



No. 11-099384-00000-0000

Fecha: 2011-08-05 15:43:25 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 198

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N° _____

54. TÍTULO HERBICIDAS NOVEDOSOS.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C07C 49/753

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. 11-099384- -00000-0000

Fecha: 2011-08-05 15:43:25 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 196

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

1

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/EP2010/050758 Fecha 25 de enero de 2010

Publicación Internacional No. WO 2010/089210 A1 Fecha 12 de agosto de 2010

6

TITULO (54) HERBICIDAS NOVEDOSOS.

7

Clasificación Internacional (51) C07C 49/753

8

Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen
REINO UNIDO

(32) Fecha

04 de febrero de de 2009

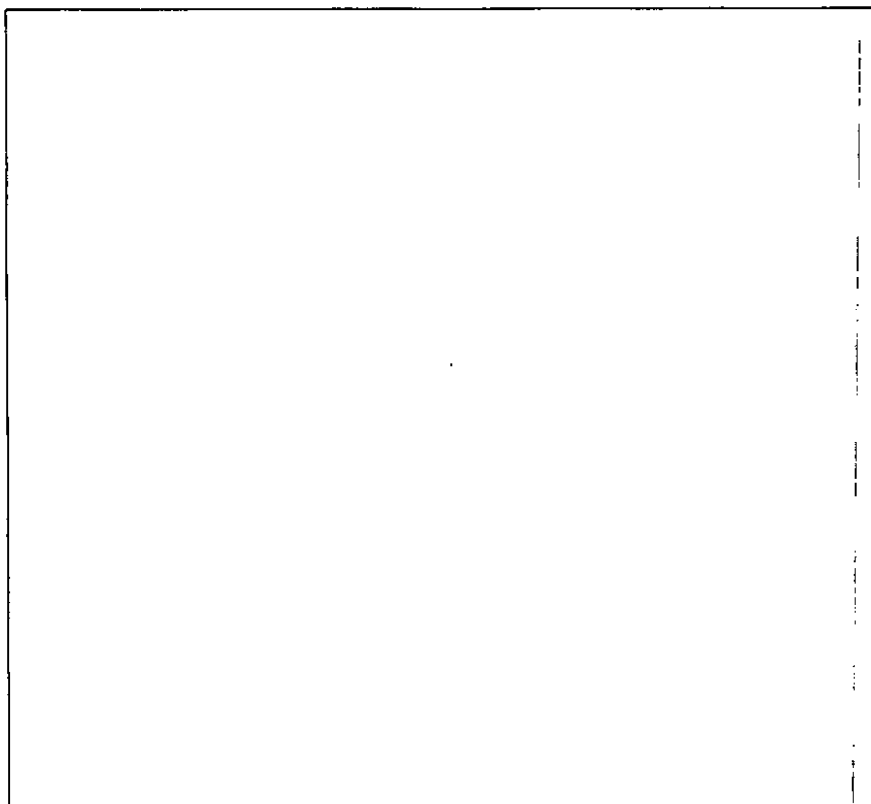
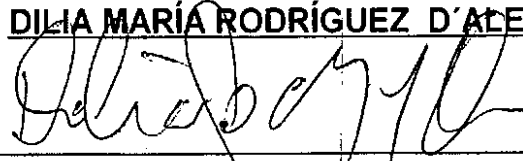
(31) Número de Solicitud

0901834.2

9 Comprobante de pago No. 11-68283 // 11-68422 // 11-65301// 11-72380

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 : DILIA 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 - 0068283

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. UNDITARIO	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. 11-099384- -00000-0000

Fecha: 2011-08-05 15:43:25 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 198

3

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

P-3042

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



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0068422

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. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-03	CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICACIONES EN 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. 11-099384-00000-0000
Fecha: 2011-08-05 15:43:25 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 196

4

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



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0065301

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. 11-099384-00000-0000
Fecha: 2011-08-05 15:43:25 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 196

S

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



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0072820

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. UNDITARIO	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. 11-099384- -00000-0000

Fecha: 2011-08-05 15:43:25
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR. NUEVAS CR
Eve: 378 FASE NACIONAL I
Folios: 196

