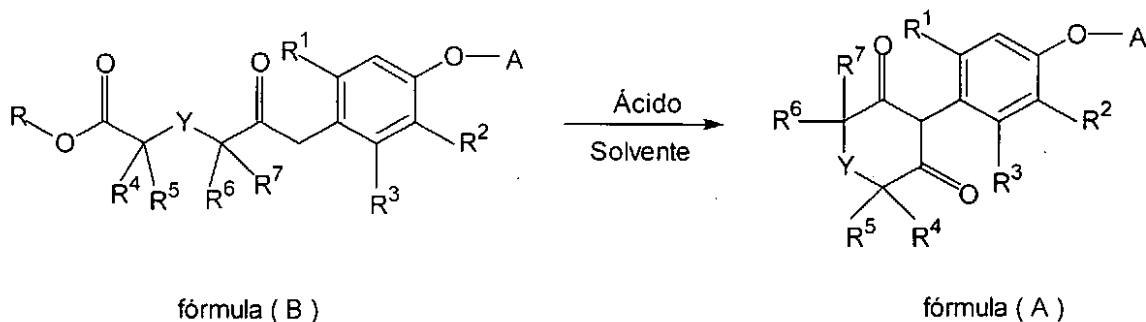
Ciertas bases, tales como piridina y trietilamina, se pueden emplear exitosamente tanto como bases y como solventes. Para los casos en donde el agente de acilación es un ácido carbocíclico, preferiblemente la acilación se efectúa en presencia de un agente de copulación tal como yoduro de 2-cloro-1-metilpiridinio, *N-N'*-díciclohexilcarbodiimida, 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida y *N-N'*-carbodiimidazol, y opcionalmente en presencia de una base tal como trietilamina o piridina en un solvente adecuado tal como tetrahydrofurano, diclorometano o acetonitrilo. Los procedimientos adecuados se describen, por ejemplo, por W. Zhang y G. Pugh, *Tetrahedron Lett.*, (1999), 40 (43), 7595-7598; T. Isobe y T. Ishikawa, *J. Org. Chem.*, (1999), 64 (19), 6984-6988 y K. Nicolaou, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, C. Mathison, *J. Am. Chem. Soc.*, (2005), 127(24), 8872-8888.

La fosforilación de las 1,3-dionas se puede efectuar utilizando un haluro de fosforilo o un haluro de tiofosforilo y una base por procedimientos análogos a aquellos descritos por L. Hodakowski, US4409153.

La sulfonilación de un compuesto de fórmula (A), se puede alcanzar utilizando un haluro de alquilo o arilsulfonilo, preferiblemente en presencia de por lo menos un equivalente de base, por ejemplo por el procedimiento de C. Kowalski y K. Fields, J. Org. Chem., (1981), 46,197-201.

Los compuestos de fórmula (A), en donde Y es $S(O)_n$ y n es 1 o 2 se pueden preparar a partir de los compuestos de fórmula (A) en donde Y es S por oxidación, de acuerdo con un procedimiento análogo al de E. Fehnel y A. Paul, J. Am. Chem. Soc., (1955), 77, 4241-4244.

Un compuesto de fórmula (A), en donde Y es O, S, C=O o $CR^{12}R^{13}$ se puede preparar vía ciclización de un compuesto de fórmula (B), preferiblemente en presencia de un ácido o una base, y opcionalmente en presencia de un solvente adecuado, por métodos análogos a aquellos descritos por T. Wheeler, US4209532. Los compuestos de fórmula (B) se han diseñado particularmente como intermediarios en la síntesis de los compuestos de fórmula I. Los compuestos de fórmula (B) en donde R es hidrógeno, o C_1 - C_4 alquilo, (especialmente metilo, etilo y ter-butilo) se pueden ciclizar bajo condiciones ácidas, preferiblemente en presencia de un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico, ácido fosfórico o reactivo de Eaton, opcionalmente en presencia de un solvente adecuado tal como ácido acético, tolueno o diclorometano.

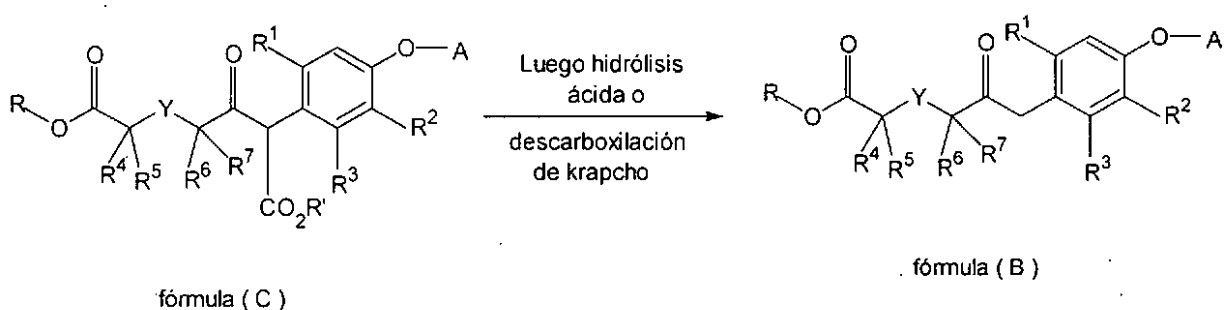


Un compuesto de fórmula (B) en donde R es alquilo (preferiblemente metilo o etilo) se puede ciclizar bajo condiciones ácidas o básicas, preferiblemente bajo condiciones básicas en presencia de por lo menos un equivalente de una base fuerte tal como

de sodio en un solvente tal como tetrahidrofurano, tolueno, dimetilsulfoxido o *N,N*-dimetilformamida.

Un compuesto de fórmula (B), en donde R es H se puede esterificar hasta un compuesto de fórmula (B), en donde R es alquilo, bajo condiciones conocidas (por ejemplo por tratamiento con un alcohol, R-OH, en presencia de un catalizador ácido).

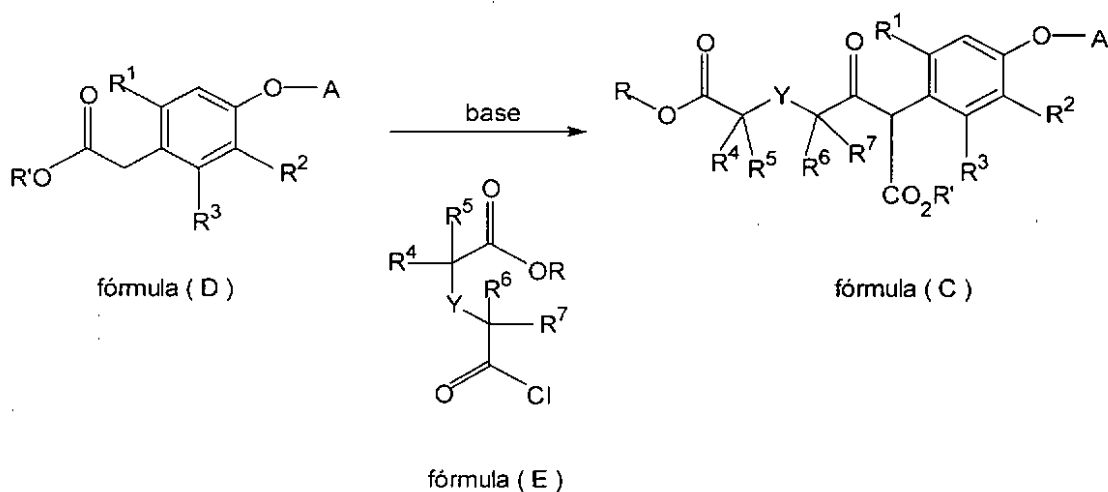
Un compuesto de fórmula (B) en donde R es H se puede preparar por hidrólisis de un compuesto de fórmula (C) en donde R es H o alquilo y R' es alquilo (preferiblemente metilo o etilo), seguido de acidificación de la mezcla de reacción para efectuar descarboxilación, por procesos similares a aquellos descritos, por ejemplo, T. Wheeler, US4209532. Alternativamente, un compuesto de fórmula (B), en donde R es alquilo (preferiblemente metilo) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (C), en donde R es alquilo (preferiblemente metilo), mediante un procedimiento de descarboxilación de Krapcho bajo condiciones conocidas usando reactivos conocidos (ver por ejemplo G. Quallich, P. Morrissey, *Synthesis*, (1993), (1), 51-53).



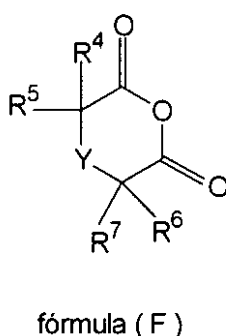
Un compuesto de fórmula (C) en donde R es alquilo se puede preparar por tratamiento de un compuesto de fórmula (D) con un cloruro de ácido carboxílico adecuado de fórmula (E) en donde R es alquilo bajo condiciones básicas. Las bases adecuadas incluyen terbutoxido de potasio, bis(trimetilsilil)amida de sodio y

diisopropilamida de litio y la reacción preferiblemente se hace en un solvente adecuado (tal como tetrahidrofurano o tolueno) a una temperatura entre -80°C y 30°C:

33



Alternativamente, un compuesto de fórmula (C), en donde R es H, se puede preparar por tratamiento de un compuesto de fórmula (D) con una base adecuada (tal como terbutoxido 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 $-80^{\circ}C$ y $30^{\circ}C$) y haciendo reaccionar el anión resultante con un anhídrido adecuado de fórmula (F):



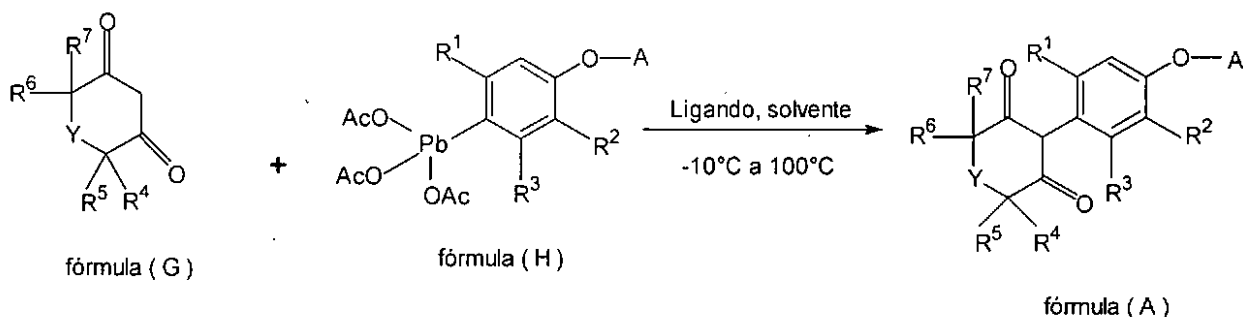
Los compuestos de fórmula (E) y de fórmula (F) son conocidos, o se pueden preparar por métodos similares a partir de materias primas disponibles comercialmente (ver, por ejemplo C. Rouvier, *Tetrahedron Lett.*, (1984), 25 (39), 4371-4374; D. Walba y M. Wand, *Tetrahedron Lett.*, (1982), 23 (48), 4995-4998; T. Terasawa y T. Okada, *J. Org. Chem.*, (1977), 42 (7), 1163-1169 y G. Bennett, W. Houlihan, R. Masón, y R. Engstrom, *J. Med. Chem.*, (1976), 19 (5), 709-714; J. Cason, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, (1963), 630-633).

Los compuestos de fórmula (D) son conocidos (ver, por ejemplo, P. Pie y F. Jung, WO06/040520; M. He *et al.*, WO05/021554; Y. Kohno *et al.*, WO03/029184; W.

34

Marshall, US 3649679; M. Ryozo *et al.*, Chem, Pharm. Bull., (1983), 31 (10), 3424-3445) o se puede preparar por métodos similares a partir de compuestos conocidos.

En otra aproximación, un compuesto de fórmula (A) se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (G) con un tricarboxilato arilado, en presencia de un ligando adecuado y de un solvente adecuado. Reacciones similares se describen en la literatura (por ejemplo, ver, M. Muehlebach *et al.*, WO08/071405; J. Pinhey, B. Rowe, Aust. J. Chem., (1979), 32,1561-6; J. Morgan, J. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, (1990), 3, 715-20). Preferiblemente el tricarboxilato arilado es triacetato arilado de fórmula (H). Preferiblemente el ligando es un heterociclo que contiene nitrógeno tal como *N,N*-dimetilaminopiridina, 1,10-fenantrolina, piridina, bipyridina, o imidazol, y se usa preferiblemente de uno a diez equivalentes del ligando con respecto al compuesto de fórmula (G). el ligando más preferido es *N,N*-dimetilaminopiridina. El solvente es preferiblemente cloroformo, diclorometano o tolueno, el más preferido es cloroformo, o una mezcla de cloroformo y tolueno. Preferiblemente la reacción se lleva a cabo a una temperatura de -10°C a 100°C, lo más preferido es de 40-90°C).

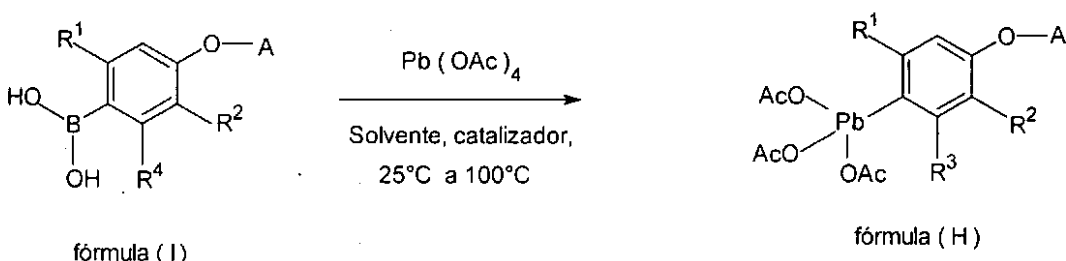


Los compuestos de fórmula (G), en donde Y es O, son compuestos conocidos o se pueden preparar por rutas análogas a aquellas descritas en la literatura (ver, por ejemplo, M. Muehlebach *et al.*, WO08/071405; M. Morgan y E. Heyningen, J. Am. Chem. Soc., (1957), 79,422-424; I. Korobitsyna y K. Pivnitskii, Russian Journal of General Chemistry, (1960), 30,4016-4023; T. Terasawa, y T. Okada, J. Org. Chem., (1977), 42 (7), 1163-1169; R. Anderson *et al.* US5089046; R. Altenbach, K. Agrios, I. Drizin y W. Carroll, Synth. Commun., (2004), 34 (4) 557-565; R. Beaudegnies *et al.*, WO2005/123667; W. Li, G. Wayne, J. Lallaman, S. Chang, y S. Wittenberger, J. Org.

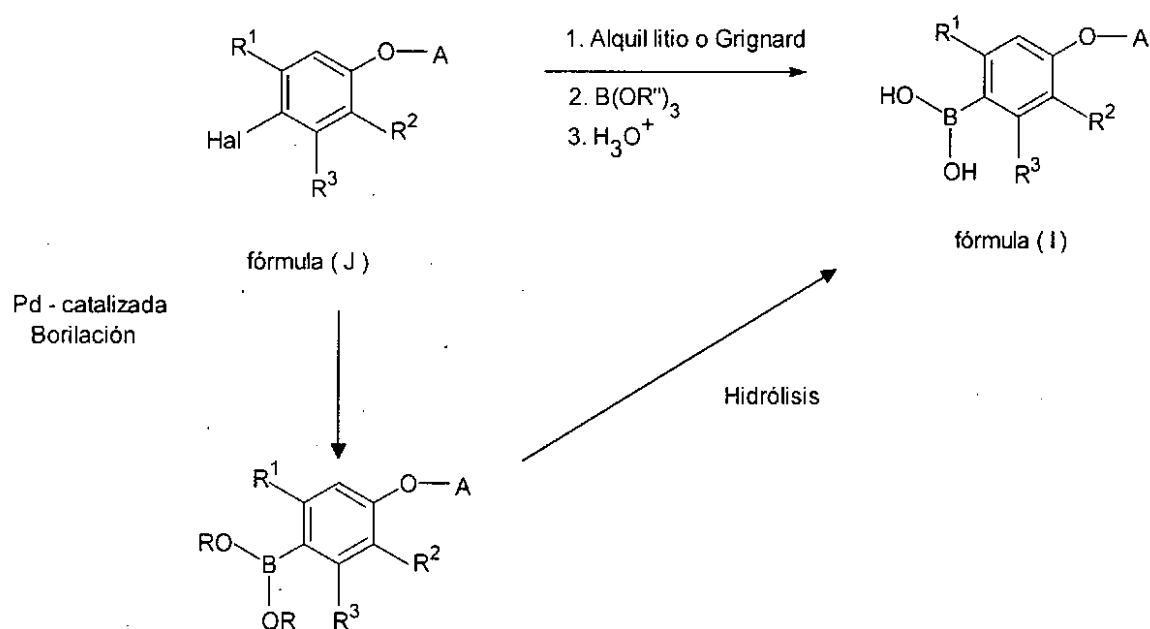
35

Chem. (2006), 71,1725-1727; R. Altenbach, M. Brune, S. Buckner, M. Coghlan, A. Daza, A. Fabiyi, M. Gopalakrishnan, R. Henry, A. Khilevich, M. Kort, I. Milicic, V. Scott, J. Smith, K. Whiteaker, y W. Carroll, J. Med. Chem, (2006), 49(23), 6869-6887; Carroll *et al.*, WO 2001/083484 A1; J. K. Crandall, W. W. Conover, J. Org. Chem. (1978), 43(18), 3533-5; I. K. Korobitsyna, O. P. Studzinskii, Chemistry of Heterocyclic Compounds (1966), (6), 848-854). Los compuestos de fórmula (G), en donde Y es S, son compuestos conocidos o se pueden preparar por rutas análogas a aquellas descritas en la literatura (ver, por ejemplo, E. Fehnel y A. Paul, J. Am. Chem Soc., (1955), 77, 4241-4244; E. Erand P. Margaretha, Helvética Chimica Acta (1992), 75(7), 2265-69; H. Gayer *et al.*, DE 3318648 A1). Los compuestos de fórmula (G), en donde Y es C=O, son compuestos conocidos o se pueden preparar por rutas análogas a aquellas descritas en la literatura (ver, por ejemplo, R. Götz y N. Götz, WO2001/060776 R. Götz *et al.* WO 2000/075095; M. Benbakkar *et al.*, Synth. Commun. (1989) 19(18) 3241-3247; A. Jain y T. Seshadri, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A, (1955), 42, 279; N. Ahmad *et al.*, J. Org. Chem., (2007), 72(13), 4803-4815; F. Effenberger *et al.*, Chem. Ber., (1986), 119, 3394-3404 y las referencias en ellos). Los compuestos de fórmula (G), en donde Y es CR¹²R¹³ son compuestos conocidos o se pueden preparar por rutas análogas a aquellas descritas en la literatura (ver por ejemplo, M. Muehlebach *et al.*, WO08/110307; M. Muehlebach *et al.*, WO08/110308; S. Spessard y B. Stoltz, Organic Letters, (2002), Vol. 4, No. 11, 1943-1946; F. Effenberger *et al.*, Chem. Ber., (1984), 117, 3280-3296; W. Childers *et al.*, Tetrahedron Lett., (2006), 2217-2218; W. Childers *et al.*, US2006/0004108; H. Schneider y C. Luethy, EP1352890; D. Jackson, A. Edmunds, M. Bowden y B. Brockbank, WO2005/105745 y WO2005/105717; R. Beaudegnies, C. Luethy, A. Edmunds, J. Schaetzer y S. Wendeborn, WO2005/123667; J-C. Beloeil, J-Y. Lallemand, T. Frange, Tetrahedron, (1986), Vol. 42. No. 13, 3491-3502; G. Stork y R. Danheiser, J. Org. Chem., (1973), 38(9), 1775-1776; H. Favre *et al.*, Can. J. Chem. (1956), 341329-39; R. Shriner y H. Todd, Org. Synth. Coll. Vol. II, (1943), 200-202).

Un compuesto de fórmula (H) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (I) por tratamiento con tetraacetato en un solvente adecuado (por ejemplo cloroformo) entre 25°C y 100°C (preferiblemente 25-50°C), y opcionalmente en presencia de un catalizador tal como diacetato de mercurio, de acuerdo con los procedimientos descritos en la literatura (ver por ejemplo, K. Shimi, G. Boyer, J-P. Finet y J-P. Galy, Letters in Organic Chemistry, (2005), 2, 407-409; J. Morgan y J. Pinhey, J. Chem. Soc. PerkinTrans. 1,(1990), 3,715-720).