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

6

COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 6181088 Fax: (57 1) 6350824 Email: info@clarkemodel.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 Beaconsfield, 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 enseñas 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 árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y 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 faculto (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

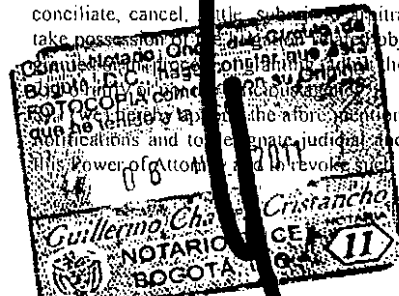
Legal representative(s) of: - SYNGENTA Limited

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

and in present execution of its business activity, domiciled at: - Beaconsfield, 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 thing or thing object and waive or renounce the rights of the facts of the case.
- By this I hereby appoint the above mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.



Granted and signed at: Beaconsfield, United Kingdom

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 _____ set ^{her} ~~his~~ 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 Syngenta, Inc. 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 purposes were exhibited to me.

Notary Public

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

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the 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)

of legal age and domiciled at _____ signed in his presence the foregoing document, _____ and that ~~he~~ ^{she} has legal capacity to execute the same.

2. The grantor has executed the foregoing document in his capacity of _____
of the juridical person _____
I have based the above certifications 3, 4 and 5 on the authentic documents which for such purposes were exhibited to me.

NOTA: The Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.
For all other countries the Colombian Consul or before whom it is granted must issue a certification leaving constancy 1) of the existence of the corporation, 2) that the person or persons who grant this power of attorney are empowered to do it. The Consul will certify also that the documents evidencing those circumstances were exhibited to him.

LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL OR BY APOSTILLE

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

UNITED KINGDOM OF GREAT BRITAIN AND NORTHERN IRELAND

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

This public document / Le présent acte public

2. Has been signed by Richard Gareth Griffiths
a été signé par

3. Acting in the capacity of Notary Public
agissant en qualité de

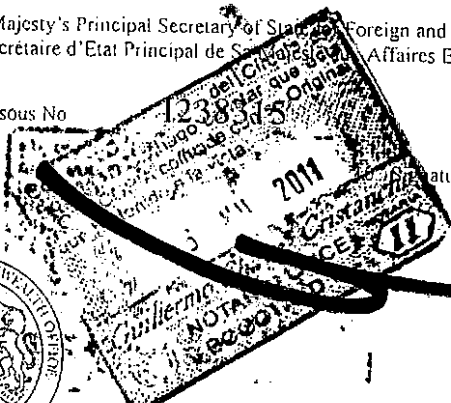
4. Bears the seal/stamp of The Said Notary Public
est revêtu du sceau/timbre de

5. at London/à Londres
Certified/Attesté
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 de Affaires Etrangères et du Commonwealth

8. Number/sous No

9. Stamp: timbre: Signature: J Hibbert



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

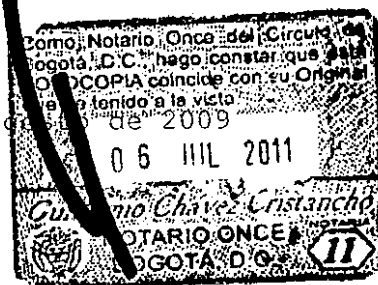
(Convención de la Haya de 5 de octubre de 1961)
Reino Unido de la Gran Bretaña e Irlanda del Norte

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. I238315

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

10. Firma R. Bawden

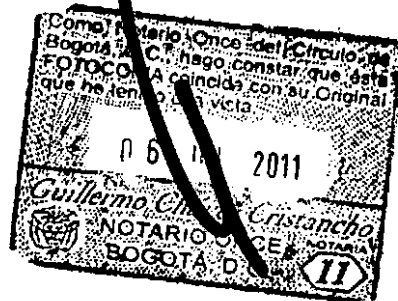
Por el secretario de Estado

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

JIMENA ESCOBAR

161.101.26 A 9.36



10

Resumen:

Compuestos de la Fórmula

5

En donde los sustituyentes que son como se define en la reivindicación 1, son adecuados para uso como herbicidas.