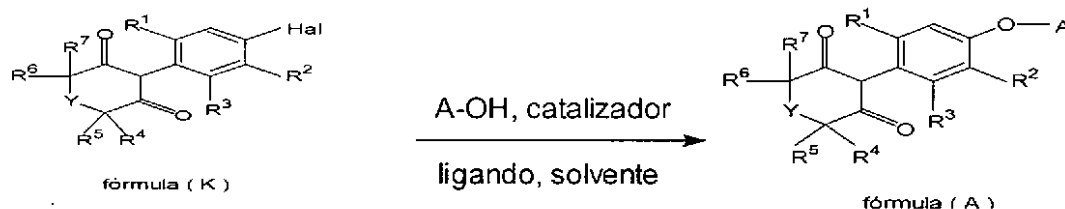


Un ácido aril borónico de fórmula (I) se puede preparar a partir de un haluro de arilo de fórmula (J), en donde Hal es bromo o yodo, por métodos conocidos (ver, por ejemplo, W. Thompson y J. Gaudino, J. Org. Chem, (1984), 49, 5237-5243 y R. Hawkins *et al.*, J. Am. Chem. Soc., (1960), 82, 3053-3059). Por lo tanto un haluro de arilo de fórmula (J) se puede tartar con un alquil litio o con un haluro de alquil magnesio a baja temperatura, y el aril magnesio o el aril litio obtenido se deja reaccionar con un trialquilborato, B(OR'')₃, preferiblemente trimetilborato, para dar un aril dialquilboronato el cual se puede hidrolizar hasta el ácido borónico deseado de fórmula (I) bajo condiciones ácidas. Alternativamente la misma transformación total del compuesto (J) hasta el compuestos (I) se puede alcanzar mediante una reacción de borilación catalizada con paladio bajo condiciones conocidas usando reactivos conocidos (ver por ejemplo, T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, J. Org. Chem. (1995), 60, 7508-7501; y K. L. Billingsley, T. E. Barder, S. L. Buchwald, Angew. Chem. Int. Ed. (2007), 46, 5359-5363), seguido de hidrólisis del éster boronato intermediario.



Los haluros de arilo de fórmula (J) son compuestos conocidos o se pueden hacer por los métodos conocidos a partir de compuestos conocidos (Ver, por ejemplo, R. Trust *et al.*, J. Med. Chem., (1979), 22 (9), 1068-1074).

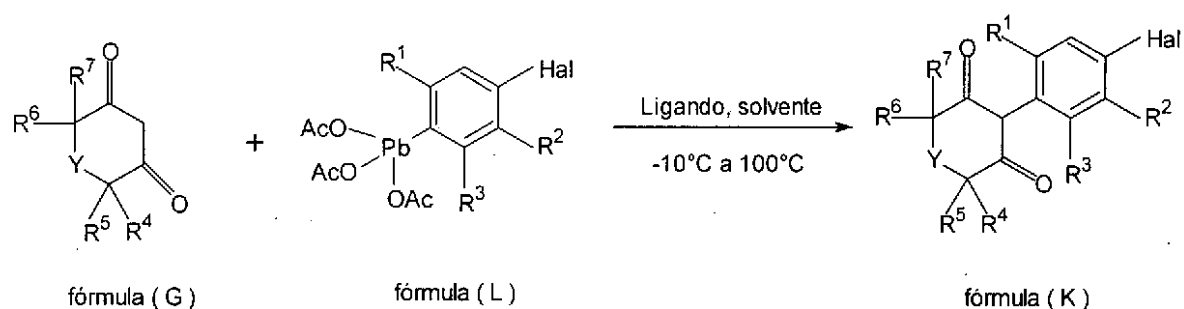
En otra aproximación un compuesto de fórmula (A) se puede preparar por copulación entrecruzada de un haluro de arilo de fórmula (K), en donde Hal es bromo o yodo, con un fenol, A-OH, en presencia de un catalizador adecuado, opcionalmente un ligando adecuado o aditivo, una base adecuada y un solvente adecuado, bajo condiciones similares a aquellas descritas, por ejemplo, por S. Hu *et al.*, J. Org. Chem., (2008), 73, 7814-7817; P. Chan *et al.*, Tetrahedron Lett., (2008), 49, 2018-2022; R. Hosseinzadeh *et al.*, Synthetic Commun., (2008) 38,3023-3031; S. Buchwald *et al.*, J. Am. Chem. Soc., (2006), 128, 10694-10695; H. Rao *et al.*, Chem. Eur. J., (2006), 12, 3636-3646; M. Taillefer *et al.*, Adv. Synth. Catal. (2006), 348, 499-505; M. Beller *et al.*, Tetrahedron Lett., (2005), 46 (18), 3237-3240; M. Taillefer *et al.*, Org. Lett. (2004), 6 (6), 913; D. Ma y Q. Cai, Org. Lett. (2003), 5 (21), 3799-3802; J. Song *et al.*, Org. Lett. (2002), 4 (9), 1623-1626; R. Venkataraman *et al.*, Org. Lett. (2001), 3 (26), 4315-4317; S. Buchwald *et al.*, J. Am. Chem. Soc. (1999), 121, 4369-4378; S. Buchwald *et al.*, J. Am. Chem. Soc., (1997), 119,10539-10540; G. Mann y J. Hartwig, Tetrahedron Lett., (1997), 38 (46), 8005-8008.



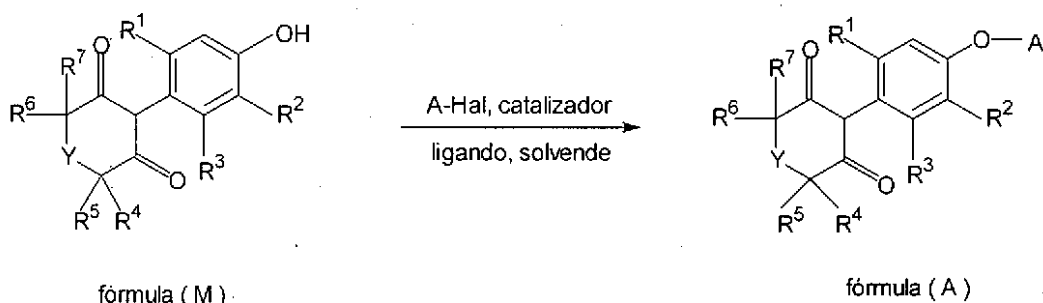
Los catalizadores adecuados incluyen catalizadores de paladio y cobre tales como acetato de paladio(II), bis(dibencilidenoacetona) paladio(II), polvo de cobre, acetato de cobre(II), cloruro de cobre(I), bromuro de cobre(I), bromuro de cobre(II), yoduro de cobre(I), óxido de cobre(I), sulfato de cobre(II), trifluorometanosulfonato de cobre(I) y trifluorometanosulfonato de cobre(II). Opcionalmente los catalizadores se usan en unión con ligandos apropiados o aditivos, tales como N-metilglicina, N,N-dimetilglicina, 1-butilimidazol, acetato de etilo, diacetato de etileno glicol, 8-hidroxiquinolina, L-prolina, ácido 1-naftóico, trifenilfosfina, 1,1'-bis(difenilfosfino) ferroceno, salicilaldoxima, 2-(N,N-dimetilamino)-2'-di-ter-butilfosfinobifenilo, neocuproina, monoéster fenílico del ácido pirrolidin-2-fosfónico, 2,2,6,6-tetrametilheptano-3,5-diona, bromuro de tetrabutilamonio, 2,2-bipiridina o 1,10-fenantrolina. Las bases adecuadas son carbonato de cesio, fluoruro de cesio, fluoruro de potasio, fosfato de potasio e hidróxido de sodio. Los solventes adecuados son acetonitrilo, N,N-dimetilformamida, 1,4-dioxano o tolueno, o sistemas de solventes mezclados tales como tolueno/tetrahidrofurano y 1,4-dioxano/agua.

Se prefiere el uso de catalizadores de yoduro de cobre(I) y de trifluorometanosulfonato cobre(II).

Un compuesto de fórmula (K) se puede preparar de acuerdo con los procedimientos similares aquellos descritos por M. Muehlebach *et al.*, WO08/071405. Por ejemplo, un compuesto de fórmula (K) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (G) por reacción con un compuesto de fórmula (L) bajo condiciones similares a aquellas usadas para la preparación de un compuesto de fórmula (A) a partir de un compuesto de fórmula (G).



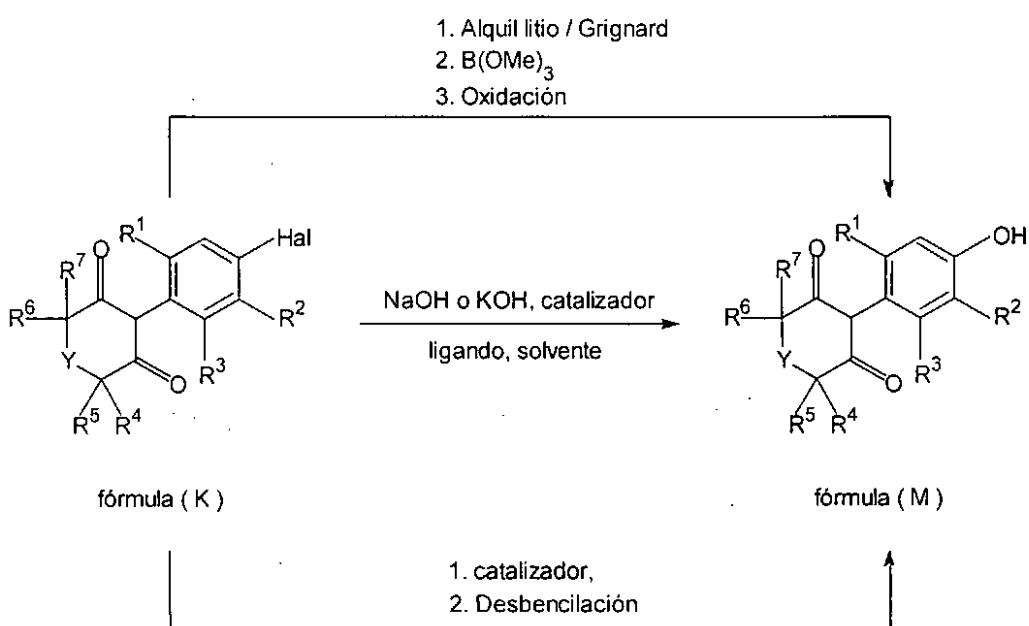
En otra aproximación, un compuesto de fórmula (A) se puede preparar por reacción de un compuesto de fórmula (M) con un haluro de arilo de fórmula A-Hal, en donde Hal representa flúor, cloro, bromo o yodo. Cuando A-Hal es un bromuro de arilo o un yoduro de arilo, la reacción se puede efectuar utilizando catalizadores adecuados de cobre o paladio bajo las condiciones descritas previamente para la preparación de un compuesto de fórmula (A) a partir de un compuesto de fórmula (K).



Alternativamente, cuando A-Hal es un haluro de arilo deficiente adecuadamente en electrones (por ejemplo un fluoruro de arilo o cloruro de arilo que adicionalmente tienen uno o más sustituyentes que atraen electrones tal como trifluorometilo, nitro o ciano), o un haluro de heteroarilo adecuado (por ejemplo una halopiridina, halopirimidina, u otros haluros de heteroarilo deficiente en electrones) la reacción se puede efectuar en presencia de una base adecuada tal como carbonato de potasio o carbonato de cesio, sin necesidad de un catalizador y un ligando.

Un compuesto de fórmula (M) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (K). En una aproximación, un compuesto de fórmula (K) se desprotona con una base (tal como un reactivo de Grignard o un reactivo de alquilítio), y luego se trata con un reactivo de alquilítio para efectuar el intercambio metal-halógeno. Las especies organometálicas resultantes se pueden convertir en un compuesto de fórmula (M) bien sea por tratamiento con un trialquilborato tal como borato de trimetilo

seguido de oxidación (por ejemplo con peróxido de hidrógeno, *N*-metil morfolina *N*-óxido u oxona) como se describe, por ejemplo por G. Prakash *et al.*, J. Org. Chem., (2001), 66 (2), 633-634; J-P Gotteland y S Halazy, Synlett. (1995), 931-932; K. Webb y D. Levy, Tetrahedron Lett, (1995), 36 (29), 5117-5118. En una aproximación alternativa un compuesto de fórmula (M) se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (K) con tratamiento con una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino en presencia de un catalizador adecuado y un ligando adecuado, de acuerdo con los procedimientos conocidos. Por ejemplo, un compuesto de fórmula (M) se puede preparar por tratamiento de un compuesto de fórmula (K) con hidróxido de potasio en presencia de un catalizador de paladio (por ejemplo bis(dibencilideno-acetona)paladio(II), y en presencia de un ligando fosfina adecuado tal como 2-(di-ter-butilfosfina)-2',4',6'-triisopropilbifenilo y 2-(di-ter-butilfosfina)-3,4,5,6-tetrametil-2',4',6'-triisopropilbifenilo, bajo las condiciones descritas, por ejemplo, por S. Buchwald *et al.*, J. Am. Chem. Soc., (2006), 128,10694-10695. Alternativamente un compuesto de fórmula (M) se puede preparar tratando un compuesto de fórmula (K) con una solución acuosa de hidróxido de sodio en presencia de un catalizador adecuado de cobre (por ejemplo yoduro de cobre(I) y un ligando adecuado (tal como L-prolina), bajo las condiciones descritas, por ejemplo, por C. Kormos y N. Leadbeater, Tetrahedron (2006), 62 (19), 4728-4732.



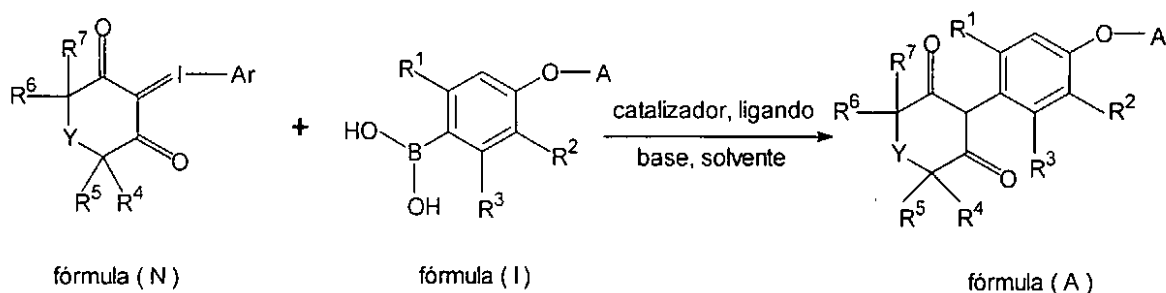
En una tercera aproximación a un compuesto de fórmula (M), se puede tratar un compuesto de fórmula (K) con alcohol bencílico en presencia de un catalizador de

41

cobre adecuado, seguido por la desbencilación bajo condiciones conocidas (por ejemplo por hidrogenólisis catalítica).

Los compuestos de fórmula (M) son novedosos y han sido diseñados especialmente como intermediarios para la síntesis de los compuestos de fórmula I.

En una aproximación alternativa, se puede preparar un compuesto de fórmula (A) por reacción de un compuesto de fórmula (N), en donde Ar es una mitad arilo (preferiblemente fenilo) con un ácido arilborónico de fórmula (I) en presencia de un catalizador adecuado de paladio, una base adecuada, y opcionalmente en presencia de un ligando adecuado o aditivo, y en un solvente adecuado.



Los catalizadores adecuados de paladio incluyen, por ejemplo dihaluros de paladio(II), acetato y sulfato de paladio(II), y preferiblemente es acetato de paladio(II).

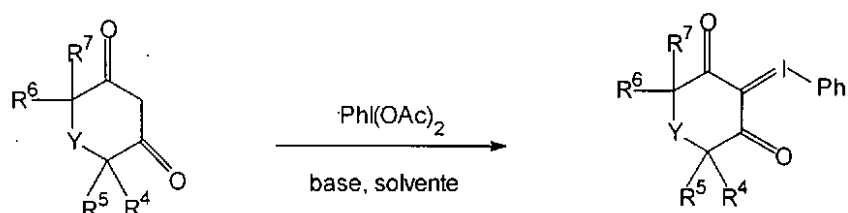
Los ligandos adecuados incluyen trifenil-fosfina, triciclopentilfosfina, triclohexilfosfina, 2-diciclo-hexilfosfino -2',6'- dimetoxibifenilo,

2-diciclohexilfosfino-2',4',6'-triisopropil-bifenilo, 1,1'-bis(difenil-fosfino)ferroceno y 1,2-bis(difenilfosfino)etano. La reacción también se puede llevar a cabo en presencia de otros aditivos, tales como sales de tetra-alquilamonio, por ejemplo, bromuro de tetrabutilamonio. Las bases adecuadas incluyen hidróxido de metales alcalinos, especialmente hidróxido de litio. Un solvente adecuado es 1,2-dimetoxietano acuoso.

Un compuesto de fórmula (N), en donde Ar es fenilo, se puede preparar a partir de un compuesto de fórmula (G) por tratamiento con un reactivo de yodo hipervalente tal como un (diacetoxi)yodobenceno o yodosilbenceno 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.

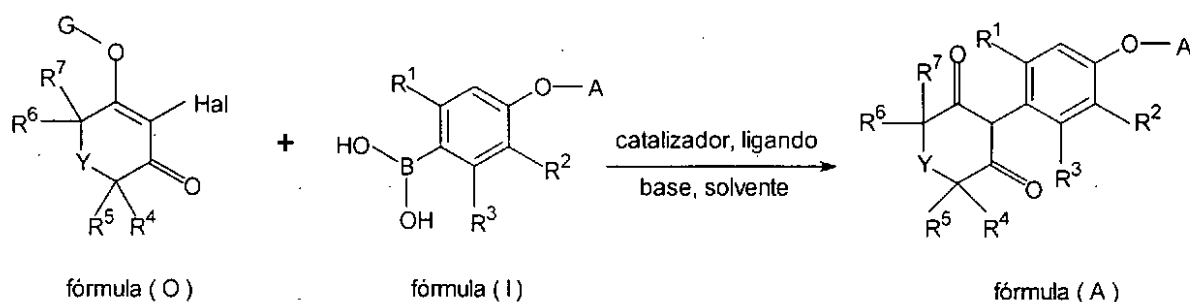
42

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:



fórmula (N)
en donde Ar es un fenil

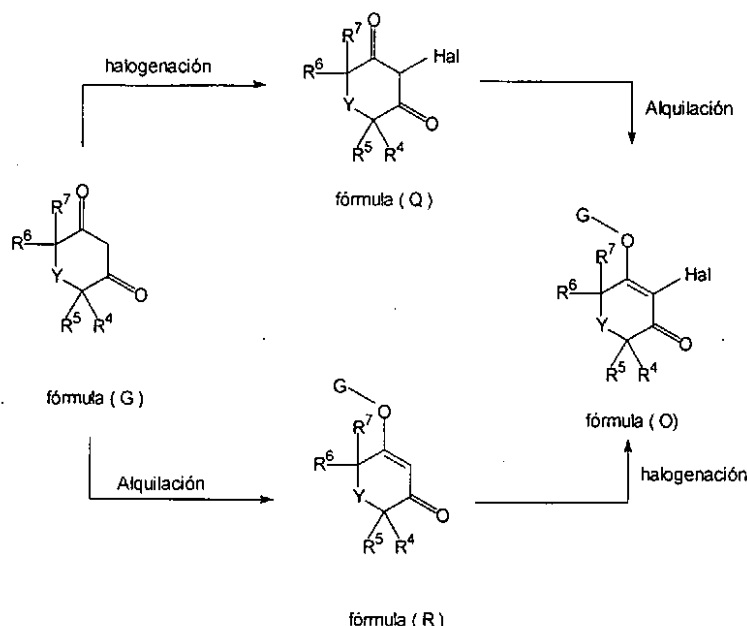
En otra aproximación, se puede preparar un compuesto de fórmula I por reacción de un compuesto de fórmula (O) (en donde G es preferiblemente C₁₋₄alquilo, y Hal es un halógeno, preferiblemente bromo o yodo), con un ácido arilborónico de of fórmula (I) en presencia de un catalizador adecuado de paladio (por ejemplo acetato de paladio(II) entre 0.001-50% con respecto al compuesto (O)) y una base (por ejemplo 1 a 10 equivalentes de fosfato de potasio con respecto al compuesto (O)) y preferiblemente en presencia de un ligando adecuado (por ejemplo de 0.001-50% de (2-diciclohexilfosfino)-2',6'-dimetoxibifenilo con respecto al compuesto (U)), y un solvente adecuado (por ejemplo tolueno), preferiblemente entre 25°C y 200°C. en la literatura se conocen copulaciones similares (ver por ejemplo, Y. Song, B. Kim y J.-N. Heo, *Tetrahedron Letters* (2005), 46 (36), 5987-5990).