10

11

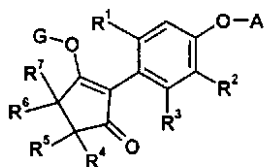
HERBICIDAS NOVEDOSOS

La presente invención se relaciona con ciclopentanodionas herbicidamente activas, novedosas, y derivados de las mismas, con procesos para su preparación, con composiciones que comprenden aquellos compuestos, y con su uso en el control de maleza, especialmente en cultivos de plantas útiles, o en la inhibición del crecimiento indeseado de la planta.

Se describe ciclopentanodionas que tienen acción herbicida, por ejemplo, en la WO 01/74770, WO 96/03366 y US4283348.

Ahora se han encontrado ciclopentanodionas novedosas, y derivados de las mismas, que tienen propiedades herbicidas y de inhibición del crecimiento y.

La presente invención de acuerdo con lo anterior se relaciona con compuestos de la Fórmula I



I,

12

en donde

A es un arilo o heteroarilo mono o bicíclico que contiene un heteroátomo seleccionado de nitrógeno, oxígeno y azufre, y que se sustituye o no se sustituye,

5

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

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

15 R⁴, R⁵, R⁶, y R⁷ son independientemente uno del otro hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido, cicloalquilo C₃-C₇ opcionalmente sustituido, alquenilo C₂-C₆ opcionalmente sustituido, cicloalquenilo C₅-C₇ opcionalmente sustituido, alquinilo C₂-C₆ opcionalmente sustituido, alcoxi C₁-C₆ opcionalmente sustituido, cicloalquiloxi C₃-C₇ opcionalmente sustituido, alquiltio C₁-C₆ opcionalmente sustituido, alquilsulfinilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido, alquilsulfonilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, ariloxi opcionalmente sustituido, ariltio opcionalmente sustituido, arilsulfinilo opcionalmente sustituido, arilsulfonilo

13

- opcionalmente sustituido, heterociclilo opcionalmente sustituido, heterocicliiloxi opcionalmente sustituido, heterocicliiltio opcionalmente sustituido, heterocicliilsulfinilo opcionalmente sustituido, heterocicliilsulfonilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, heteroariloxi opcionalmente sustituido, heteroariltio opcionalmente sustituido, heteroarilsulfinilo opcionalmente sustituido, heteroarilsulfonilo opcionalmente sustituido, ciano o amino opcionalmente sustituido, o R^4 y R^5 , o R^6 y R^7 junto con los átomos a los que ellos se unen forman un carbociclilo o heterociclilo saturado o no saturado opcionalmente sustituido que contiene uno o dos heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, o R^5 y R^6 , junto con los átomos a los que ellos se unen forman un carbociclilo o heterociclilo saturado o no saturado opcionalmente sustituido que contiene uno o dos heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, y cuyo carbociclilo se puede puentear adicionalmente mediante alquidiilo C_1-C_2 opcionalmente sustituido o mediante oxígeno, y
- G es hidrógeno o un metal agrícolamente aceptable, sulfonio, grupo protector o amonio.

En las definiciones de sustituyente de los compuestos de la fórmula I, cada grupo funcional alquilo solo o como parte de un

- grupo más grande (tal como alcoxi, alquiltio, alcoxycarbonilo, alquilcarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo) es una cadena recta o ramificada y es, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, isopropilo, *n*-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo o neopentilo. Los grupos alquilo son de forma adecuada grupos alquilo C₁-C₆, pero son preferiblemente grupos alquilo C₁-C₄ o alquilo C₁-C₃, y, más preferiblemente, grupos alquilo C₁-C₂.
- 10 Cuando están presentes, los sustituyentes opcionales en un grupo funcional alquilo (solos o como parte de un grupo más grande tal como alcoxi, alcoxycarbonilo, alquilcarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo) incluyen uno o más de halógeno, nitro, ciano, cicloalquilo C₃-C₇ (en sí mismo sustituido opcionalmente con alquilo C₁-C₆ o halógeno), cicloalquenilo C₅-C₇ (en sí mismo sustituido opcionalmente con alquilo C₁-C₄ o halógeno), hidroxilo, alcoxi C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀alcoxi (C₁-C₁₀), trialquilsililo (C₁-C₄)alcoxi (C₁-C₆), alcoxi C₁-C₆-carbonilalcoxi (C₁-C₁₀), haloalcoxi C₁-C₁₀, arilalcoxi (C₁-C₄)
- 15 (en donde el grupo arilo se sustituye opcionalmente), cicloalquiloxi C₃-C₇ (en donde el grupo cicloalquilo se sustituye opcionalmente con alquilo C₁-C₆ o halógeno), alqueniloxi C₃-C₁₀, alquiniloxi C₃-C₁₀, mercapto, alquiltio C₁-C₁₀, haloalquiltio C₁-C₁₀, arilalquiltio (C₁-C₄) (en donde el grupo arilo se sustituye
- 20