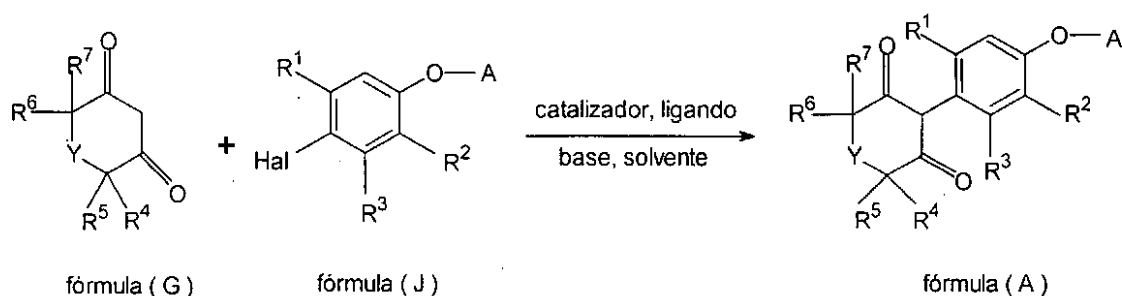
Un compuesto de fórmula (O) se puede preparar por halogenación de un compuesto de fórmula (G), seguido por reacción de haluro resultante de fórmula (Q) con un haluro de C₁-C₄alquilo o tri-C₁-C₄-alquilortoformiato bajo condiciones conocidas, por ejemplo por los procedimientos de R. Shepherd y A. White (*J. Chem. Soc.*

u3

PerkinTrans. 1 (1987), 2153-2155) y Y.-L.Lin *et al.*, (Bioorg. Med. Chem. (2002), 10, 685-690). Alternativamente, un compuesto de fórmula (O) se puede preparar por reacción de un compuesto de fórmula (G) con un haluro de C₁-C₄alquilo o un tri-C₁-C₄-alquilortoformiato, y aleganando la enona resultante de fórmula (R) bajo condiciones conocidas (ver por ejemplo Y. Song, B. Kim y J.-N. Heo, Tetrahedron Letters (2005), 46(36), 5987-5990).



En otra aproximación, un compuesto de fórmula (A) se puede preparar por reacción un compuesto de fórmula (G) con un compuesto de fórmula (J) en presencia de un catalizador de paladio adecuado (por ejemplo acetato de paladio(II) entre 0.001-50% con respecto al compuesto (G)) y una base (por ejemplo 1 a 10 equivalentes de fosfato de potasio con respecto al compuesto (G)) y preferiblemente en presencia de un ligando adecuado (por ejemplo de 0.001-50% de (2-diciclohexilfosfino)-2',4',6'-trisisopropilbifenilo con respecto al compuesto (G)), y un solvente adecuado (por ejemplo dioxano), preferiblemente entre 25°C y 200°C y opcionalmente bajo calentamiento en micro-ondas.



Copulaciones similares se conocen en la literatura (ver por ejemplo, S. Buchwald *et al.*, J. Am. Chem. Soc. (2000), 122, 1360-1370; B. Hong *et al.*, WO 2005/000233). Alternativamente, un compuesto de fórmula (A) se puede preparar por reacción de un compuesto de fórmula (J) con un compuesto de fórmula (M) en presencia de un catalizador adecuado de cobre (por ejemplo de 0.001-50% de yoduro de cobre(I) con respecto al compuesto (J)) y una base (por ejemplo 1 a 10 equivalentes de carbonato de cesio con respecto al compuesto (J)) y preferiblemente en presencia de un ligando adecuado (por ejemplo de 0.001-50% de L-prolina con respecto al compuesto (J)), y un solvente adecuado (por ejemplo dimetilsulfóxido), preferiblemente entre 25°C y 200°C. Copulaciones similares se conocen en la literatura Y. Jiang *et al.*, Synlett, (2005), 18, 2731-2734, y X. Xie *et al.*, Organic Letters (2005), 7(21), 4693-4695).

Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención se pueden usar como agentes de protección de cultivos en la forma no modificada, como se obtienen en la síntesis, pero generalmente se formulan en composiciones de protección de cultivo en una variedad de vías usando adyuvantes de formulación, tales como vehículos, solventes y sustancias activas de superficie. Las formulaciones pueden estar en varias formas físicas, por ejemplo en forma de polvos finos, geles, polvos humedecibles, gránulos recubiertos o impregnados para distribución manual o mecánica en sitios objetivo, gránulos dispersables en agua, gránulos solubles en agua, gránulos emulsificables, tabletas dispersables en agua, tabletas comprimidas efervescentes, cintas solubles en agua, concentrados emulsificables, concentrados micro-emulsificables, emulsiones aceite en agua (EW) o agua en aceite (WO), otros sistemas multi-fase tales como productos aceite/agua/aceite y agua/aceite/agua, aceites fluidos, dispersiones acuosas, dispersiones oleosas, suspo-emulsiones, suspensiones de cápsulas, líquidos solubles, concentrado solubles en agua (con agua o solventes miscibles con agua como vehículos) Películas impregnadas de polímero o en otras formas conocidas, por ejemplo, del Manual on Development y Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5th Edition, 1999. El

us

ingrediente activo se puede incorporar en micro-fibras o micro-varillas hechas de polímeros o de monómeros polimerizables y que tienen un diámetro de cerca de 0.1 a cerca de 50 micrones y una relación de aspecto entre cerca de 10 y cerca de 1000.

Tales formulaciones se pueden usar bien sea directamente o se pueden diluir previo al uso. Luego se pueden aplicar a través de terrenos adecuados o con equipo de aspersión para aplicación aérea u otro equipo para aplicación al suelo tal como los sistemas de irrigación por pivote central o los medios de irrigación por goteo/goteo. 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 con el propósito de obtener composiciones en forma de sólidos divididos finamente, gránulos, soluciones, dispersiones o emulsiones. Los ingredientes activos también pueden estar contenidos en microcápsulas que consisten de un centro y una cubierta polimérica. Usualmente las microcápsulas tienen un diámetro de 0.1 a 500 micrones. Ellas contienen ingredientes activos en una cantidad de cerca de 25 a 95 % por peso del peso de la cápsula. Los ingredientes activos pueden estar presentes en la forma de material técnico líquido, en la forma de una solución adecuada, en la forma de partículas finas en un sólido o dispersión líquida o como un sólido monolítico. Las membranas encapsulantes comprenden, por ejemplo, gomas naturales y sintéticas, celulosa, co-polímeros estireno-butadieno u otros materiales formadores de membrana adecuados, poli-acrilonitrilo, poli-acrilato, poliéster, poliamidas, poli-ureas, poliuretano, resinas aminoplast o almidones modificados químicamente u otros polímeros que son conocidos por la persona versada en el arte en este tema.

Alternativamente es posible para las así llamadas "microcápsulas" a ser formadas donde el ingrediente activo está presente en la forma de partículas finamente divididas en una matriz sólida de una sustancia base, pero en ese caso la micro-

46

cápsula no es encapsulada con una membrana limitante de fusión como se indica en el párrafo anterior.

Los ingredientes activos se pueden absorber sobre un vehículo poroso. Éste puede permitir que los ingredientes activos sean liberados en sus alrededores en cantidades controladas (e.g. liberación lenta). Otras formas de formulaciones de liberación controlada son los gránulos o polvos en los que el ingrediente activo se dispersa o disuelve en una matriz sólida que consiste de un polímero, una cera o una sustancia sólida adecuada de bajo peso molecular. Los polímeros adecuados son acetatos de polivinilo, poliestirenos, poliolefinas, alcoholes polivinílicos, polivinil pirrolidonas, polivinil pirrolidonas alquiladas, co-polímeros de polivinil pirrolidonas y anhídrido maléico y éster y semi-ésteres de éstos, ésteres de celulosa modificada químicamente como carboximetil-celulosa, metil-celulosa, hidroxietil-celulosa, ejemplos de ceras adecuadas son la cera de polietileno, la cera de polietileno oxidado, ceras éster como las ceras montan, ceras de origen natural como la cera carnauba, la cera candelilla, cera de abejas, etc.

Otros materiales matriz adecuados para formulaciones de liberación lenta son el almidón, la estearina, la lignina.

La formulación adecuada de adyuvantes para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención se conocen *per se*.

Como vehículos líquidos se pueden usar: agua, solventes aromáticos tales como tolueno, m-xileno, o-xileno, p-xileno y mezclas de estos, cumeno, mezclas de hidrocarburos aromáticos con rangos de ebullición entre 140 y 320°C conocidos con varios nombres de marca como Solvesso®, Shellsol A®, Caromax®, Hidrosol®, vehículos parafínicos e isoparafínicos tales como aceites de parafina, aceites minerales, solventes hidrocarbonados des-aromatizados con rangos de ebullición de entre 50 y 320°C conocidos por ejemplo bajo el nombre de marca Exxsol®, solventes



hidrocarbonados no des-aromatizados con rangos de ebullición entre 100 y 320°C conocidos con el nombre de marca Varsol®, solventes isoparafínicos con rangos de ebullición entre 100 y 320°C conocidos con los nombres de marca Isopar® o Shellsol T®, hidrocarburos tales como ciclohexano, tetrahidronaftaleno (tetralina), decahidronaftaleno, alfa-pineno, d-limoneno, hexadecano, isooctano, solventes éster tales como acetato de etilo, acetato de n/i-butilo, acetato de amilo, acetato de i-bornilo, acetato de 2etilhexilo, esteres C_6-C_{18} alquilo del ácido acético conocidos bajo el nombre de marca Exxate®, etilester del ácido láctico, propilester del ácido láctico, butilester del ácido láctico, benzoato de bencilo, lactato de bencilo, dibenzoato de dipropileno glicol, esteres dialquilo del ácido succínico, maléico y fumárico y solventes polares como *N*-metil pirrolidona, *N*-etil pirrolidona, C_3-C_{18} -alquil pirrolidonas, gama-butirolactona, dimetilsulfóxido, *N,N*-dimetil-formamida, *N,N*-dimetilacetamida, *N,N*-dimetillactamida, dimetilamidas de ácidos C_4-C_{18} grasos, dimetilamida del ácido benzóico, acetonitrilo, acetona, metil etil cetona, metil-isobutil cetona, isoamil cetona, 2-heptanona, ciclohexanona, isoforona, metil isobutenil cetona (óxido de mesitilo), acetofenona, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, solventes alcohólicos y diluyentes tales como metanol, etanol, propanol, n/iso-butanol, n/iso-pentanol, 2-etil hexanol, n-octanol, tetrahidrofurfuril alcohol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanol, ciclohexanol, bencil alcohol, etileno glicol, etileno glicol butil éter, etileno glicol metil éter, dietileno glicol, dietileno glicol butil éter, dietileno glicol etil éter, dietileno glicol metil éter, propileno glicol, dipropileno glicol, dipropileno glicol metil éter y otras materias primas similares a los solventes glicol éter a base de etileno glicol, propileno glicol y butileno glicol, trietileno glicol, polietileno glicol (PEG 400), polipropileno glicoles con masas moleculares de 400 - 4000, glicerol, lactato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, 1,4-dioxano, abietato de dietileno glicol, clorobenceno, clorotolueno, esteres de ácidos grasos como octanoato de metilo, miristato de isopropilo, laurato de metilo, oleato de metilo, mezclas de esteres metílicos de ácidos C_8-C_{10} grasos, esteres metilo y etilo del aceite de semillas de colza, metil y etil esteres de aceite de soya, aceites vegetales, ácidos grasos tales

como ácido oléico, ácido linoléico, ácido linolénico, esteres del ácido fosfórico y del ácido fosfónico tales como fosfato de trietilo, fosfatos de C₃-C₁₈-tris-alquilo, fosfatos de alquilarilo, fosfonatos de bis-octil-octilo.

Generalmente, el agua es el vehículo que se escoge para diluir los concentrados.

Los vehículos sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilita, sílice (sílice ahumada o precipitada y opcionalmente funcionalizada o tratada, por ejemplo silanizada), arcilla atapulgita, kieselguhr, piedra caliza, carbonato de calcio, bentonita, montmorillonita de calcio, cascara de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soya, pómez, harina de madera, tierra de cascara de nuez, lignina y materiales similares, como se describe, por ejemplo, en la EPA CFR 180.1001. (c) & (d). También se pueden utilizar como vehículos sólidos fertilizantes en polvo o granulados.

Se pueden utilizar ventajosamente un gran número de sustancias de superficie active tanto en formulaciones sólidas como en formulaciones líquidas, especialmente en aquellas formulaciones que se pueden diluir con un vehículo antes de su uso. Las sustancias de superficie activa pueden ser aniónicas, catiónicas, anfotéricas, no-iónicas o poliméricas y se pueden utilizar como agentes emulsificantes, humectantes, dispersantes o de suspensión o con otros propósitos. Las sustancias típicas de superficie activa incluyen, por ejemplo, sales de alquil sulfato tales como lauril sulfato de dietanolamonio; lauril sulfato de sodio, sales alquilarilsulfonatos, tales como dodecilbencenosulfonato de calcio o sodio; productos de adición de ácido de alquilenol-alquilfenol, tales como etoxilatos de nonilfenol; productos de adición de óxido de alquilenol-alcohol, tales como etoxilato de tridecil alcohol; jabones, tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonatos, tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; esteres de alquilo de sales sulfosuccinato, tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato; esteres de sorbitol; tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauril trimetilamonio; esteres del

49

polietileno glicol de ácidos grasos, tales como estearato de polietileno glicol; copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno y sales de esteres mono y di alquifosfato; y también otras sustancias descritas e.g. en "McCutcheon's Detergents y Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981.

Otros adyuvantes que se pueden usar generalmente en formulaciones pesticidas incluyen inhibidores de cristalización, sustancias que modifican la viscosidad, agentes de suspensión, colorantes, antioxidantes, agentes espumantes, absorbedores de luz, auxiliares de mezcla, antiespumantes, agentes complejantes, sustancias neutralizantes o que modifican el pH y buffers, inhibidores de corrosión, fragancias, agentes humectantes, mejoradores de absorción, micronutrientes, plastificantes, glidantes, lubricantes, dispersantes, espesantes, anticongelantes, microbicidas, agentes de compatibilidad y solubilizantes y también fertilizantes líquidos y sólidos.

Las formulaciones también pueden comprender sustancias activas adicionales, por ejemplo otros herbicidas, aseguradores de herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, fungicidas o insecticidas.

Las composiciones de acuerdo con la invención adicionalmente pueden incluir un aditivo (referido comúnmente como un adyuvante), que comprende un aceite mineral, un aceite de origen animal o vegetal, esteres alquilo de tales aceites o mezclas de tales aceites y derivados de aceites. La cantidad del aceite aditivo usado en la composición de acuerdo con la invención generalmente es de 0.01 a 10 %, con base en la mezcla de aspersión. Por ejemplo, el aceite aditivo se puede agregar al tanque de aspersión en la concentración deseada después que se ha preparado la mezcla de aspersión. Los aceites aditivos preferidos comprenden aceites minerales o aceites de origen vegetal, por ejemplo aceite de colza, aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsificable tal como AMIGO® (Loveland Products Inc.),

50

esteres alquilo de aceites de origen vegetal, por ejemplo los derivados metilo, o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o cebo de vacuno. Un aditivo preferido contiene, por ejemplo, como componentes activos esencialmente el 80 % en peso de esterres alquilo de aceites de pescado y 15 % en peso de aceite de colza metilado, y también 5 % en peso de emulsificantes comerciales y modificadores de pH. Los aceites aditivos especialmente preferidos comprenden esterres alquilo de ácidos grasos C_8 - C_{22} , especialmente los derivados metilo de los ácidos grasos C_{12} - C_{18} , por ejemplo son importantes los esterres metilo del ácido láurico, el ácido palmítico y el ácido oleico. Aquellos esterres son conocidos 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 metil éster de ácido graso preferido es AGNIQUE ME 18 RD-F® (Cognis). Aquellos y otros derivados de aceite también se conocen del Compendium Herbicide Adjuvants, 5th Edition, Southern Illinois University, 2000.

La aplicación y acción de los aditivos además se puede mejorar combinándolos con las sustancias activas de superficie, tal como surfactantes no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfotéricos. Ejemplos de surfactantes no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfotéricos se listan en las páginas 7 y 8 de WO97/34485. Las sustancias activas de superficie preferidas son los surfactantes aniónicos del tipo dodecibencilsulfonato, especialmente las sales de calcio de éstos y también los surfactantes no iónicos del tipo alcohol graso etoxilado. Se da preferencia especial a los alcoholes grasos C_{12} - C_{22} etoxilados que tienen un grado de etoxilación de 5 a 40. Ejemplos de surfactantes disponibles comercialmente son los tipos Genapol (Clariant). También se prefieren los surfactantes de silicona, especialmente los heptametiltrisiloxanos, polialquil-óxido modificados, los cuales se encuentran disponibles comercialmente e.g. como SILWET L-77®, y también los surfactantes perfluorados. La concentración de la sustancia activa de superficie en relación con el total de aditivos está generalmente entre 1 a 50 % en peso. Ejemplos de los aceites aditivos que consisten de mezclas de aceites o de aceites minerales o de derivados de éstos con surfactantes son

TURBOCHARGE®, ADIGOR® (ambos de Syngenta Crop Protection AG), ACTIPRON® (BP Oil UK Limited), AGRI-DEX® (Helena Chemical Company).

Dichas sustancias activas de superficie también se pueden usar solas en las formulaciones, es decir sin aceites aditivo.

Además la adición de un solvente orgánico a la mezcla aditivo/surfactante puede contribuir a un mejoramiento adicional de la acción. Los solventes adecuados son, por ejemplo, solventes SOLVESSO® y AROMATIC® (Exxon Corporation). La concentración de tales solventes puede ser 10 a 80 % en peso del peso total. Tales aceites aditivos, que pueden ser una mezcla con solventes, se describen, por ejemplo, en US 4 834 908. Un aceite aditivo disponible comercialmente aquí divulgado es conocido con el nombre de MERGE® (BASF). Otros aceites aditivos que se prefieren de acuerdo con la invención son SCORE® y ADIGOR® (ambos de Syngenta Crop Protection AG).

En adición a los aceites aditivos listados anteriormente, con el propósito de mejorar la actividad de las composiciones de acuerdo con la invención también es posible para las formulaciones de alquilpirrolidonas, (e.g. AGRIMAX® de ISP) que se agreguen a la mezcla de aspersión. También se pueden usar formulaciones de látex sintético tales como por ejemplo, poliacrilamida, compuestos polivinílicos o poli-1-p-menteno (e.g. BONO®, COURIER® o EMERALD®).

Tales aceites adyuvantes que se describieron en los párrafos precedentes se pueden emplear como el vehículo líquido en el que se disuelve el compuesto activo, se emulsifica o se dispersa según sea apropiado para la forma física del compuesto activo.

Generalmente las formulaciones pesticidas 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 %

52

en peso de una formulación adyuvante, la cual incluye preferiblemente de 0 a 25 % en peso de una sustancia de superficie activa. Mientras que los productos comerciales preferiblemente se formularán como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas.

La tasa de aplicación de los compuestos de fórmula I pueden variar dentro de límites muy amplios y depende de la naturaleza del suelo, el método de aplicación (pre- o pos- emergencia, tratamiento de semillas, aplicación a las semillas del surco, aplicación de no labranza etc.), el cultivo de la planta, la semilla o la hierba a ser controlada, las condiciones climáticas prevalentes, y otros factores gobernados por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo objetivo. Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención generalmente se aplican a una tasa de 1-2000 g/ha, preferiblemente 1-1000 g/ha y lo más preferido de 1-500 g/ha.

Las formulaciones preferidas generalmente tienen las siguientes composiciones representativas:

(% = porcentaje en peso):

Concentrados Emulsificables:

Ingrediente activo:	1 a 95 %, preferiblemente 60 a 90 %
Agentes activos de superficie:	1 a 30 %, preferiblemente 5 a 20 %
solventes como vehículo líquido:	1 a 80 %, preferiblemente 1 a 35 %
<u>Polvos:</u>	
Ingrediente activo:	0.1 a 10 %, preferiblemente 0.1 a 5 %
Vehículos sólidos:	99.9 a 90 %, preferiblemente 99.9 a 99 %
<u>Concentrados en suspensión:</u>	
Ingrediente activo:	5 a 75 %, preferiblemente 10 a 50 %
Agua:	94 a 24 %, preferiblemente 88 a 30 %
Agentes activos de superficie:	1 a 40 %, preferiblemente 2 a 30 %
<u>Polvos humedecibles:</u>	
Ingrediente activo:	0.5 a 90 %, preferiblemente 1 a 80 %
Agentes activos de superficie:	0.5 a 20 %, preferiblemente 1 a 15 %
Vehículos sólidos:	5 a 95 %, preferiblemente 15 a 90 %
<u>Gránulos:</u>	
Ingrediente activo:	0.1 a 30 %, preferiblemente 0.1 a 15 %
Vehículos sólidos:	99.5 a 70 %, preferiblemente 97 a 85 %
<u>Gránulos dispersables en agua:</u>	
Ingrediente activo:	1 a 90 %, preferiblemente 10 a 80 %
Agentes activos de superficie:	0.5 a 80 %, preferiblemente 5 a 30 %
Vehículos sólidos:	90 a 10 %, preferiblemente 70 a 30 %

Los siguientes son otros ejemplos ilustrativos, pero no limitan como la invención

<u>F1. Concentrados Emulsificables</u>	<u>a)</u>	<u>b)</u>	<u>c)</u>	<u>d)</u>
Ingrediente activo	5%	10 %	2 %	50%
Dodecibencenosulfonato de calcio	6%	8%	5%	8%
Poliglicol éter de aceite de castor (36 moles de óxido de etileno)	4%	-	6%	4%
Poliglicol éter de octilfenol (7-8 moles de óxido de etileno)	-	4%	4%	2%
NMP	-	10%	-	20%
Hidrocarburos aromáticos Mezcla C ₉ -C ₁₂	85%	68%	65%	16%

Se pueden preparar emulsiones de cualquier concentración deseada a partir de tales concentrados por dilución con agua.

<u>F2. Soluciones</u>	<u>a)</u>	<u>b)</u>	<u>c)</u>	<u>d)</u>
Ingrediente Activo	5%	10%	50%	90%
1 -metoxi-3-(3-metoxi-propoxi)-propano	40 %	50 %	-	
Polietileno glicol MW 400	20%	10 %	-	-
NMP	-		50%	10%
Hidrocarburos aromáticos Mezcla C ₉ -C ₁₂	35 %	30 %	-	-

Las soluciones son adecuadas para la aplicación sin diluir o después de diluir con agua.

<u>F3. Polvos humedecibles</u>	<u>a)</u>	<u>b)</u>	<u>c)</u>	<u>d)</u>
Ingrediente activo:	5%	25%	50%	80%
Lignosulfonato de sodio	4 %	-	3 %	-
Lauril sulfato de sodio	2 %	3 %	-	4 %
Diisobutilnaftaleno- sulfonato de sodio	-	6%	5%	6%
Poliglicol éter octilfenol (7-8 moles de óxido de etileno)	-	1 %	2 %	-
Acido silícico altamente disperso	1%	3%	5%	10%
Caolín	88%	62%	35%	-

El ingrediente activo se mezcla completamente con los adyuvantes y luego la mezcla se muele en un molino adecuado, los polvos humedecibles producidos se pueden diluir con agua para dar suspensiones de cualquier concentración deseada.

<u>F4. Gránulos recubiertos</u>	<u>a)</u>	<u>b)</u>	<u>c)</u>
Ingrediente activo	0.1%	5%	15%

51

Sílice altamente dispersada	0.9%	2%	2%
Vehículo inorgánico (Diámetro 0.1-1 mm) e.g. CaCO_3 o SiO_2	99.0%	93%	83%

El ingrediente activo se disuelve en cloruro de metileno, la solución se asperja sobre el vehículo y el solvente seguidamente se evapora al vacío.

<u>F5. Gránulos recubiertos</u>	a)	b)	c)
Ingrediente activo	0.1%	5%	15%
polietileno glicol MW 200	1.0%	2%	3%
Sílice altamente dispersada	0.9 %	1 %	2 %
Vehículo inorgánico (diámetro 0.1-1 mm) e.g. CaCO_3 o SiO_2	98.0%	92%	80%

El ingrediente activo finamente molido se aplica uniformemente, en un mezclador, al vehículo humedecido con polietileno glicol. Los granos recubiertos sin polvo se obtienen de la misma manera.

<u>F6. Gránulos extruídos</u>	a)	b)	c)	d)
Ingrediente activo	0.1%	3%	5%	15%
Lignosulfonato de sodio	1.5%	2%	3%	4%
Carboximetil celulosa	1.4%	2%	2%	2%
Caolín	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 en una corriente de aire.

<u>F7. Gránulos dispersables en agua</u>		a)	b)	c) d)
Ingrediente activo	5%	10%	40%	90%
Lignosulfonato de sodio	20%	20%	15%	7%
Dibutilnaftaleno sulfonato	5 %	5 %	4 %	2 %
Goma arábica	2 %	1 %	1 %	1 %
Tierra de diatomáceas	20%	30%	5%	
Sulfato de sodio	4%	5%		
Caolín	48%	30%	30%	

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 en una corriente de aire.

<u>F7. Polvos</u>	a)	b)	c)
Ingrediente activo	0.1%	1%	5%
Talco	39.9%	49%	35%

55

Caolín	60.0%	50%	60%
--------	-------	-----	-----

Los polvos para uso se obtienen fácilmente mezclando el ingrediente activo con los vehículos y moliendo la mezcla en un molino adecuado.

<u>F8. Concentrados en suspensión</u>	a)	b)	c)	d)
Ingrediente activo	3%	10%	25%	50%
Propilenoglicol	5%	5%	5%	5%
Nonilfenol poliglicol éter (15 moles de óxido de etileno)	-	1 %	2 %	-
Lignosulfonato de sodio	3%	3%	7%	6%
heteropolisacarido (Xantano)	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
1,2-Bencisotiazolin-3-ona	0.1 %	0.1 %	0.1 %	0.1 %
Emulsión de aceite de silicona	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%
Agua	87%	79%	62%	38%

El ingrediente activo finamente molido se mezcla íntimamente con los adyuvantes con lo que se produce un concentrado en suspensión a partir del cual se pueden preparar por dilución con agua cualquier concentración deseada.

Los cultivos de plantas útiles en los cuales se pueden utilizar las composiciones de acuerdo con la invención incluyen especialmente cereales, en particular cultivos de trigo y cebada, arroz, maíz, colza, remolacha, caña de azúcar, soya, algodón, girasol, maní y los cultivos de plantación.

El término "cultivos" debe ser entendido como que también incluye cultivos que se han vuelto tolerantes a los herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO y HPPD) como resultado de los métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha vuelto tolerante e.g. a las imidazolinonas, tal como imazamox, por los métodos convencionales de reproducción es la colza de verano (canola) Clearfield®. Ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas por métodos de ingeniería genética incluyen e.g. variedades de maíz resistentes a glifosato- y glufosinato- disponibles comercialmente bajo los nombres de marca RoundupReady® y LibertyLink®. Las malezas a ser controladas 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, Abutilón, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola y Verónica. El control de las malezas monocotiledoneas, en particular Agrostis, Avena, Setaria, Lolium, Echinochloa, Bromus, Alopecurus y Sorghum es muy extenso.

Los cultivos también se pueden entender como aquellos que se han vuelto resistentes a los insectos dañinos por métodos de ingeniería genética por ejemplo el maíz Bt (resistente a gorgojo de maíz), El algodón Bt (resistente al gorgojo del copo de algodón) y también la papas Bt (resistentes al escarabajo colorado). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos del maíz Bt-176 de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína que es producida naturalmente por las bacterias del suelo *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas y plantas transgénicas capaces de sintetizar tales 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. Ejemplos de plantas transgénicas que contienen uno o más genes que codifican por una resistencia a insecticida y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (papas), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos de plantas y sus materiales de semilla pueden ser resistentes a herbicidas y al mismo tiempo a la alimentación de insectos (eventos transgénicos "apilados"). Las semillas pueden, por ejemplo, tener la habilidad para expresar una proteína Cry3 con actividad insecticida y al mismo tiempo ser tolerante al glifosato-. El término "cultivos" también se entiende que incluye cultivos obtenidos como resultado de métodos convencionales de reproducción o por ingeniería genética los cuales contiene los llamados características de producción (e.g. sabor mejorado, estabilidad de almacenamiento y contenido nutricional).

5x

Las áreas cultivadas se entiende que incluyen la tierra en donde las plantas se cultivan y están ya en crecimiento así como también la tierra para cultivar aquellas plantas.

Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención también se pueden utilizar en combinación con otros herbicidas. Preferiblemente, en estas mezclas, el compuesto de fórmula I es uno de aquellos compuestos listados en las Tablas 1 a 56 más adelante. Las siguientes mezclas del compuesto de fórmula I son especialmente importantes:

compuesto de fórmula I + acetoclor, compuesto de fórmula I + acifluorfen, compuesto de fórmula I + acifluorfen-sodio, compuesto de fórmula I + aclonifen, compuesto de fórmula I + acroleína, compuesto de fórmula I + alaclor, compuesto de fórmula I + alloxidim, compuesto de fórmula I + alil alcohol, compuesto de fórmula I + ametrin, compuesto de fórmula I + amicarbazona, compuesto de fórmula I + amidosulfuron, compuesto de fórmula I + aminopirialid, compuesto de fórmula I + amitrol, compuesto de fórmula I + amonio sulfamato, compuesto de fórmula I + anilofos, compuesto de fórmula I + asulam, compuesto de fórmula I + atraton, compuesto de fórmula I + atrazina, compuesto de fórmula I + azimsulfuron, compuesto de fórmula I + BCPC, compuesto de fórmula I + beflubutamid, compuesto de fórmula I + benazolin, compuesto de fórmula I + benfluralin, compuesto de fórmula I + benfuresato, compuesto de fórmula I + bensulfuron, compuesto de fórmula I + bensulfuron-metilo, compuesto de fórmula I + bensulide, compuesto de fórmula I + bentazona, compuesto de fórmula I + benzfendizona, compuesto de fórmula I + benzobiciclon, compuesto de fórmula I + benzofenap, compuesto de fórmula I + bifenox, compuesto de fórmula I + bilanafos, compuesto de fórmula I + bispiribac, compuesto de fórmula I + bispiribac-sodio, compuesto de fórmula I + bórax, compuesto de fórmula I + bromacil, compuesto de fórmula I + bromobutide, compuesto de fórmula I + bromoxinil, compuesto de fórmula I + butaclor, compuesto de fórmula I + butafenacil, compuesto de fórmula I + butamifos, compuesto de fórmula I + butralin, compuesto

de fórmula I + butoxidim, 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-metil, compuesto de fórmula I + cloridazon, compuesto de fórmula I + clorimuron, compuesto de fórmula I + clorimuron-etilo, compuesto de fórmula I + ácido cloroacético, compuesto de fórmula I + clorotoluron, compuesto de fórmula I + clorprofam, compuesto de fórmula I + clorsulfuron, compuesto de fórmula I + clortal, compuesto de fórmula I + clortal-dimetilo, compuesto de fórmula I + cinidon-etilo, compuesto de fórmula I + cinmetilin, compuesto de fórmula I + cinosulfuron, 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 + ciclosulfamuron, 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 + daimuron, compuesto de fórmula I + dalapon, 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, compuesto de fórmula I + dicamba, compuesto de fórmula I + diclobenil, 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 + difenzoquat metilsulfato, compuesto de fórmula I + diflufenican, compuesto de fórmula I + diflufenzopir, compuesto de fórmula I + dimefuron, compuesto de fórmula I + dimepiperato, compuesto de fórmula I + dimetaclor, compuesto de fórmula I + dimetametrin, compuesto de fórmula I + dimetenamida, compuesto de fórmula I + dimetenamida-P, compuesto de fórmula I + dimetipin, compuesto de fórmula I + ácido dimetilarsínico, compuesto de fórmula I + dinitramina, compuesto de fórmula I + dinoterb, compuesto de fórmula I + difenamida, compuesto de fórmula I + diquat, compuesto de fórmula I + diquat dibromuro, compuesto de fórmula I + ditiopir, compuesto de fórmula I + diuron, 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 + etalfluralin, compuesto de fórmula I + etametsulfuron, compuesto de fórmula I + etametsulfuron-metilo, compuesto de fórmula I + etofumesato, compuesto de fórmula I + etoxifen, compuesto de fórmula I + etoxisulfuron, compuesto de fórmula I + etobenzanid, compuesto de fórmula I + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula I + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula I + fenoxasulfone (CAS RN 639826-16-7), compuesto de fórmula I + fentrazamida, compuesto de fórmula I + sulfato ferroso, compuesto de fórmula I + flamprop-M, compuesto de fórmula I + flazasulfuron, 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 + flucarbazona, compuesto de fórmula I + flucarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + flucetosulfuron, compuesto de fórmula I + flucloralin, compuesto de fórmula I + flufenacet, compuesto de fórmula I + flufenpir, compuesto de fórmula I + flufenpir-etilo, 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 + fluometuron, compuesto de fórmula I + fluoroglicofen, compuesto de fórmula I + fluoroglicofen-etilo, compuesto

de fórmula I + flupropanato, compuesto de fórmula I + flupirsulfuron, compuesto de fórmula I + flupirsulfuron-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 + fomesafen, compuesto de fórmula I + foramsulfuron, compuesto de fórmula I + fosamina, compuesto de fórmula I + glufosinato, compuesto de fórmula I + glufosinato-amonio, compuesto de fórmula I + glifosate, compuesto de fórmula I + halosulfuron, compuesto de fórmula I + halosulfuron-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 + imazosulfuron, compuesto de fórmula I + indanofan, compuesto de fórmula I + yodometano, compuesto de fórmula I + yodosulfuron, compuesto de fórmula I + yodosulfuron-metil-sodio, compuesto de fórmula I + yoxinil, compuesto de fórmula I + ipfencarbazona (CAS RN 212201-70-2), compuesto de fórmula I + isoproturon, compuesto de fórmula I + isouron, compuesto de fórmula I + isoxaben, compuesto de fórmula I + isoxaclortol, compuesto de fórmula I + isoxaflutol, compuesto de fórmula I + carbutilato, compuesto de fórmula I + lactofen, compuesto de fórmula I + lenacil, compuesto de fórmula I + linuron, 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 + mefluidide, compuesto de fórmula I + mesosulfuron, compuesto de fórmula I + mesosulfuron-metilo, compuesto de fórmula I + mesotriona, compuesto de fórmula I + metam, compuesto de fórmula I + metamifop, compuesto de fórmula I + metamitron, compuesto de fórmula I + metazaclor, compuesto de fórmula I + metazosulfuron

(NC-620, CAS RN 868680-84-6), compuesto de fórmula I + metabenzthiazuron, compuesto de fórmula I + ácido metilarsonico, compuesto de fórmula I + metildimron, compuesto de fórmula I + metil isotiocianato, compuesto de fórmula I + metobenzuron, compuesto de fórmula I + metolaclor, compuesto de fórmula I + S-metolaclor, compuesto de fórmula I + metosulam, compuesto de fórmula I + metoxuron, compuesto de fórmula I + metribuzin, compuesto de fórmula I + metsulfuron, compuesto de fórmula I + metsulfuron-metilo, compuesto de fórmula I + MK-616, compuesto de fórmula I + molinate, compuesto de fórmula I + monolinuron, compuesto de fórmula I + MSMA, compuesto de fórmula I + naproanilida, compuesto de fórmula I + napropamida, compuesto de fórmula I + naptalam, compuesto de fórmula I + neburon, compuesto de fórmula I + nicosulfuron, compuesto de fórmula I + ácido nonanoico, compuesto de fórmula I + norflurazon, compuesto de fórmula I + ácido oléico (ácidos grasos), compuesto de fórmula I + orbencarb, compuesto de fórmula I + ortosulfamuron, compuesto de fórmula I + orizalin, compuesto de fórmula I + oxadiargil, compuesto de fórmula I + oxadiazon, compuesto de fórmula I + oxasulfuron, compuesto de fórmula I + oxaziclomefona, compuesto de fórmula I + oxifluorfen, compuesto de fórmula I + paraquat, compuesto de fórmula I + paraquat dicloruro, 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 petrolios, compuesto de fórmula I + penmedifam, compuesto de fórmula I + penmedifam-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 + arsenito de potasio, compuesto de fórmula I + azida de potasio, compuesto de fórmula I + pretilaclor, compuesto de fórmula I + primisulfuron, compuesto de fórmula I + primisulfuron-metilo, compuesto de fórmula I + prodiamina, compuesto de fórmula I + profluazol, compuesto de fórmula I + profoxidim, compuesto de fórmula I + prometon, compuesto de fórmula I + prometrin, compuesto de fórmula I + propaclor, compuesto de fórmula I + propanil, 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 + propirisulfuron (TH-547, CAS RN 570415-88-2), compuesto de fórmula I + propizamida, compuesto de fórmula I + prosulfocarb, compuesto de fórmula I + prosulfuron, compuesto de fórmula I + piraclonil, compuesto de fórmula I + piraflufen, compuesto de fórmula I + piraflufen-etilo, compuesto de fórmula I + pirazolinato, compuesto de fórmula I + pirazosulfuron, compuesto de fórmula I + pirazosulfuron-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 + 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 + rimsulfuron, compuesto de fórmula I + setoxidim, compuesto de fórmula I + siduron, compuesto de fórmula I + silmazina, compuesto de fórmula I + simetrin, compuesto de fórmula I + SMA, compuesto de fórmula I + arsenito 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 + sulfometuron, compuesto de fórmula I + sulfometuron-metilo, compuesto de fórmula I + sulfosato, compuesto de fórmula I + sulfosulfuron, compuesto de fórmula I + ácido sulfurico, compuesto de fórmula I + aceites de alquitan, compuesto de fórmula I + 2,3,6-TBA, compuesto de fórmula I + TCA, compuesto de fórmula I + TCA-sodio, compuesto de fórmula I + tebutiuron, compuesto de fórmula I + tepraloxidim, compuesto de fórmula I + terbacil, compuesto de fórmula I + terbumeton, compuesto de fórmula I + terbutilazina, compuesto de fórmula I + terbutrin, compuesto de fórmula I + tenilclor, compuesto de fórmula I + tiazopir, compuesto de fórmula I + tifensulfuron, compuesto de fórmula I + tifensulfuron-metilo, compuesto de fórmula I +

tiobencarb, compuesto de fórmula I + tiocarbazil, compuesto de fórmula I + topramezona, compuesto de fórmula I + tralcoxidim, compuesto de fórmula I + tri-alato, compuesto de fórmula I + triasulfuron, compuesto de fórmula I + triaziflam, compuesto de fórmula I + tribenuron, compuesto de fórmula I + tribenuron-metilo, compuesto de fórmula I + tricamba, compuesto de fórmula I + triclopir, compuesto de fórmula I + trietazina, compuesto de fórmula I + trifloxisulfuron, compuesto de fórmula I + trifloxisulfuron-sodio, compuesto de fórmula I + trifluralin, compuesto de fórmula I + triflusulfuron, compuesto de fórmula I + triflusulfuron-metilo, compuesto de fórmula I + trihidroxitriazina, compuesto de fórmula I + tritosulfuron, compuesto de fórmula I + éster etílico del ácido [3-[2-cloro-4-fluoro-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-3-il)fenoxi]-2-piridiloxi] acético (CAS RN 353292-31-6), compuesto de fórmula I + ácido 4-[(4,5-dihidro-3-metoxi-4-metil-5-oxo)-1H-1,2,4-triazol-1-ilcarbonilsulfamoil]-5-metiltiofeno-3-carboxílico (BAY636), compuesto de fórmula I + BAY747 (CAS RN 335104-84-2), compuesto de fórmula I + topramezona (CAS RN 210631-68-8), compuesto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)metil]-6-(trifluorometil)-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-(difluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona.

Las parejas de mezcla para el compuesto de fórmula I también pueden estar en forma de ésteres o sales, como se menciona e.g. en The Pesticide Manual, 12th Edition (BCPC) 2000.