opcionalmente), cicloalquiltio C_3-C_7 (en donde el grupo
 cicloalquilo se sustituye opcionalmente con alquilo C_1-C_6 o
 halógeno), trialquilsilil (C_1-C_4) alquiltio (C_1-C_6) , ariltio (en
 donde el grupo arilo se sustituye opcionalmente), alquilsulfonilo
 5 C_1-C_6 , haloalquilsulfonilo C_1-C_6 , alquilsulfinilo C_1-C_6 ,
 haloalquilsulfinilo C_1-C_6 , arilsulfonilo (en donde el grupo arilo
 se sustituye opcionalmente), trialquilsililo (C_1-C_4) ,
 arildialquilsililo (C_1-C_4) , alquildiarilsililo (C_1-C_4) ,
 triarilsililo, arilalquiltio (C_1-C_4) alquilo (C_1-C_4) ,
 10 ariloxialquilo (C_1-C_4) , formilo, alquilcarbonilo C_1-C_{10} , HO_2C ,
 alcoxicarbonilo C_1-C_{10} , aminocarbonilo, alquiloaminocarbonilo C_1-
 C_6 , di(alquilo C_1-C_6)aminocarbonilo, N -(alquilo C_1-C_3)- N -(alcoxi
 C_1-C_3)aminocarbonilo, alquilcarboniloxi C_1-C_6 , arilcarboniloxi
 (en donde el grupo arilo se sustituye opcionalmente),
 15 dialquilaminocarboniloxi (C_1-C_6) , alquiloiminoxi C_1-C_6 ,
 alqueniloxiimino C_3-C_6 , ariloxiimino, arilo (en sí mismo se
 sustituye opcionalmente), heteroarilo (en sí mismo se sustituye
 opcionalmente), heterociclilo (en sí mismo sustituido
 opcionalmente con alquilo C_1-C_6 o halógeno), ariloxi (en donde el
 20 grupo arilo se sustituye opcionalmente), heteroariloxi, en donde
 el grupo heteroarilo se sustituye opcionalmente),
 heterocicllilooxi (en donde el grupo heterociclilo se sustituye
 opcionalmente con alquilo C_1-C_6 o halógeno), amino, alquilamino
 C_1-C_6 , dialquilamino (C_1-C_6) , alquilcarbonilamino C_1-C_6 , N -

alquilcarbonil (C_1-C_6)-*N*-alquilamino (C_1-C_6), alquenilcarbonilo C_2-C_6 , alquinilcarbonilo C_2-C_6 , alqueniloxicarbonilo C_3-C_6 , alquiniloxicarbonilo C_3-C_6 , ariloxicarbonilo (en donde el grupo arilo se sustituye opcionalmente) y arilcarbonilo (en donde el grupo arilo se sustituye opcionalmente).

Los grupos funcionales alquenilo y alquinilo pueden estar en la forma de cadenas rectas o ramificadas, y los grupos funcionales alquenilo, cuando sea apropiado, puede de ser de la configuración (E)- o (Z)-. Ejemplos son vinilo, alilo y propargilo. Los grupos funcionales alquenilo y alquinilo pueden contener uno o más enlaces dobles y/o triples en cualquier combinación. Se entiende, que se incluyen alenilo y alquilinilalquenilo en estos términos.

15 Cuando están presentes, los sustituyentes opcionales en alquenilo o alquinilo incluyen aquellos sustituyentes opcionales dados anteriormente para un grupo funcional alquilo.

Halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo.

20

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

17

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

5 Un grupo arilo preferido es fenilo.

El término "heteroarilo" preferiblemente se refiere a un sistema de anillo aromático que contiene por lo menos un heteroátomo y que consiste de un único anillo o de dos anillos fusionados.