Para aplicaciones en cereales, se prefieren las siguientes mezclas: compuesto de fórmula I + aclonifen, compuesto de fórmula I + amidosulfuron, compuesto de fórmula I + aminopirialid, compuesto de fórmula I + beflubutamid, compuesto de fórmula I + benfluralin, compuesto de fórmula I + bifenox, compuesto de fórmula I + bromoxinil, compuesto de fórmula I + butafenacil, compuesto de fórmula I + carbetamida, compuesto de fórmula I + carfentrazona, compuesto de fórmula I + carfentrazona-etilo, compuesto de fórmula I + clorotoluron, compuesto de fórmula I +

64

clorprofam, compuesto de fórmula I + clorsulfuron, compuesto de fórmula I + cinidon-etilo, compuesto de fórmula I + clodinafop, compuesto de fórmula I + clodinafop-propargil, compuesto de fórmula I + clopiralid, compuesto de fórmula I + 2,4-D, compuesto de fórmula I + dicamba, compuesto de fórmula I + diclobenil, compuesto de fórmula I + diclorprop, compuesto de fórmula I + diclofop, compuesto de fórmula I + diclofop-metilo, compuesto de fórmula I + difenzoquat, compuesto de fórmula I + difenzoquat metilsulfato, compuesto de fórmula I + diflufenican, compuesto de fórmula I + diquat, compuesto de fórmula I + diquat dibromuro, compuesto de fórmula I + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula I + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula I + flamprop-M, compuesto de fórmula I + florasulam, compuesto de fórmula I + fluazifop-P-butilo, compuesto de fórmula I + flucarbazona, compuesto de fórmula I + flucarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + flufenacet, compuesto de fórmula I + flupirsulfuron, compuesto de fórmula I + flupirsulfuron-metil-sodio, compuesto de fórmula I + flurocloridona, compuesto de fórmula I + fluroxipir, compuesto de fórmula I + flurtamona, compuesto de fórmula I + imazametabenz-metilo, compuesto de fórmula I + imazamox, compuesto de fórmula I + yodosulfuron, compuesto de fórmula I + yodosulfuron-metil-sodio, compuesto de fórmula I + ioxinil, compuesto de fórmula I + isoproturon, compuesto de fórmula I + linuron, compuesto de fórmula I + MCPA, compuesto de fórmula I + mecoprop, compuesto de fórmula I + mecoprop-P, compuesto de fórmula I + mesosulfuron, compuesto de fórmula I + mesosulfuron-metilo, compuesto de fórmula I + mesotriona, compuesto de fórmula I + metribuzin, compuesto de fórmula I + metsulfuron, compuesto de fórmula I + metsulfuron-metilo, compuesto de fórmula I + pendimetalin, compuesto de fórmula I + picolinafen, compuesto de fórmula I + pinoxaden, compuesto de fórmula I + prodiamina, compuesto de fórmula I + propanil, compuesto de fórmula I + propoxicarbazona, compuesto de fórmula I + propoxicarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + prosulfocarb, compuesto de fórmula I + pirasulfotol, compuesto de fórmula I + piridato, compuesto de fórmula I + piroxasulfona (KIH-485), compuesto de fórmula I + piroxsulam compuesto de fórmula I + sulfosulfuron, compuesto de fórmula I + tembotriona, compuesto de fórmula I + terbutrin, compuesto de fórmula I +

65

tifensulfuron, compuesto de fórmula I + tiencarbazona, compuesto de fórmula I + tifensulfuron-metilo, compuesto de fórmula I + topramezona, compuesto de fórmula I + tralcoxidim, compuesto de fórmula I + tri-alato, compuesto de fórmula I + triasulfuron, compuesto de fórmula I + tribenuron, compuesto de fórmula I + tribenuron-metilo, compuesto de fórmula I + trifluralin, compuesto de fórmula I + trinexapac-etilo y compuesto de fórmula I + tritosulfuron, en donde las mezclas que comprende un compuesto de fórmula (I) + amidosulfuron, compuesto de fórmula (I) + aminopirialid, compuesto de fórmula (I) + beflubutamid, compuesto de fórmula (I) + bromoxinil, compuesto de fórmula (I) + carfentrazona, compuesto de fórmula (I) + carfentrazona-etilo, compuesto de fórmula (I) + clorotoluron, compuesto de fórmula (I) + clorsulfuron, compuesto de fórmula (I) + clodinafop, compuesto de fórmula (I) + clodinafop-propargil, compuesto de fórmula (I) + clopiralid, 2,4-D, compuesto de fórmula (I) + dicamba, compuesto de fórmula (I) + difenzoquat, compuesto de fórmula (I) + difenzoquat metilsulfato, compuesto de fórmula (I) + diflufenican, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula (I) + florasulam, compuesto de fórmula (I) + flucarbazona, compuesto de fórmula (I) + flucarbazona-sodio, compuesto de fórmula (I) + flufenacet, compuesto de fórmula (I) + flupirsulfuron, compuesto de fórmula (I) + flupirsulfuron-metil-sodio, compuesto de fórmula (I) + fluroxipir, compuesto de fórmula (I) + flurtamona, compuesto de fórmula (I) + yodosulfuron, compuesto de fórmula (I) + yodosulfuron-metil-sodio, compuesto de fórmula (I) + MCPA, compuesto de fórmula (I) + mesosulfuron, compuesto de fórmula (I) + mesosulfuron-metilo, compuesto de fórmula (I) + metsulfuron, compuesto de fórmula (I) + metsulfuron-metilo, compuesto de fórmula (I) + pendimetalin, compuesto de fórmula (I) + picolinafen, compuesto de fórmula (I) + pinoxaden, compuesto de fórmula (I) + prosulfocarb, compuesto de fórmula (I) + pirasulfotol, compuesto de fórmula (I) + piroxasulfona (KIH-485), compuesto de fórmula (I) + piroxsulam, compuesto de fórmula (I) + sulfosulfuron, compuesto de fórmula (I) + tifensulfuron, compuesto de fórmula (I) + tifensulfuron-metilo, compuesto de fórmula (I) + tralcoxidim, compuesto de fórmula (I) + triasulfuron, compuesto de fórmula (I) + tribenuron, compuesto de fórmula (I) +

66

tribenuron-metilo, compuesto de fórmula (I) + trifluralin, compuesto de fórmula (I) + trinexapac-etilo y compuesto de fórmula (I) + tritosulfuron se prefieren particularmente.

Para aplicaciones en arroz se prefieren las siguientes mezclas: compuesto de fórmula (I) + azimsulfuron, compuesto de fórmula (I) + bensulfuron, compuesto de fórmula (I) + bensulfuron-metilo, compuesto de fórmula (I) + benzobiciclon, compuesto de fórmula (I) + benzofenap, compuesto de fórmula (I) + bispiribac, compuesto de fórmula (I) + bispiribac-sodio, compuesto de fórmula (I) + butaclor, compuesto de fórmula (I) + cafenstrol, compuesto de fórmula (I) + cinosulfuron, compuesto de fórmula (I) + clomazona, compuesto de fórmula (I) + clomeprop, compuesto de fórmula (I) + ciclosulfamuron, compuesto de fórmula (I) + cihalofop, compuesto de fórmula (I) + cihalofop-butilo, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D, compuesto de fórmula (I) + daimuron, compuesto de fórmula (I) + dicamba, compuesto de fórmula (I) + diquat, compuesto de fórmula (I) + diquat dibromuro, compuesto de fórmula (I) + esprocarb, compuesto de fórmula (I) + etoxisulfuron, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula (I) + fenoxasulfona (CAS RN 639826-16-7), compuesto de fórmula (I) + fentrazamida, compuesto de fórmula (I) + florasulam, compuesto de fórmula (I) + glufosinato-amonio, compuesto de fórmula (I) + glifosato, compuesto de fórmula (I) + halosulfuron, compuesto de fórmula (I) + halosulfuron-metilo, compuesto de fórmula (I) + imazosulfuron, compuesto de fórmula (I) + ipfencarbazona (CAS RN 212201-70-2), compuesto de fórmula (I) + MCPA, compuesto de fórmula (I) + mefenacet, compuesto de fórmula (I) + mesotriona, compuesto de fórmula (I) + metamifop, compuesto de fórmula (I) + metazosulfuron (NC-620, CAS RN 868680-84-6), compuesto de fórmula (I) + metsulfuron, compuesto de fórmula (I) + metsulfuron-metilo, compuesto de fórmula (I) + n-metil glifosato, compuesto de fórmula (I) + ortosulfamuron, compuesto de fórmula (I) + orizalin, compuesto de fórmula (I) + oxadiargil, compuesto de fórmula (I) + oxadiazon, compuesto de fórmula (I) + paraquat dicloriru, compuesto de fórmula (I) + pendimetalin, compuesto de fórmula (I)

b2

+ penoxsulam, compuesto de fórmula (I) + pretilaclor, compuesto de fórmula (I) + profoxidim, compuesto de fórmula (I) + propanil, compuesto de fórmula I + propirisulfuron (TH-547, CAS RN 570415-88-2), compuesto de fórmula (I) + pirazolinato, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfuron, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfuron-etilo, compuesto de fórmula (I) + pirazoxifen, compuesto de fórmula (I) + piribenzoxim, compuesto de fórmula (I) + piritalid, compuesto de fórmula (I) + piriminobac, compuesto de fórmula (I) + piriminobac-metilo, compuesto de fórmula (I) + pirimisulfan, compuesto de fórmula (I) + quinclorac, compuesto de fórmula (I) + tefuriltriona, compuesto de fórmula (I) + triasulfuron y compuesto de fórmula (I) + trinexapac-etilo, donde las mezclas que comprenden un compuesto de fórmula (I) + azimsulfuron, compuesto de fórmula (I) + bensulfuron, compuesto de fórmula (I) + bensulfuron-metilo, compuesto de fórmula (I) + benzobiclon, compuesto de fórmula (I) + benzofenap, compuesto de fórmula (I) + bispiribac, compuesto de fórmula (I) + bispiribac-sodio, compuesto de fórmula (I) + clomazona, compuesto de fórmula (I) + clomeprop, compuesto de fórmula (I) + cihalofop, compuesto de fórmula (I) + cihalofop-butilo, compuesto de fórmula (I) + 2,4-D, compuesto de fórmula (I) + daimuron, compuesto de fórmula (I) + dicamba, compuesto de fórmula (I) + esprocarb, compuesto de fórmula (I) + etoxisulfuron, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula I + fenoxasulfona (CAS RN 639826-16-7), compuesto de fórmula (I) + fentrazamida, compuesto de fórmula (I) + florasulam, compuesto de fórmula (I) + halosulfuron, compuesto de fórmula (I) + halosulfuron-metilo, compuesto de fórmula (I) + imazosulfuron, compuesto de fórmula I + ipfencarbazona (CAS RN 212201-70-2), compuesto de fórmula (I) + MCPA, compuesto de fórmula (I) + mefenacet, compuesto de fórmula (I) + mesotriona, compuesto de fórmula I + metazosulfuron (NC-620, CAS RN 868680-84-6), compuesto de fórmula (I) + metsulfuron, compuesto de fórmula (I) + metsulfuron-metilo, compuesto de fórmula (I) + ortosulfamuron, compuesto de fórmula (I) + oxadiargil, compuesto de fórmula (I) + oxadiazon, compuesto de fórmula (I) + pendimetalin, compuesto de fórmula (I) + penoxsulam, compuesto de fórmula (I) + pretilaclor, compuesto de fórmula I + propirisulfuron (TH-

547, CAS RN 570415-88-2), compuesto de fórmula (I) + pirazolate, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfuron, compuesto de fórmula (I) + pirazosulfuron-etilo, compuesto de fórmula (I) + pirazoxifen, compuesto de fórmula (I) + piribenzoxim, compuesto de fórmula (I) + piritalid, compuesto de fórmula (I) + piriminobac, compuesto de fórmula (I) + piriminobac-metilo, compuesto de fórmula (I) + pirimisulfan, compuesto de fórmula (I) + quinclorac, compuesto de fórmula (I) + tefuriltriona, compuesto de fórmula (I) + triasulfuron y compuesto de fórmula (I) + trinexapac-etilo se prefieren particularmente.

Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención se pueden usar en combinación con aseguradores. Preferiblemente, en estas mezclas, el compuesto de fórmula I es uno de aquellos listados en las Tablas 1 a 56 más adelante. Las siguientes mezclas con aseguradores se tienen especialmente en consideración: compuesto de fórmula I + cloquintocet-mexilo, compuesto de fórmula I + cloquintocet ácido y sales de éste, compuesto de fórmula I + fenclorazol-etilo, compuesto de fórmula I + fenclorazol ácido y sales de éste, compuesto de fórmula I + mafenpir-dietilo, compuesto de fórmula I + mafenpir diácido, compuesto de fórmula I + isoxadifen-etilo, compuesto de fórmula I + isoxadifen ácido, compuesto de fórmula I + furilazol, compuesto de fórmula I + isómero R del furilazol, 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 + oxabetrinil, compuesto de fórmula I + ciometrinil, compuesto de fórmula I + isómero Z del ciometrinil, compuesto de fórmula I + fenclorim, compuesto de fórmula I + cipro-sulfamida, compuesto de fórmula I + anhídrido naftálico, compuesto de fórmula I + flurazol, compuesto de fórmula I + CL 304,415, compuesto de fórmula I + diciclonon, compuesto de fórmula I + fluxofenim, compuesto de fórmula I + DKA-24, compuesto de fórmula I + R-29148 y compuesto de fórmula I + PPG-1292. Se puede observar un efecto asegurador en las mezclas del compuesto de fórmula I + dimron, compuesto de fórmula I + MCPA, compuesto de fórmula I + mecoprop y compuesto de fórmula I + mecoprop-P.

Los aseguradores mencionados anteriormente y los herbicidas se describen, por ejemplo, en el Pesticide Manual, Twelfth Edition, British Crop Protection Council, 2000. R-29148 se describe, por ejemplo por P.B. Goldsbrough *et al.*, Plant Physiology, (2002), Vol. 130 pp. 1497-1505 y las referencias en él, PPG-1292 se conoce de WO09211761 y N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida se conoce de EP365484. El Benoxacor, cloquintocet-mexilo, ciprosulfamida, mefenpir-dietilo y el N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida se prefieren especialmente, en donde el cloquintocet-mexilo es particularmente valioso.

La tasa de aplicación del asegurador relativo al herbicida es ampliamente dependiente del modo de aplicación. En el caso de tratamiento en campo, generalmente es de 0.001 a 5.0 kg de asegurador/ha, preferiblemente de 0.001 a 0.5 kg de asegurador/ha, y generalmente de 0.001 a 2 kg de herbicida/ha, pero preferiblemente se aplica de 0.005 a 1 kg/ha.

Las composiciones herbicidas de acuerdo con la invención son adecuadas para todos los métodos acostumbrados en agricultura, tal como, por ejemplo para aplicación pre-emergencia, post-emergencia y tratamiento de semillas. Dependiendo del uso, los aseguradores se pueden utilizar para pre-tratar el material de las semillas del cultivo de la planta (tratamiento de semillas o plántulas) o introducir en el suelo antes o después de la siembra, seguido de la aplicación del compuesto (no asegurador) de la fórmula (I), opcionalmente en combinación con un co-herbicida. Sin embargo, éste también se puede aplicar solo o junto con el herbicida antes o después de la emergencia de las plantas. Por lo tanto el tratamiento de las plantas o del material de semilla con el asegurador puede tener lugar en principio independientemente del tiempo de aplicación del herbicida. El tratamiento de la planta mediante aplicación simultánea del herbicida y el asegurador (e.g. o en forma de una mezcla de tanque) se prefiere generalmente. La tasa de

7p

aplicación del asegurador relativa al herbicida depende ampliamente del modo de aplicación. En el caso de tratamiento en campo, generalmente es de 0.001 a 5.0 kg de asegurador/ha, preferiblemente se aplica de 0.001 a 0.5 kg de asegurador/ha. En el caso de tratamiento de semilla, generalmente se aplica de 0.001 a 10 g de asegurador/kg de semilla, preferiblemente se aplica de 0.05 a 2 g de asegurador/kg de semilla. Cuando el asegurador se aplica en forma líquida, con el remojo de la semilla brevemente antes de la siembra es ventajoso usar soluciones de asegurador que contienen el ingrediente activo en una concentración de 1 a 10 000 ppm, preferiblemente de 100 a 1000 ppm.

Se prefiere aplicar los otros herbicidas junto con uno de los aseguradores mencionados anteriormente.

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención pero no limitan la invención.

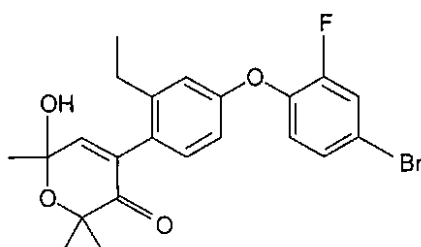
Ejemplos de preparación

Aquellos versados en el arte apreciarán que ciertos compuestos que se describen más adelante son β -ceto-enoles, y como tales pueden existir como un tautómero único o como una mezcla de los tautómeros ceto-enol y dicetona, como se describe, por ejemplo por J. March, Advanced Organic Chemistry, third edition, John Wiley y Sons. Los compuestos mostrados en la Tabla T1 están dibujados arbitrariamente como un tautómero enol único, pero se debe inferir que esta descripción cubre tanto la forma dicetona como los posibles enoles que podrían surgir por el tautomerismo. Cuando se observa más de un tautómero en la NMR de protón, los datos mostrados son para la mezcla de tautómeros. Además algunos de los compuestos que se muestran más adelante están dibujados como enantiómeros únicos con propósitos de simplicidad, pero a menos que se especifiquen como enantiómeros únicos, estas estructuras se deben interpretar como representantes de una mezcla de enantiómeros en cualquier relación. Adicionalmente, algunos de los compuestos pueden existir como diastereoisómeros, y se debe inferir que éstos pueden estar

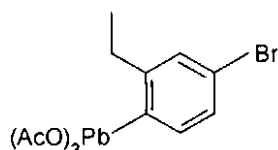


presentes como un diastereoisómero único o como una mezcla de diastereoisómeros en cualquier relación. En la sección experimental detallada el tautómero dicetona se escoge con propósitos de nomenclatura, aún si el tautómero predominante es la forma enol.

Ejemplo 1: Preparación de 4-[4-(4-bromo-2-fluorofenoxi)-2-etilfenil]-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona.

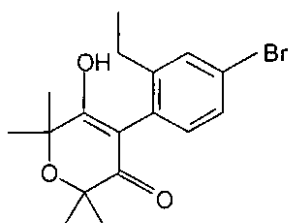


Etapas 1: Preparación de triacetato de 4-bromo-2-etilfenil plomo.



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 una atmósfera de nitrógeno, y la mezcla de reacción se agita y se calienta a 40°C. Se agrega ácido 4-Bromo-2-etilfenilborónico (4.0 g, 17.5 mmol) en una porción y la mezcla se agita a 40°C por 4 horas. La mezcla de reacción se enfría a 0°C, y se agrega en porciones carbonato de potasio (2.66 g, 19.3 mmol). La mezcla se agita por 5 minutos, luego se filtra a través de un pequeño tapón de tierra de diatomeas, lavando con cloroformo. Filtrado se concentra a presión reducida para dar triacetato de 4-bromo-2-etilfenil plomo.

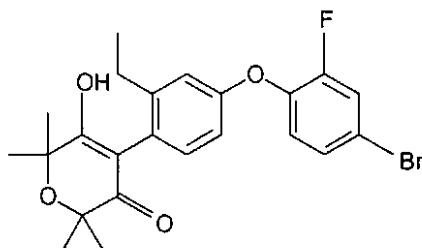
Etapas 2: Preparación de 4-(4-bromo-2-etilfenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona.



72

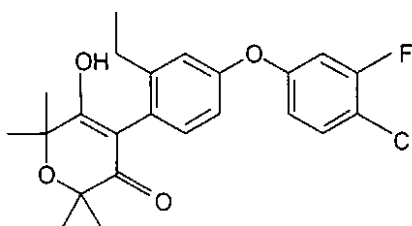
Se agregan 4-dimetilaminopiridina (3.13 g, 25.7 mmol) y tolueno (10 ml) a una solución de 2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0.87 g, 5.13 mmol) en cloroformo (40 ml) y la mezcla de reacción se calienta a 80°C. Se agrega en porciones triacetato de 4-Bromo-2-etilfenil plomo (3.50 g, 6.16 mmol) durante 5 minutos, y una vez se completa la adición, la mezcla de reacción se agita a 80°C por otras cuatro horas. La mezcla se enfría a temperatura ambiente, se agrega ácido clorhídrico acuoso 2M (40 ml), la mezcla se agita vigorosamente por 20 minutos, luego se filtra a través de un pequeño tapón de tierra de diatomáceas, lavando con diclorometano (40 ml). La fase orgánica se separa, y la fase acuosa se extrae con diclorometano (2 X 40 ml). Las soluciones orgánicas se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra a presión reducida. El residuo se purifica por cromatografía en columna sobre silica gel para dar 4-(4-bromo-2-etilfenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona.

Etapas 3: Preparación de 4-[4-(4-bromo-2-fluorofenoxi)-2-etilfenil]-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona.



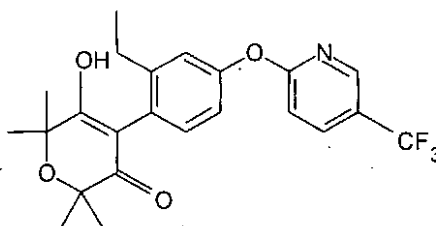
Se calienta a reflujo por 21 horas una mezcla de 4-(4-bromo-2-etilfenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0.42 g, 1.19 mmol), 4-bromo-2-fluorofenol (0.27 g, 1.43 mmol), carbonato de cesio (0.78 g, 2.38 mmol), trifluorometanosulfonato de cobre(II) (0.02 g, 0.06 mmol) y acetato de etilo (0.004 g, 0.06 mmol) en tolueno seco (10 ml). La mezcla se enfría a temperatura ambiente y se agrega *N,N*-dimetilformamida (2 ml). La mezcla se somete a reparto entre ácido clorhídrico 2M (10 ml) y acetato de etilo (3x10 ml). Los extractos orgánicos se combinaron, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtraron y el filtrado se evaporó a presión reducida. El residuo se purificó por HPLC preparativa en fase reversa para dar 4-[4-(4-bromo-2-fluorofenoxi)-2-etilfenil]-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona. 23

Ejemplo 2: Preparación de 4-[4-(4-cloro-3-fluorofenoxi)-2-etilfenil]-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona.

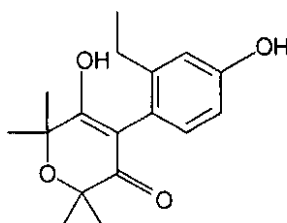


Se calentó a 160 °C bajo irradiación con micro-ondas una mezcla de 4-(4-bromo-2-etilfenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-dione (0.20 g, 0.57 mmol), 4-cloro-3-fluorofenol (0.41 g, 2.83 mmol), carbonato de cesio (0.40 g, 1.13 mmol), trifluorometanosulfonato de cobre(II) (0.01 g, 0.03 mmol) y tamiz molecular pulverizado, 4Å (0.40 g) en tolueno seco (3.5ml) por una hora 1. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente se diluyó con diclorometano y ácido clorhídrico acuoso 2M (10ml) y se pasó a través de un cartucho de separación de fases. La fase orgánica se seco sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y el filtrado se evaporó a presión reducida. El residuo se disolvió en *N,N*-dimetilformamida (1ml) y se purificó por HPLC preparativa en fase reversa para dar 4-[4-(4-cloro-3-fluorofenoxi)-2-etilfenil]-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-dione.

Ejemplo 3: Preparación de 4-[4-(5-trifluorometilpiridin-2-iloxi)-2-etilfenil]-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-dione.



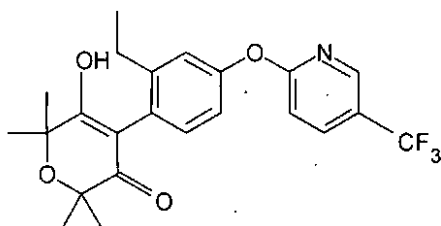
Etapas 1: Preparación de 4-(2-etil-4-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-dione.



24

Se calentó a 200 °C bajo irradiación con micro-ondas una mezcla de 4-(4-bromo-2-etilfenil)-2,2,6,6,-tetrametilpiran-3,5-dione (1.00 g, 2.8 mmol), yoduro de cobre(I) (0.108 g, 0.57 mmol), y L-prolina (0.033 g, 0.28 mmol) en solución acuosa de hidróxido de sodio 1M (8.8ml), hasta que se juzgó que la reacción estaba completa con LCMS. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente se diluyó con acetato de etilo y ácido clorhídrico acuoso 2M y se filtró a través de un tapón de tierra de diatomáceas, lavando con acetato de etilo. Se recoge la fase orgánica, y la fase acuosa se extrae con acetato de etilo. Las soluciones orgánicas se combinan, se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y se evaporan a presión reducida. El residuo se purifica por cromatografía de columna sobre sílica gel para dar 4-(2-etil-4-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-dione.

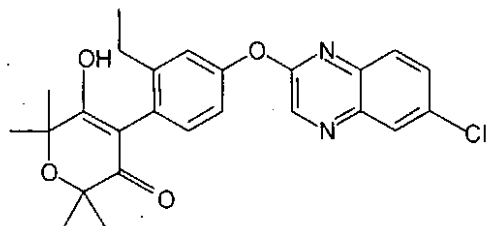
Etapas 2: Preparación de 4-[4-(5-trifluorometilpiridin-2-iloxi)-2-etilfenil]-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-dione.



Se agrega 4-(2-etil-4-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-dione (0.100 g, 0.34 mmol) a una mezcla de 2-fluoro-5-trifluorometilpiridina (0.061 g, 0.41 mmol) y carbonato de potasio (0.110 g, 0.69 mmol) en *N,N*-dimetilformamida (2 ml), y la mezcla se calentó a 140 °C bajo irradiación con microondas por 1 hora. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente, luego se acidificó por adición de ácido clorhídrico acuoso 2M. La mezcla se diluyó con diclorometano y se pasó a través de un cartucho de separación de fases. Las fases orgánicas se concentraron hasta alrededor de 2 ml, y se purificaron por HPLC preparativa en fase reversa para dar 4-[4-(5-trifluorometilpiridin-2-iloxi)-2-etilfenil]-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-dione.

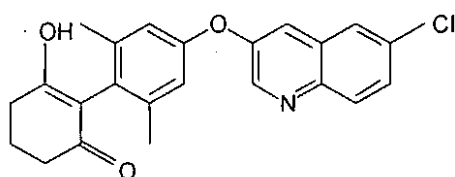
Ejemplo 4: Preparación de 4-[4-(6-cloroquinoxalin-2-iloxi)-2-etilfenil]-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-dione.

75

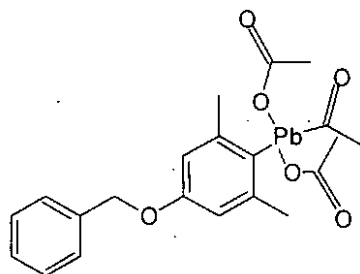


Se agrega 4-(2-etil-4-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0.100 g, 0.34 mmol) a una mezcla de 2,6-dicloroquinoxalina (0.081 g, 0.41 mmol) y carbonato de potasio (0.110 g, 0.69 mmol) en *N,N*-dimetilformamida (3 ml), y la mezcla se calienta a 140 °C bajo irradiación con microondas por 40 minutos. La mezcla se enfría a temperatura ambiente, luego se acidifica por adición de ácido clorhídrico acuoso 2M. La mezcla se diluye con diclorometano y se pasa a través de un cartucho de separación de fases. Las fases orgánicas se concentran hasta alrededor de 2 ml, y se purificaron por HPLC preparativa en fase reversa para dar 4-[4-(6-cloroquinoxalin-2-iloxy)-2-etilfenil]-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona.

Ejemplo 5: Preparación de 2-[4-(6-cloroquinolin-3-iloxy)-2,6-dimetilfenil] ciclohexan-1,3-diona



Etapas 1: Preparación de triacetato de 4-benciloxi-2,6-dimetilfenil plomo

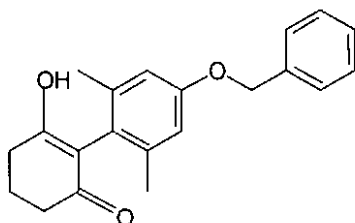


Se agitaron tetraacetato de plomo (5.7g, 0.013mol) y acetato de mercurio (II) (0.2g, 0.0006mol) y se lavaron con nitrógeno. Se agregó cloroformo (20ml) y la solución naranja oscura se calentó a 50°C, seguido por la adición de ácido 4-benciloxi-2,6-dimetilfenil borónico (3g, 0.012mol) en una porción. Después de calentar a 50°C por 3 horas la mezcla se enfrió a 0°C y se agregó carbonato de potasio (1.9g, 0.02mol).

76

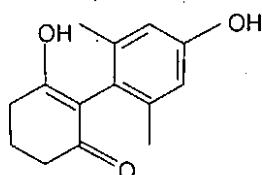
La suspensión se agitó por solo 5 minutos antes de filtrar y evaporar la solución cruda a presión reducida. El producto crudo luego se separó azeotrópicamente con dietil éter para dar triacetato de 4-benciloxi-2,6-dimetilfenil plomo como un sólido pálido.

Etapa 2: Preparación de 2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)ciclohexan-1,3-diona



Se calentó a 80°C una solución de triacetato de 4-benciloxi-2,6-dimetilfenil plomo (3.12g, 0.005mol), ciclohexan-1,3-diona (0.58g, 0.005mol), 4-(dimetilamino) piridina (2,9g, 0.024mol), cloroformo (30ml) y tolueno (12ml) por 20 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente la reacción se diluye con diclorometano (50 ml) y se ácido clorhídrico 2M (50 ml). El precipitado resultante se filtró a través de tierra de diatomáceas y se separó la fase orgánica, se lavó con ácido clorhídrico 2M(50 ml) luego se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó a presión reducida. El producto crudo finalmente se purificó por cromatografía flash en columna sobre sílica gel (1:1) acetato de etilo/hexano como eluyente) para dar 2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)ciclohexan-1,3-diona como un sólido crema.

Etapa 3. Preparación de 2-(4-hidroxi-2,6-dimetilfenil)ciclohexan-1,3-diona.

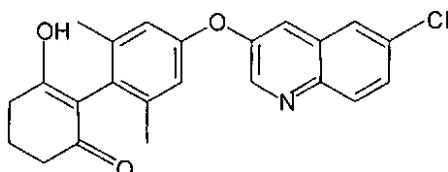


A una solución de 2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)ciclohexan-1,3-diona (0.57g, 0.0018 mol) en acetato d etilo (30 ml) y metanol (530 ml) se agregó 5% de paladio sobre carbón (0.100 g) y luego se agitó la suspensión bajo una presión de 5 bar por 5 horas. La suspensión se filtro por tierra de diatomáceas y el filtrado se

27

evaporó a presión reducida para dar 2-(4-hidroxi-2,6-dimetilfenil)ciclohexan-1,3-diona como un sólido gris.

Etapa 4: Preparación de 2-[4-(6-cloroquinolin-3-iloxi)-(2,6-dimetilfenil)]ciclohexan-1,3-diona.



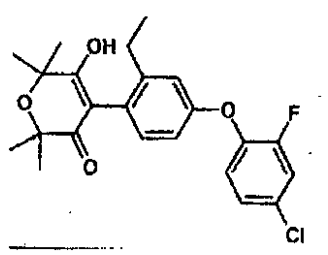
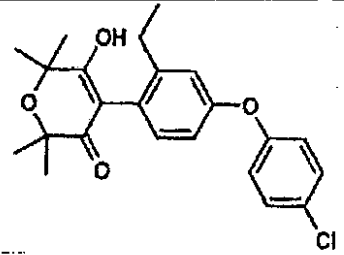
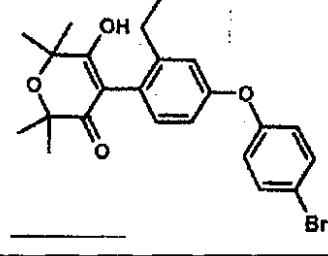
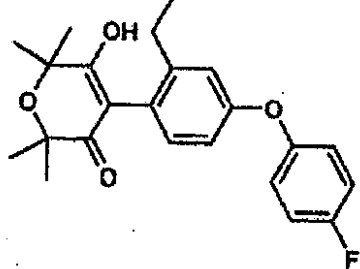
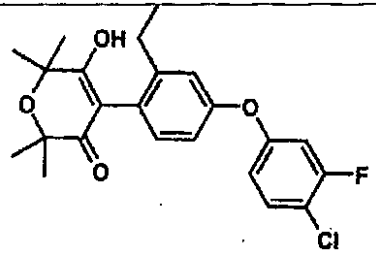
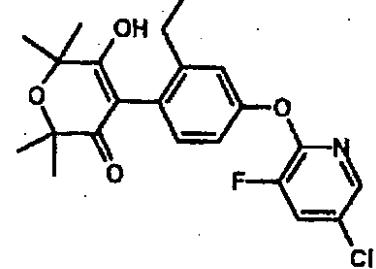
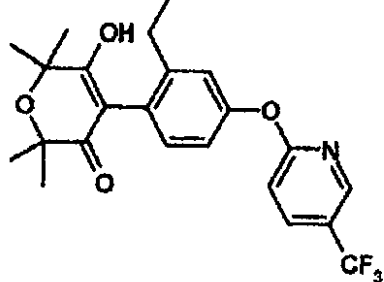
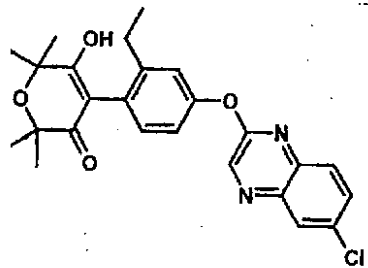
A una mezcla de 2-(6-hidroxi-2,6-dimetilfenil) ciclohexan-1,3-diona (0.200g, 0.0009mol), 2,6-dicloroquinolina (0.170g, 0.0009mol) y carbonato de potasio (0.350 g, 0.0025mol) se agregó *N,N*-dimetilformamida (3ml), y la mezcla se calentó a 140 °C por 40 minutos bajo irradiación con microondas. Luego se diluyó la mezcla de reacción con acetato de etilo (20 ml) y ácido clorhídrico 2M (20 ml), y la fase orgánica se separó, se seco sobre sulfato de magnesio anhidro y se evaporó a presión reducida. El producto crudo se purificó por HPLC en fase reversa para dar 2-[4-(6-cloroquinolina-3-iloxi)-2,6-dimetilfenil]ciclohexan-1,3-diona como un sólido crema.

Los compuestos adicionales en la Tabla 1 más adelante se prepararon por métodos similares utilizando materiales de partida apropiados.

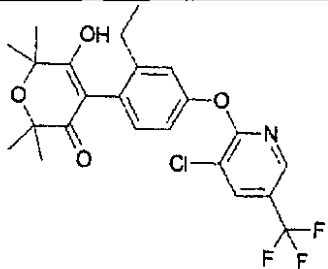
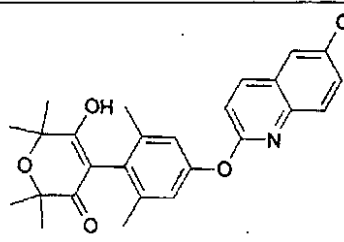
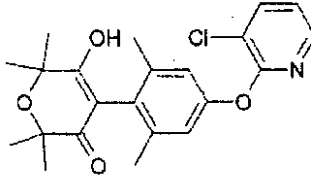
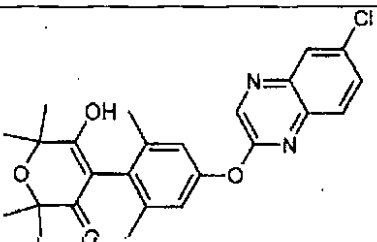
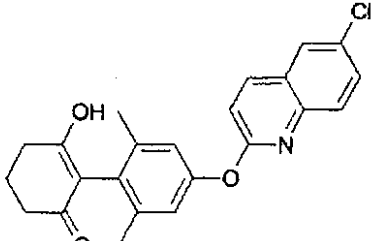
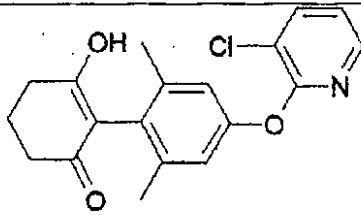
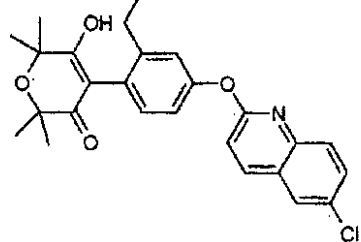
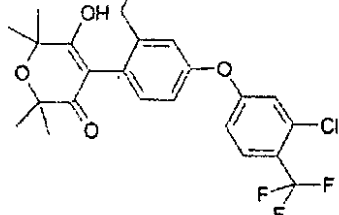
Tabla T1

Componente Numero	Estructura	¹ H NMR (a menos que se indique CDCl ₃) u otros datos físicos
A-1		δ 7.38 (dd, 1H), 7.27 (m, 1H), 7.05-6.94 (m, 3H), 6.83 (dd, 1H), 5.61 (br. s, 1H), 2.40 (m, 2H), 1.59 (s, 6H), 1.48(d, 6H), 1.09(t, 3H).
A-2		δ 7.47 (d, 1H), 7.20 (dd, 1H), 7.01 - 6.97 (m, 2H), 6.93 (d, 1H), 6.78 (dd, 1H), 5.76 (br. s, 1H), 2.38 - 2.36 (br. m, 2H), 1.57 -1.46 (br. m, 12H), 1.07(t, 3H).

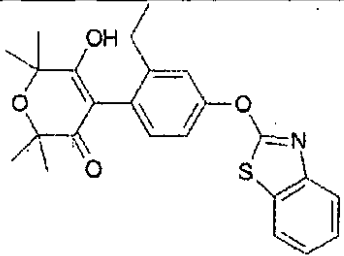
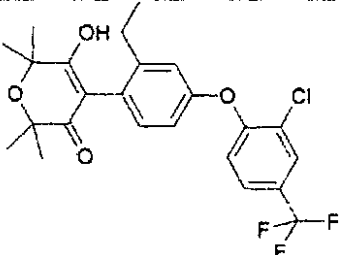
78

A-3		δ 7.21 (dd, 1H), 7.12-7.09 (m, 1H), 7.04 (t, 1H), 6.99 (d, 1H), 6.93 (d, 1H), 6.79 (dd, 1H), 5.60 (br. s, 1H), 2.37 (q, 2H), 1.51-1.46 (br. m, 12H), 1.06(t, 3H).
A-4		δ 7.32 - 7.29 (m, 2H), 7.03 - 6.97 (m, 4H), 6.86 (dd, 1H), 5.61 (br. s, 1H), 2.42 - 2.35 (m, 2H), 1.59 (br. s, 6H), 1.47 (br. s, 6H), 1.08 (t, 3H).
A-5		δ 7.44 (d, 2H), 7.01 (d, 1H), 6.97 (d, 1H), 6.92 (d, 2H), 6.85 (dd, 1H), 5.81 (br. s, 1H), 2.42-2.34 (m, 2H), 1.58 (s, 6H), 1.46 (d, 6H), 1.07 (t, 3H).
A-6		δ 7.06 - 6.97 (m, 5H), 6.93 (d, 1H), 6.80 (dd, 1H), 5.94 (br. s, 1H), 2.41 - 2.33 (m, 2H), 1.57 (s, 6H), 1.45 (d, 6H), 1.06(t, 3H).
A-7		δ 7.33 (t, 1H), 7.06 (d, 1H), 7.00 (d, 1H), 6.90 (dd, 1H), 6.85 (dd, 1H), 6.79 - 6.77 (m, 1H), 5.59 (br. s, 1H), 2.44 - 2.37 (m, 2H), 1.59 (br. s, 6H), 1.47 (br. s, 6H), 1.09 (t, 3H).
A-8		δ 7.78 (d, 1H), 7.53 (dd, 1H), 7.12-7.08 (m, 2H), 7.01 (dd, 1H), 2.47 - 2.40 (m, 2H), 1.95 (br. s, 1H), 1.58 (s, 6H), 1.47 (d, 6H), 1.11 (t, 3H).
A-9		δ 8.36 (s, 1H), 7.95 (dd, 1H), 7.15-7.09 (m, 3H), 7.02 (dd, 1H), 2.44 (q, 2H), 1.54(s, 12H), 1.11 (t, 3H).
A-10		δ .68(s, 1H), 8.05 (d, 1H), 7.67-7.65 (m, 1H), 7.61 - 7.58 (m, 1H), 7.19-7.18(m, 1H), 7.16-7.15(m, 2H), 2.48 - 2.45 (br. m, 2H), 1.66 - 1.46 (1 br. m, 2H), 1.13 (t, 3H).

72

A-11		δ 8.18(3,1H), 7.99 (d, 1H), 7.15 - 7.11 (m, 2H), 7.04 (dd, 1H), 2.45 - 2.44 (br. m, 2H), 1.56-1.44 (br. m, 12H), 1.12 (t, 3H)
A-12		δ 8.06 (d, 1H), 7.75 (m, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.53 (m, 1H), 7.20 (d, 1H), 6.96 (s, 2H), 2.14 (s, 6H), 1.62 (br.s, 6H), 1.52 (br.s,6H)
A-13		δ 7.90 (m, 1H), 7.75 (d, 1H), 6.97 (m, 1H), 6.90 (s, 2H), 2.12 (s, 6H), 1.60 (s, 6H), 1.50(s, 6H)
A-14		δ 8.61 (s, 1H), 8.01 (m, 1H), 7.66 (d, 1H), 7.60 (m, 1H), 6.95 (s, 2H), 2.13(s, 6H), 1.64 (br.s,6H), 1.51 (br.s. 6H)
A-15		δ 8.05 (d, 1H), 7.70 (m, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.52 (m, 1H), 7.17 (d, 1H), 6.95 (s, 2H), 2.60 (m, 4H), 2.14 (m, 2H), 2.11 (s,6H)
A-16		δ 7.93 (m, 1H), 7.77 (d, 1H), 6.98 (m, 1H), 6.89 (s, 2H), 2.58 (m, 4H), 2.14 (m, 2H), 2.11 (s, 6H)
A-17		δ 8.08 (d, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.54-7.51 (m,1H), 7.20-7.10 (m, 4H), 2.48 (q, 2H), 1.57 (s, 12H), 1.14(t, 3H).
A-18		δ 7.64 (d, 1H), 7.17 (d, 1H), 7.12 (d, 1H), 7.07 (d,1H), 6.99-6.95 (m. 2H), 2.46 - 2.42 (br. m, 2H), 1.62 - 1.50(br.d, 2H),1.12(t,3H).