10 Preferiblemente, los anillos únicos contendrán hasta tres y los sistemas bicíclicos hasta cuatro heteroátomos que se seleccionarán preferiblemente de nitrógeno, oxígeno y azufre.

Ejemplos de tales grupos incluyen furilo, tienilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo,

15 oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,2,5-oxadiazolilo, 1,2,3-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,5-

tiadiazolilo, piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, 1,2,3-triazininilo, 1,2,4-triazininilo, 1,3,5-triazininilo,

20 benzofurilo, benzisofurilo, benzotienilo, benzisotienilo,

indolilo, isoindolilo, indazolilo, benzotiazolilo, benzisotiazolilo,

benzoxazolilo, benzisoxazolilo,

benzimidazolilo, 2,1,3-benzoxadiazol, quinolinilo,

isoquinolinilo, cinnolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo,

quinoxalinilo, naftiridinilo, benzotriazinilo, purinilo, pteridinilo y indolizinilo.

El término "heterocicclilo" preferiblemente se refiere a sistemas
5 de anillo no aromáticos preferiblemente monocíclicos o bicíclicos
que contienen hasta 7 átomos que incluye uno o más
(preferiblemente uno o dos) heteroátomos seleccionados de O, S y
N. Ejemplos de tales anillos incluyen 1,3-dioxolano, oxetano,
tetrahidrofurano, morfolino, tiomorfolin y piperazina. Cuando
10 están presentes, los sustituyentes opcionales en heterocicclilo
incluyen alquilo C_1-C_6 y haloalquilo C_1-C_6 así como también
aquellos sustituyentes opcionales dados anteriormente para un
grupo funcional alquilo.

15 Cicloalquilo incluye preferiblemente ciclopropilo, ciclobutilo,
ciclopentilo y ciclohexilo. Cicloalquilalquilo es preferiblemente
ciclopropilmetilo. Cicloalquenilo incluye preferiblemente
ciclopentenilo y ciclohexenilo. Cuando están presentes, los
sustituyentes opcionales en cicloalquilo o cicloalquenilo
20 incluyen alquilo C_1-C_3 así como también aquellos sustituyentes
opcionales dados anteriormente para un grupo funcional alquilo.

Los anillos carbocíclicos (carbocicclilo) incluyen grupos arilo,
cicloalquilo o carbocíclicos, y grupos cicloalquenilo.

Cuando están presentes, los sustituyentes opcionales en arilo, heteroarilo y carbociclos se seleccionan preferiblemente independientemente, de halógeno, nitro, ciano, rodano, isotiocianato, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆alquilo (C₁-C₆), alquenilo C₂-C₆, haloalquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₇ (en sí mismo sustituido opcionalmente con alquilo C₁-C₆ o halógeno), cicloalquenilo C₅-7 (en sí mismo sustituido opcionalmente con alquilo C₁-C₆ o halógeno), hidroxi, alcoxi C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀alcoxi (C₁-C₁₀), trialquilsilil (C₁-C₄)alcoxi (C₁-C₆), alcoxi C₁-C₆carbonilalcoxi (C₁-C₁₀), haloalcoxi C₁-C₁₀, arilalcoxi (C₁-C₄) (en donde el grupo arilo se sustituye opcionalmente con halógeno o alquilo C₁-C₆), cicloalquiloxi C₃-C₇ (en donde el grupo cicloalquilo se sustituye opcionalmente con alquilo C₁-C₆ o halógeno), alqueniloxi C₃-C₁₀, alquiniloxi C₃-C₁₀, mercapto, alquiltio C₁-C₁₀, haloalquiltio C₁-C₁₀, arilalquiltio (C₁-C₄), cicloalquiltio C₃-C₇ (en donde el grupo cicloalquilo se sustituye opcionalmente con alquilo C₁-C₆ o halógeno), tri(C₁-C₄)alquilsililalquiltio (C₁-C₆), ariltio, alquilsulfonilo C₁-C₆, haloalquilsulfonilo C₁-C₆, alquilsulfinilo C₁-C₆, haloalquilsulfinilo C₁-C₆, arilsulfonilo, trialquilsililo (C₁-C₄), arildialquilsililo (C₁-C₄), alquilo C₁-C₄diarilsililo, triarilsililo, alquilcarbonilo C₁-C₁₀, HO₂C, alcoxicarbonilo C₁-C₁₀, aminocarbonilo, alquiloaminocarbonilo C₁-C₆, di(alquilo C₁-