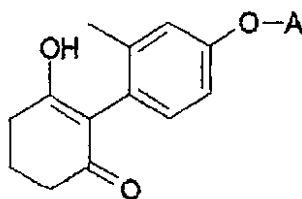
69

A-19		δ 7.69 (d, 1H), 7.63 (d, 1H), 7.40 - 7.36 (m, 1H), 7.31 - 7.23 (m, 3H), 7.17 - 7.15 (m, 1H), 2.49-2.46 (br. m, 2H), 1.55 (br. d, 12H), 1.14 (t, 3H).
A-20		δ 7.76 (d, 1H), 7.49-7.46 (m, 1H), 7.10 - 7.07 (m, 2H), 7.04 (d, 1H), 6.91 (dd, 1H), 2.47-2.39 (m, 2H), 1.61 (s, 6H), 1.49 (s, 6H), 1.11 (t, 3H).

Se debe señalar que ciertos compuestos de la invención existen como una mezcla en cualquier relación de isómeros, incluyendo los atropisómeros, señalados anteriormente, bajo las condiciones usadas para obtener los datos ^1H NMR. En donde esto ocurra, la caracterización de los datos se reporta para todos los isómeros presentes a temperatura ambiente en el solvente especificado. A menos que señale otra cosa, el espectro NMR de protón se registra a temperatura ambiente.

Los compuestos de las siguientes tablas 1 a 57 se pueden obtener de manera análoga.

La Tabla 1 cubre los compuestos del siguiente tipo



En donde A es como se define en la Tabla 1.

Tabla 1

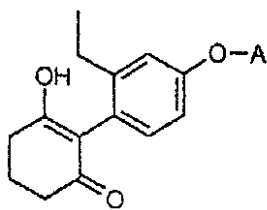
Componente Numero	A	Componente Numero	A
1.001	fenilo	1.002	2-bromofenilo
1.003	2-clorofenilo	1.004	2-cianofenilo
1.005	2-difluorometoxifenilo	1.006	2-fluorofenilo
1.007	2-metoxifenilo	1.008	2-metilfenilo
1.009	2-nitrofenilo	1.010	2-trifluorometoxifenilo
1.011	2-trifluorometilfenilo	1.012	3-bromofenilo

87

1.013	3-clorofenilo	1.014	3-cianofenilo
1.015	3-difluorometoxifenilo	1.016	3-fluorofenilo
1.017	3-metoxifenilo	1.018	3-metilfenilo
1.019	3-nitrofenilo	1.020	3-trifluorometoxifenilo
1.021	3-trifluorometilfenilo	1.022	4-bromofenilo
1.023	4-clorofenilo	1.024	4-cianofenilo
1.025	4-difluorometoxifenilo	1.026	4-fluorofenilo
1.027	4-metanosulfonilo	1.028	4-metoxifenilo
1.029	4-metilfenilo	1.030	4-nitrofenilo
1.031	4-trifluorometoxifenilo	1.032	4-trifluorometilfenilo
1.033	4-bromo-2-clorofenilo	1.034	2,4-diclorofenilo
1.035	2-cloro-4-cianofenilo	1.036	2-cloro-4-difluorometoxifenilo
1.037	2-cloro-4-fluorofenilo	1.038	2-cloro-4-metoxifenilo
1.039	2-cloro-4-metilfenilo	1.040	2-cloro-4-nitrofenilo
1.041	2-cloro-4-trifluorometoxifenilo	1.042	2-cloro-4-trifluorometilfenilo
1.043	4-bromo-3-clorofenilo	1.044	3,4-diclorofenilo
1.045	3-cloro-4-cianofenilo	1.046	3-cloro-4-difluorometoxifenilo
1.047	3-cloro-4-fluorofenilo	1.048	3-cloro-4-metoxifenilo
1.049	3-cloro-4-metilfenilo	1.050	3-cloro-4-nitrofenilo
1.051	3-cloro-4-trifluorometoxifenilo	1.052	3-cloro-4-trifluorometilfenilo
1.053	2-bromo-4-clorofenilo	1.054	4-cloro-2-difluorometoxifenilo
1.055	4-cloro-2-cianofenilo	1.056	4-cloro-2-metoxifenilo
1.057	4-cloro-2-fluorofenilo	1.058	4-cloro-2-nitrofenilo
1.059	4-cloro-2-metilfenilo	1.060	4-cloro-2-trifluorometilfenilo
1.061	4-cloro-2-trifluorometoxifenilo	1.062	4-cloro-3-trifluorometoxifenilo
1.063	3-bromo-4-clorofenilo	1.064	4-cloro-3-difluorometoxifenilo
1.065	4-cloro-3-cianofenilo	1.066	4-cloro-3-metoxifenilo
1.067	4-cloro-3-fluorofenilo	1.068	4-cloro-3-nitrofenilo
1.069	4-cloro-3-metilfenilo	1.070	4-cloro-3-trifluorometilfenilo
1.071	4-bromo-2-fluorofenilo	1.072	2-difluoro-4-difluorometoxifenilo
1.073	4-ciano-2-fluorofenilo	1.074	2-fluoro-4-metoxifenilo
1.075	2,4-fluorofenilo	1.076	2-fluoro-4-nitrofenilo
1.077	2-fluoro-4-metilfenilo	1.078	2-fluoro-4-trifluorometilfenilo
1.079	2-fluoro-4-trifluorometoxifenilo	1.080	4-bromo-3-fluorofenilo
1.081	4-ciano-3-fluorofenilo	1.082	3-difluoro-4-difluorometoxifenilo
1.083	3,4-fluorofenilo	1.084	3-fluoro-4-metoxifenilo
1.085	3-fluoro-4-metilfenilo	1.086	3-fluoro-4-nitrofenilo
1.087	3-fluoro-4-trifluorometoxifenilo	1.088	3-fluoro-4-trifluorometilfenilo
1.089	4-cloro-2,3-difluorofenilo	1.090	4-cloro-2,5-difluorofenilo
1.091	4-cloro-2,6-difluorofenilo	1.092	4-cloro-3,5-difluorofenilo
1.093	2,4-dicloro-3-fluorofenilo	1.094	2,4-dicloro-5-fluorofenilo
1.095	2,4-dicloro-6-fluorofenilo	1.096	2,3,4-trifluorofenilo
1.097	2,4,6-trifluorofenilo	1.098	2,4,5-trifluorofenilo
1.099	3,4,5-trifluorofenilo	1.100	Pentafluorofenilo
1.101	2-bromo-4-cianofenilo	1.102	3-bromo-4-cianofenilo
1.103	4-bromo-2-cianofenilo	1.104	4-bromo-3-cianofenilo
1.105	2-ciano-4-nitrofenilo	1.106	3-ciano-4-nitrofenilo
1.107	2-ciano-4-trifluorometilfenilo	1.108	3-ciano-4-trifluorometilfenilo
1.109	2,4-dicianofenilo	1.110	3,4-dicianofenilo
1.111	3-cloropiridin-2-ilo	1.112	4-cloropiridin-2-ilo
1.113	5-cloropiridin-2-ilo	1.114	6-cloropiridin-2-ilo
1.115	2-cloropiridin-3-ilo	1.116	4-cloropiridin-3-ilo
1.117	5-cloropiridin-3-ilo	1.118	6-cloropiridin-3-ilo
1.119	2-cloropiridin-4-ilo	1.120	3-cloropiridin-4-ilo
1.121	3,4-dicloropiridin-2-ilo	1.122	3,5-dicloropiridin-2-ilo

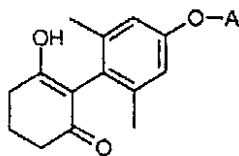
1.123	3,6-dicloropiridin-2-ilo	1.124	2,5-dicloropiridin-3-ilo
1.125	2,6-dicloropiridin-3-ilo	1.126	2,3-dicloropiridin-4-ilo
1.127	2,5-dicloropiridin-4-ilo	1.128	3,5,6-tricloropiridin-2-ilo
1.129	3-fluoropiridin-2-ilo	1.130	4-fluoropiridin-2-ilo
1.131	5-fluoropiridin-2-ilo	1.132	6-fluoropiridin-2-ilo
1.133	2-fluoropiridin-3-ilo	1.134	4-fluoropiridin-3-ilo
1.135	5-fluoropiridin-3-ilo	1.136	6-fluoropiridin-3-ilo
1.137	2-fluoropiridin-4-ilo	1.138	3-fluoropiridin-4-ilo
1.139	3,4-difluoropiridin-2-ilo	1.140	3,5-difluoropiridin-2-ilo
1.141	3,6-difluoropiridin-2-ilo	1.142	2,5-difluoropiridin-3-ilo
1.143	2,6-difluoropiridin-3-ilo	1.144	2,3-difluoropiridin-4-ilo
1.145	2,5-difluoropiridin-4-ilo	1.146	3,5,6-trifluoropiridin-2-ilo
1.147	3-trifluorometilpiridin-2-ilo	1.148	4-trifluorometilpiridin-2-ilo
1.149	5-trifluorometilpiridin-2-ilo	1.150	6-trifluorometilpiridin-2-ilo
1.151	2-trifluorometilpiridin-3-ilo	1.152	4-trifluorometilpiridin-3-ilo
1.153	5-trifluorometilpiridin-3-ilo	1.154	6-trifluorometilpiridin-3-ilo
1.155	2-trifluorometilpiridin-4-ilo	1.156	3-trifluorometilpiridin-4-ilo
1.157	4-cloro-3-fluoropiridin-2-ilo	1.158	5-cloro-3-fluoropiridin-2-ilo
1.159	6-cloro-3-fluoropiridin-2-ilo	1.160	3-cloro-4-fluoropiridin-2-ilo
1.161	3-cloro-5-fluoropiridin-2-ilo	1.162	3-cloro-6-fluoropiridin-2-ilo
1.163	3-cloro-5-trifluorometilpiridin-2-ilo	1.164	3-fluoro-5-trifluorometilpiridin-2-ilo
1.165	6-fluoro-3,4,5-tricloropiridin-2-ilo	1.166	4-metil-3,5,6-trifluoropiridin-2-ilo
1.167	pirimidin-2-ilo	1.168	5-fluoropirimidin-2-ilo
1.169	5-cloropirimidin-2-ilo	1.170	5-bromopirimidin-2-ilo
1.171	6-cloropiridazin-3-ilo	1.172	6-bromopiridazin-3-ilo
1.173	quinolin-2-ilo	1.174	6-fluoroquinolin-2-ilo
1.175	7-fluoroquinolin-2-ilo	1.176	6-cloroquinolin-2-ilo
1.177	7-cloroquinolin-2-ilo	1.178	6-bromoquinolin-2-ilo
1.179	7-bromoquinolin-2-ilo	1.180	6-trifluorometilquinolin-2-ilo
1.181	7-trifluorometilquinolin-2-ilo	1.182	quinoxalin-2-ilo
1.183	6-fluoroquinoxazin-2-ilo	1.184	7-fluoroquinoxalin-2-ilo
1.185	6-cloroquinoxalin-2-ilo	1.186	7-cloroquinoxalin-2-ilo
1.187	6-bromoquinoxalin-2-ilo	1.188	7-bromoquinoxalin-2-ilo
1.189	6-trifluorometilquinoxalin-2-ilo	1.190	7-trifluorometilquinoxalin-2-ilo
1.191	quinazolin-2-ilo	1.192	6-fluoroquinazolin-2-ilo
1.193	7-fluoroquinazolin-2-ilo	1.194	6-cloroquinazolin-2-ilo
1.195	7-cloroquinazolin-2-ilo	1.196	6-bromoquinazolin-2-ilo
1.197	7-bromoquinazolin-2-ilo	1.198	benzoxazol-2-ilo
1.199	5-fluorobenzoxazol-2-ilo	1.200	6-fluorobenzoxazol-2-ilo
1.201	5-clorobenzoxazol-2-ilo	1.202	6-clorobenzoxazol-2-ilo
1.203	5-bromobenzoxazol-2-ilo	1.204	6-bromobenzoxazol-2-ilo
1.205	5-trifluorometilbenzoxazol-2-ilo	1.206	6-trifluorometilbenzoxazol-2-ilo
1.207	benzotiazol-2-ilo	1.208	5-fluorobenzotiazol-2-ilo
1.209	6-fluorobenzotiazol-2-ilo	1.210	5-clorobenzotiazol-2-ilo
1.211	6-clorobenzotiazol-2-ilo	1.212	5-bromobenzotiazol-2-ilo
1.213	6-bromobenzotiazol-2-ilo	1.214	5-trifluorometilbenzotiazol-2-ilo
1.215	6-trifluorometilbenzotiazol-2-ilo	1.216	benzo[1,2,4]triazin-3-ilo
1.217	6-fluorobenzo[1,2,4]triazin-3-ilo	1.218	7-fluorobenzo[1,2,4]triazin-3-ilo
1.219	6-clorobenzo[1,2,4]triazin-3-ilo	1.220	7-clorobenzo[1,2,4]triazin-3-ilo
1.221	6-bromobenzo[1,2,4]triazin-3-ilo	1.222	7-bromobenzo[1,2,4]triazin-3-ilo

Tabla 2 cubre los compuestos del siguiente tipo



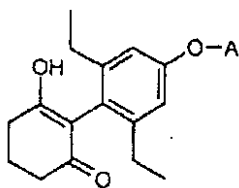
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 3 cubre los compuestos del siguiente tipo



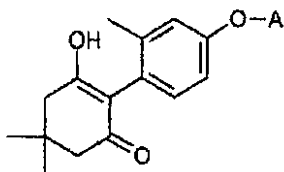
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 4 cubre los compuestos del siguiente tipo



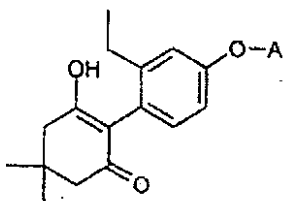
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 5 cubre los compuestos del siguiente tipo



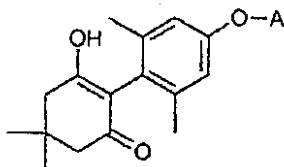
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 6 cubre los compuestos del siguiente tipo



En donde A es como se define en la Tabla 1.

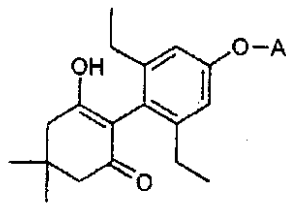
La tabla 7 cubre los compuestos del siguiente tipo



84

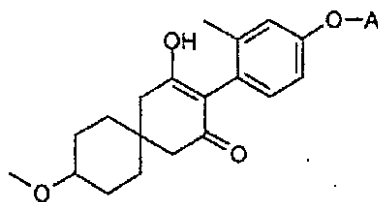
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 8 cubre los compuestos del siguiente tipo



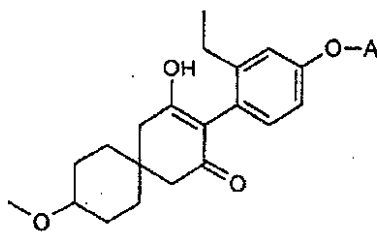
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 9 cubre los compuestos del siguiente tipo



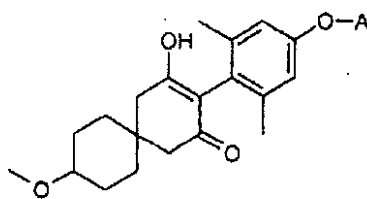
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 10 cubre los compuestos del siguiente tipo



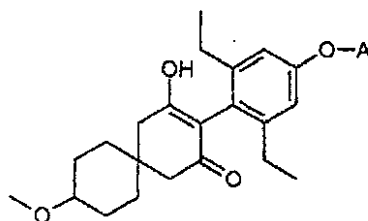
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 11 cubre los compuestos del siguiente tipo



En donde A es como se define en la Tabla 1.

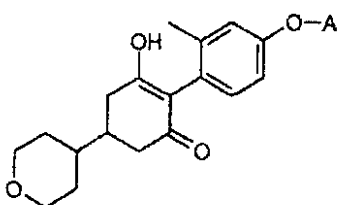
La tabla 12 cubre los compuestos del siguiente tipo



En donde A es como se define en la Tabla 1.

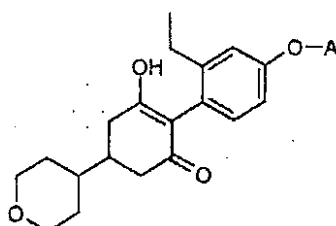
La tabla 13 cubre los compuestos del siguiente tipo

85



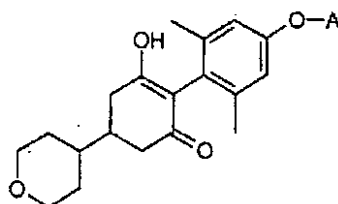
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 14 cubre los compuestos del siguiente tipo



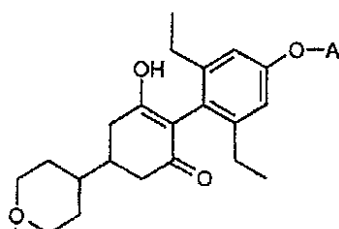
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 15 cubre los compuestos del siguiente tipo



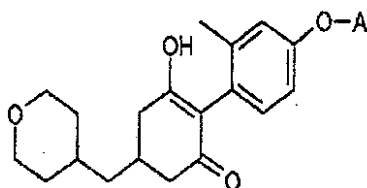
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 16 cubre los compuestos del siguiente tipo



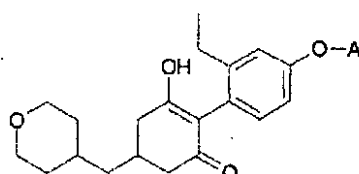
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 17 cubre los compuestos del siguiente tipo



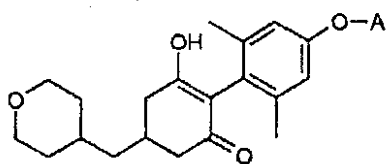
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 18 cubre los compuestos del siguiente tipo



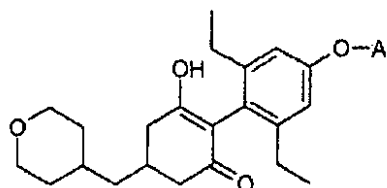
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 19 cubre los compuestos del siguiente tipo



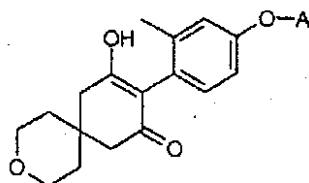
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 20 cubre los compuestos del siguiente tipo



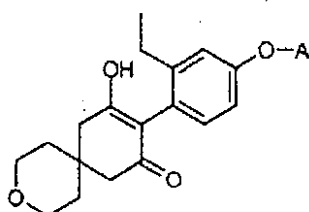
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 21 cubre los compuestos del siguiente tipo



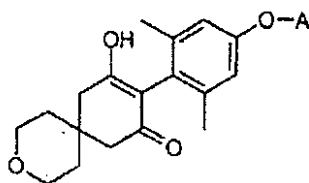
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 22 cubre los compuestos del siguiente tipo



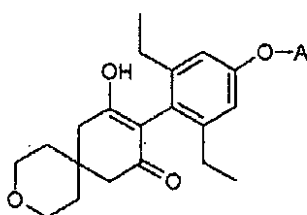
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 23 cubre los compuestos del siguiente tipo



En donde A es como se define en la Tabla 1.