C₆)-aminocarbonilo, N-(alquilo C₁-C₃)-N-(alcoxi C₁-C₃)aminocarbonilo, alquilcarboniloxi C₁-C₆, arilcarboniloxi, dialquilaminocarboniloxi (C₁-C₆), arilo (en sí mismo sustituido opcionalmente con alquilo C₁-C₆ o halógeno), heteroarilo (en sí mismo sustituido opcionalmente con alquilo C₁-C₆ o halógeno), heterociclilo (en sí mismo sustituido opcionalmente con alquilo C₁-C₆ o halógeno), ariloxi (en donde el grupo arilo se sustituye opcionalmente con alquilo C₁-C₆ o halógeno), heteroariloxi en donde el grupo heteroarilo se sustituye opcionalmente con alquilo C₁-C₆ o halógeno), heterocicliloxi (en donde el grupo heterociclilo se sustituye opcionalmente con alquilo C₁-C₆ o halógeno), amino, alquilamino C₁-C₆, dialquilamino (C₁-C₆), alquilcarbonilamino C₁-C₆, N-(C₁-C₆)alquilcarbonil-N-alquilamino (C₁-C₆), arilcarbonilo, (en donde el grupo arilo se sustituye en sí mismo opcionalmente con halógeno o alquilo C₁-C₆) o dos posiciones adyacentes en un sistema arilo o heteroarilo se pueden ciclar para formar un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5, 6 o 7 miembros, en sí mismo sustituido opcionalmente con halógeno o alquilo C₁-C₆. Los sustituyentes adicionales para arilo o heteroarilo incluyen arilcarbonilamino (en donde el grupo arilo se sustituye por alquilo C₁-C₆ o halógeno), alcoxi (C₁-C₆)carbonilamino, alcoxi (C₁-C₆)carbonil-N-alquilamino (C₁-C₆), ariloxicarbonilamino (en donde el grupo arilo se sustituye por alquilo C₁-C₆ o halógeno), ariloxicarbonil-N-alquilamino (C₁-C₆),

21

(en donde el grupo arilo se sustituye por alquilo C₁-C₆ o halógeno), arilsulfonilamino (en donde el grupo arilo se sustituye por alquilo C₁-C₆ o halógeno), arilsulfonil-N-alquilamino (C₁-C₆) (en donde el grupo arilo se sustituye por alquilo C₁-C₆ o halógeno), aril-N-alquilamino (C₁-C₆) (en donde el grupo arilo se sustituye por alquilo C₁-C₆ o halógeno), arilamino (en donde el grupo arilo se sustituye por alquilo C₁-C₆ o halógeno), heteroarilo amino (en donde el grupo heteroarilo se sustituye por alquilo C₁-C₆ o halógeno), heterocicliloamino (en donde el grupo heterociclilo se sustituye por alquilo C₁-C₆ o halógeno), aminocarbonilamino, alquilamino C₁-C₆carbonilamino, dialquilamino (C₁-C₆)carbonilamino, arilaminocarbonilamino en donde el grupo arilo se sustituye por alquilo C₁-C₆ o halógeno), aril-N- alquilamino (C₁-C₆)carbonilamino en donde el grupo arilo se sustituye por alquilo C₁-C₆ o halógeno), alquilamino C₁-C₆carbonil-N-alquilamino (C₁-C₆), dialquilamino (C₁-C₆)carbonil-N-alquilamino (C₁-C₆), arilaminocarbonil-N-alquilamino (C₁-C₆) en donde el grupo arilo se sustituye por alquilo C₁-C₆ o halógeno) y aril-N-alquilamino (C₁-C₆)carbonil-N-alquilamino (C₁-C₆) en donde el grupo arilo se sustituye por alquilo C₁-C₆ o halógeno).