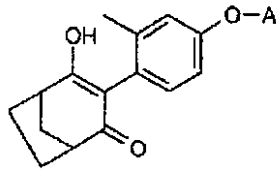
La tabla 24 cubre los compuestos del siguiente tipo



87

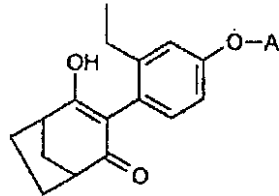
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 25 cubre los compuestos del siguiente tipo



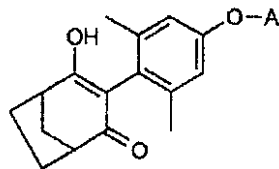
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 26 cubre los compuestos del siguiente tipo



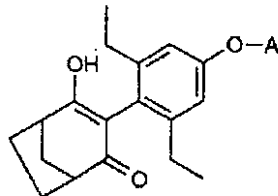
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 27 cubre los compuestos del siguiente tipo



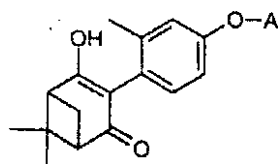
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 28 cubre los compuestos del siguiente tipo



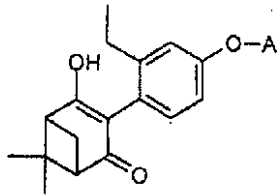
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 29 cubre los compuestos del siguiente tipo



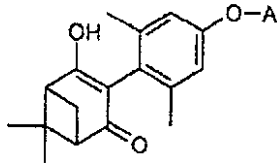
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 30 cubre los compuestos del siguiente tipo



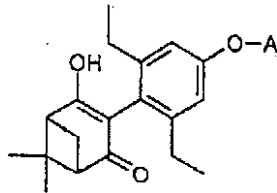
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 31 cubre los compuestos del siguiente tipo



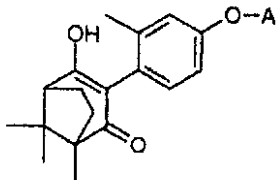
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 32 cubre los compuestos del siguiente tipo



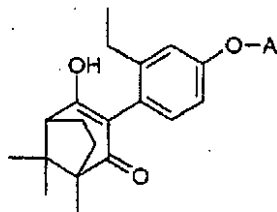
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 33 cubre los compuestos del siguiente tipo



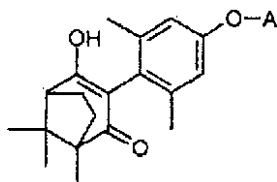
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 34 cubre los compuestos del siguiente tipo



En donde A es como se define en la Tabla 1.

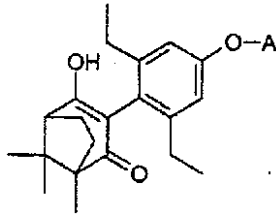
La tabla 35 cubre los compuestos del siguiente tipo



En donde A es como se define en la Tabla 1.

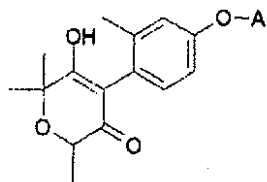
La tabla 36 cubre los compuestos del siguiente tipo

8es



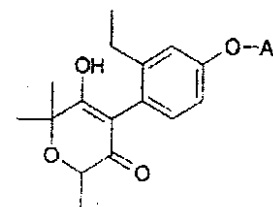
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 37 cubre los compuestos del siguiente tipo



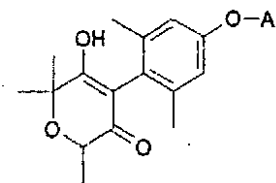
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 38 cubre los compuestos del siguiente tipo



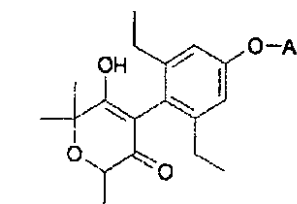
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 39 cubre los compuestos del siguiente tipo



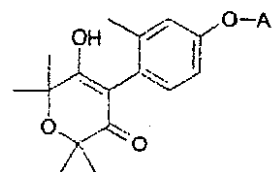
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 40 cubre los compuestos del siguiente tipo



En donde A es como se define en la Tabla 1.

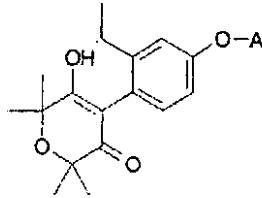
La tabla 41 cubre los compuestos del siguiente tipo



910

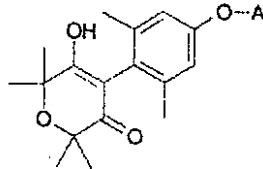
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 42 cubre los compuestos del siguiente tipo



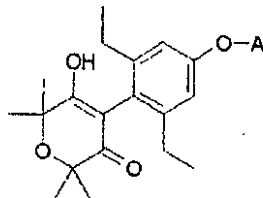
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 43 cubre los compuestos del siguiente tipo



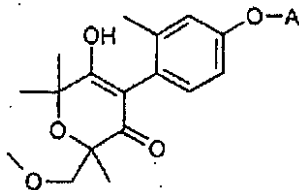
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 44 cubre los compuestos del siguiente tipo



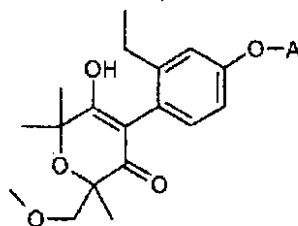
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 45 cubre los compuestos del siguiente tipo



En donde A es como se define en la Tabla 1.

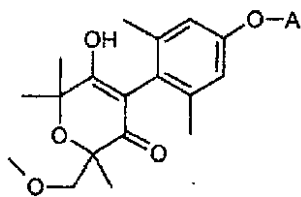
La tabla 46 cubre los compuestos del siguiente tipo



En donde A es como se define en la Tabla 1.

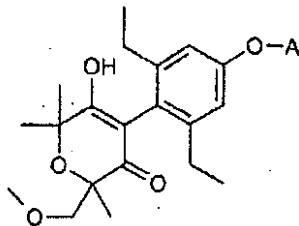
La tabla 47 cubre los compuestos del siguiente tipo

al



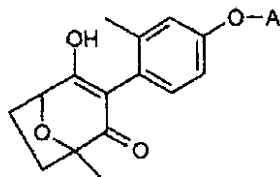
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 48 cubre los compuestos del siguiente tipo



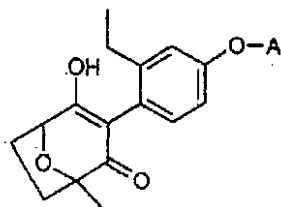
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 49 cubre los compuestos del siguiente tipo



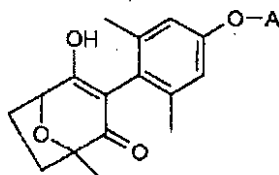
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 50 cubre los compuestos del siguiente tipo



En donde A es como se define en la Tabla 1.

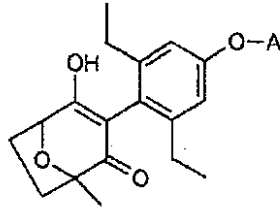
La tabla 51 cubre los compuestos del siguiente tipo



En donde A es como se define en la Tabla 1.

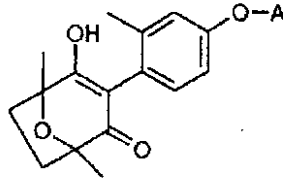
La tabla 52 cubre los compuestos del siguiente tipo

92



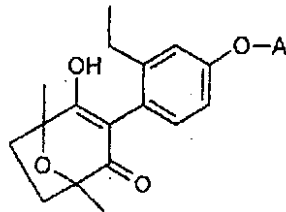
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 53 cubre los compuestos del siguiente tipo



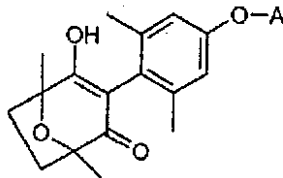
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 54 cubre los compuestos del siguiente tipo



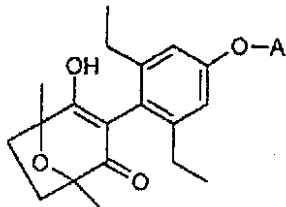
En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 55 cubre los compuestos del siguiente tipo



En donde A es como se define en la Tabla 1.

La tabla 56 cubre los compuestos del siguiente tipo



Ejemplos Biológicos

Las semillas de una variedad especies de prueba se sembraron en materas en suelos estándar. Después de un día de cultivo (pre-emergencia) o después de 8 días de cultivo (post-emergencia) bajo condiciones controladas en un invernadero (a

24/16°C, día/noche; 14 horas luz 65 % humedad), las plantas se asperjaron con una solución acuosa hecha a partir de la formulación del ingrediente activo técnico en una solución de acetona/agua (50/50) que contiene 0.5% de Tween 20 (polietileno sorbitan monolaurato, CAS RN 9005-64-5). Luego las plantas de prueba se dejaron crecer en un invernadero bajo condiciones controladas (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % humedad) y se les agregó agua dos veces al día. Después de 13 días de pre y post-emergencia se evaluó la prueba (100 = daño total para la planta; 0 = ningún daño para la planta).

Plantas de prueba:

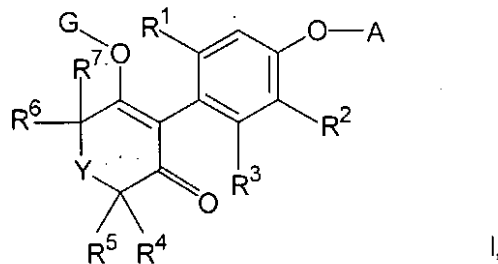
Lolium perenne (LOLPE), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), y *Avena fatua* (AVEFA).

Actividad Pre-emergencia

Compuesto Número	Tasa/ ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-2	250	70	20	50	0
A-3	250	20	20	20	10
A-4	250	60	20	60	20
A-5	250	30	10	40	10
A-6	250	100	60	100	30
A-7	250	80	40	60	20
A-8	250	100	40	100	30
A-9	250	60	20	30	0
A-10	250	100	70	100	90
A-11	250	100	90	100	90
A-14	250	50	30	20	10
A-15	250	10	0	90	0
A-16	250	0	0	0	0

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula I



En donde

A es un arilo o heteroarilo mono- o biciclico que contiene una heteroátomo seleccionado de nitrógeno, oxígeno y azufre, y que esta no sustituido o sustituido,

R¹ es metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ciclopropilo, halometilo, haloetilo, vinilo, propenilo, etinilo, propinilo, halógeno, metoxi, etoxi, halometoxi o halometoxi,

R² y R³ son independientemente el uno del otro hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ciclopropilo, halometilo, haloetilo, vinilo, propenilo, etinilo, propinilo, halógeno, metoxi, etoxi, halometoxi o haloetoxi,

R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son independientemente el uno del otro hidrógeno, C₁-C₆alquilo, C₁-C₆alquilo sustituido con C₁-C₄alcoxi o halógeno, C₂-C₆alquenilo, C₂-C₆alquenilo sustituido con C₁-C₄alcoxi o halógeno, C₂-C₆alquinilo, C₂-C₆alquinilo sustituido con C₁-C₄alcoxi o halógeno, C₃-C₇cicloalquilo, C₃-C₇cicloalquilo sustituido con C₁-C₄alquilo o C₁-C₄alcoxi, C₅-C₇cicloalquenilo, C₅-C₇cicloalquenilo sustituido con C₁-C₄alquilo o C₁-C₄alcoxi, heterociclilo o heterociclilo sustituido con C₁-C₄alquilo o C₁-C₄alcoxi, o

R⁴ y R⁵, o R⁶ y R⁷, junto con los átomos a los cuales ellos están unidos forman un espiro-carbociclilo de 5- a 8- miembros o un espiro-heterociclilo, que contienen uno o dos heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, o

R⁵ y R⁶, junto con los átomos a los cuales ellos están unidos, forman un carbociclilo de 5- a 8- miembros o heterociclilo, que contienen uno o dos heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre,

Y es O, S(O)_n, C=O, CR⁸R⁹ o CR¹⁰R¹¹CR¹²R¹³,

n es 0, 1 o 2,

95

R^8 y R^9 son independientemente el uno del otro hidrógeno, C_1 - C_6 alquilo, C_1 - C_6 alquilo sustituido con C_1 - C_4 alcoxi o halógeno, C_2 - C_6 alquenilo, C_2 - C_6 alquenilo sustituido con C_1 - C_4 alcoxi o halógeno, C_2 - C_6 alquinilo, C_2 - C_6 alquinilo sustituido con C_1 - C_4 alcoxi o halógeno, C_3 - C_7 cicloalquilo, C_3 - C_7 cicloalquilo sustituido con C_1 - C_4 alquilo o C_1 - C_4 alcoxi, C_5 - C_7 cicloalquenilo, C_5 - C_7 cicloalquenilo sustituido con C_1 - C_4 alquilo o C_1 - C_4 alcoxi, heterociclilo o heterociclilo sustituido con C_1 - C_4 alquilo o C_1 - C_4 alcoxi, o

R^8 y R^9 , junto con los átomos a los cuales ellos están unidos forman un espiro-carbociclilo de 5- a 8- miembros o un espiro-heterociclilo, que contienen uno o dos heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, y

R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} son independientemente el uno del otro hidrógeno, C_1 - C_6 alquilo o C_1 - C_6 alcoxi, y G es hidrógeno o un metal aceptable en agricultura, un grupo sulfonio, amonio o latente.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde A es fenilo, naftilo, o un heteroarilo de 5- o 6- miembros o un heteroarilo bicíclico de 8- a 10-miembros.

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde A está sustituido con halógeno, C_1 - C_4 alquilo, C_1 - C_4 haloalquilo, C_2 - C_4 alquenilo, C_2 - C_4 haloalquenilo, C_2 - C_4 alquinilo, C_1 - C_4 alcoxi, C_1 - C_4 haloalcoxi, C_1 - C_4 alquiltio, C_1 - C_4 alquilsulfinil, C_1 - C_4 alquilsulfonil, C_1 - C_4 haloalquiltio, C_1 - C_4 haloalquilsulfinil, C_1 - C_4 haloalquilsulfonil, nitro, ciano, C_3 - C_6 cicloalquilo, C_1 - C_3 alquilcarbonilo, C_1 - C_4 alcoxycarbonilo, aminocarbonilo, C_1 - C_3 alquilaminocarbonilo di- C_1 - C_3 alquilaminocarbonilo, C_1 - C_3 alquilamino carbonilo, di- C_1 - C_3 alquilaminocarbonilo, aminotiocarbonilo, C_1 - C_3 alquil aminotiocarbonilo, C_1 - C_3 alquilaminotiocarbonilo, C_1 - C_4 alquilcarbonilamino, C_3 - C_6 cicloalquilcarbonilamino, C_1 - C_4 alcoxycarbonilamino, C_1 - C_4 alquiltiocarbonil amino, C_1 - C_3 alcoxycarbonilamino, C_1 - C_3 alquilo, C_1 - C_6 alquiltio C_1 - C_6 alquilo, C_1 - C_6 alquilsulfinil C_1 - C_6 alquilo, C_1 - C_6 alquilsulfonil C_1 - C_6 alquilo, C_1 - C_3 alquilsulfonilo, C_1 - C_3 haloalquilsulfonilo o di- C_1 - C_6 alquilamino sulfonilo, o 2 sustituyentes sobre los átomos de carbono adyacentes de A juntos forman un C_3 - C_4 alquilenilo, en donde uno o dos grupos metileno opcionalmente están sustituidos

96

con halógeno, o donde uno o dos de estos grupos metileno se han reemplazado por oxígeno.

4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, en donde A es fenilo, naftilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, cinolinilo, quinolinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo o benzotriazinilo en cada caso sustituido con halógeno, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, nitro o ciano.

5. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R^1 es metilo, etilo, n-propilo, ciclopropilo, halógeno o C_1 - C_2 haloalcoxi.

6. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R^2 es hidrógeno, metilo o halógeno.

7. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R^3 es hidrógeno, metilo, etilo, n-propil ciclopropil halógeno, halometoxi o haloetoxi.

8. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son independientemente el uno del otro hidrógeno, o C_1 - C_6 alquilo, o R^4 y R^5 , o R^6 y R^7 junto con los átomos a los cuales ellos están unidos forman un espiro-tetrahidropiranilo o un espiro-tetrahidrofuranilo, o R^5 y R^6 junto con los átomos a los cuales ellos están unidos forman un carbociclilo de 6- o 7- miembros.

9. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde Y es O o CR^8R^9 , en donde R^8 y R^9 son como se definen en la reivindicación 1.

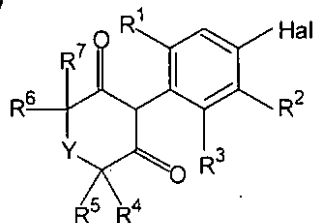
10. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 8, en donde R^8 y R^9 son independientemente el uno del otro hidrógeno, o metilo, o R^8 y R^9 junto con los

ax

átomos a los cuales ellos están unidos forman un espiro-tetrahidropiranilo o espiro-tetrahidrofuranilo.

11. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde A es fenilo, naftilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, cinolinilo, quinolinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo o benzotriazinilo, en cada caso sustituido con halógeno, metilo, trifluorometilo, nitro o ciano, R^1 es etilo, R^2 y R^3 son hidrógeno, R^4 a R^7 son hidrógeno, o metilo o R^5 y R^6 , junto con los átomos a los cuales están unidos, forman un carbociclilo de 6- o 7-miembros, Y es O o CR^8R^9 , en donde R^8 y R^9 son independientemente el uno del otro hidrógeno, o metilo, o R^8 y R^9 junto con los átomos a los cuales están unidos forman un espiro-tetrahidropiranilo o un espiro-tetrahidrofuranilo, y G es hidrógeno.

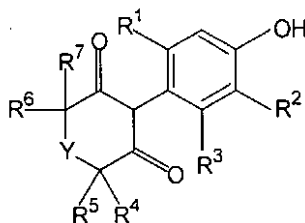
12. Un proceso para la preparación de un compuesto de fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, en donde G es hidrógeno, que comprende la reacción de un compuesto de fórmula (K)



fórmula (K)

En donde Y y R^1 a R^7 son como se definen en la reivindicación 1 y Hal es bromo o yodo, con un compuesto A-OH, en donde A es como se define en la reivindicación 1, en presencia de un catalizador, un ligando o aditivo, o una base, en un solvente.

13. Un proceso para la preparación de un compuesto de fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, en donde G es hidrógeno, que comprende la reacción de un compuesto de fórmula (M)



98

En donde Y y R¹ a R⁷ son como se define en la reivindicación 1, con un compuesto A-Hal, en donde A es como se define en la reivindicación 1 y Hal es flúor, cloro, bromo o yodo, en presencia o ausencia de un catalizador y un ligando, y en presencia de una base, y en un solvente.

14. Una composición herbicida, que, en adición a los adyuvantes de formulación que comprende, contiene una cantidad efectiva como herbicida de un compuesto de fórmula I.

15. Un método para el control de hierbas y malezas en cultivos de plantas útiles que comprende aplicar una cantidad efectiva como herbicida de un compuesto de fórmula I, o de una composición que contiene tal compuesto, a las plantas o al locus de éstas.

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



PCT



(10) International Publication Number

WO 2010/089211 A1

(43) International Publication Date
12 August 2010 (12.08.2010)

(51) International Patent Classification:
C07D 309/32 (2006.01) C07D 417/12 (2006.01)
C07D 405/12 (2006.01) A01N 43/16 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/EP2010/050761

(22) International Filing Date:
25 January 2010 (25.01.2010)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0901835.9 4 February 2009 (04.02.2009) GB

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

(72) Inventors: and

(75) Inventors/Applicants (for US only): MATHEWS, Christopher John [GB/GB]; Syngenta Limited, Jealotts Hill, International Research Center, Bracknell Berkshire RG42 6EY (GB). FINNEY, John [GB/GB]; Syngenta Limited, Jealotts Hill International Research Center, Bracknell Berkshire RG42 6EY (GB). SCUTT, James Nicholas [GB/GB]; Syngenta Limited, Jealotts Hill, International Research Center, Bracknell Berkshire RG42 6EY (GB). ROBINSON, Louisa [GB/GB]; Syngenta Limited, Jealotts Hill, International Research Center, Bracknell Berkshire RG42 6EY (GB). DELANEY, John Stephen

[GB/GB]; Syngenta Limited, Jealotts Hill International Research Center, Bracknell Berkshire RG42 6EY (GB).

(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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

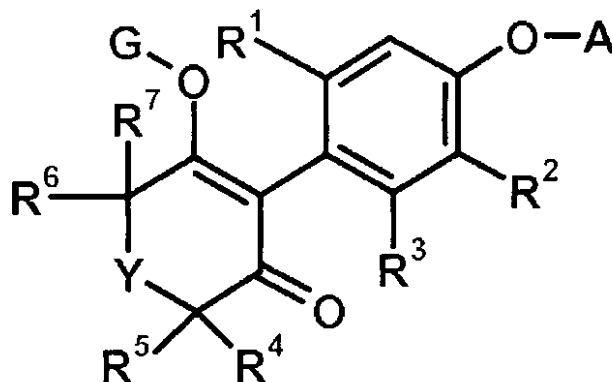
Declarations under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: NOVEL HERBICIDES



(I)

100

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

WO 2010/089211 A1

☐ 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 ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒ Indicación que se solicita una PCT

☒ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)

☐ Dibujos de ser estos pertinentes

☒ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☐

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 ☐