Para los grupos heterociclilo sustituidos se prefiere que uno o más sustituyentes se seleccionen independientemente de halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, C₁-C₆haloalcoxi,

alquilo C₁-C₆tio, alquilsulfinilo C₁-C₆, alquilosulfonilo C₁-C₆, nitro y ciano. Se entiende que los sustituyentes dialquilamino incluyen aquellos en donde los grupos dialquilo junto con el átomo N al cual ellos se unen forman un anillo heterocíclico de cinco, seis o siete miembros que puede contener uno o dos heteroátomos adicionales seleccionados de O, N o S y que se sustituye opcionalmente por uno o dos seleccionados independientemente de grupos alquilo C₁-C₆. Cuando los anillos heterocíclicos se forman al unir dos grupos en un átomo N, los anillos resultantes son de forma adecuada pirrolidina, piperidina, tiomorfolino y morfolino cada uno de los cuales se puede sustituir por uno o dos seleccionados independientemente de grupos alquilo C₁-C₆.

15 La invención también se relaciona con las sales agrícolamente aceptables cuyos compuestos de la Fórmula I son capaces de formarse con metal de transición, metal alcali y bases de metal alcalinotérreo, aminas, bases de amonio cuaternario o bases de sulfonio terciario.

20

Entre los formadores de sal de metal de transición, metal alcali y metal alcalinotérreo, se debe hacer especial mención de 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 sal de amonio incluyen amoniaco así como también alquilaminas C₁-C₁₈ primarias, secundarias y terciarias, hidroxialquilaminas C₁-C₄ y alcóxialquil-aminas C₂-C₄, por ejemplo metilamina, etilamina, *n*-propilamina, isopropilamina, los cuatro isómeros butilamina, *n*-amilamina, isoamilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, metiletilamina, metilisopropilamina, metilhexilamina, metil-nonilamina, metilpentadecilamina, metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilheptilamina, 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-dimetilbut-2-enilamina, dibut-2-enilamina, *n*-hex-2-enilamina, propilenodiamina, trimetilamina, trietilamina, tri-*n*-propilamina, tri-isopropilamina, tri-*n*-butilamina, tri-isobutilamina, tri-sec-butilamina, tri-*n*-amilamina, metoxietilamina y etoxietilamina; aminas

24

heterocíclicas, por ejemplo piridina, quinolina, isoquinolina, morfolino, piperidina, pirrolidina, indolina, quinuclidina y azepina; arilaminas primarias, por ejemplo anilinas, metoxianilinas, etoxianilinas, *o*-, *m*- y *p*-toluidinas, fenileno-
5 diaminas, benzidinas, naftilaminas y *o*-, *m*- y *p*-cloroanilinas; pero especialmente trietil-amina, isopropilamina y di-isopropilamina.

Las bases de amonio cuaternarias preferidas adecuadas para la
10 formación de sal corresponden, por ejemplo, a 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, alquilo C_1-C_4 . Se pueden obtener bases tetraalquilamonio adecuadas adicionales con otros aniones, por ejemplo, mediante reacciones de intercambio de
15 anión.

Las bases de sulfonio terciarias preferidas adecuadas para la formación de sal corresponden, por ejemplo, a la fórmula $[SR_e R_f R_g]OH$, en donde R_e , R_f y R_g son cada uno independientemente
20 de los otros alquilo C_1-C_4 . Se prefiere especialmente hidróxido de trimetilsulfonio hidroxide. Se pueden obtener bases de sulfonio adecuadas a partir de la reacción de los tioéteres, en particular dialquilsulfuros, con alquilhaluros, seguido por

25

conversión en una base adecuada, por ejemplo un hidróxido, mediante reacciones de intercambio de anión.

5 Cabe entender que en aquellos compuestos de la Fórmula I, en donde G es un metal, amonio o sulfonio como se mencionó anteriormente y como tal representa un catión, la carga negativa correspondiente se deslocaliza enormemente a través de la unidad $O-C=C-C=O$.

10 Los compuestos de la Fórmula I de acuerdo con la invención también incluyen hidratos que se pueden formar durante la formación de sal.

Los grupos G protectores se seleccionan para permitir su remoción
15 mediante uno o una combinación de procesos físicos, químicos o bioquímicos para proporcionar compuestos de la Fórmula I en donde G es H antes, durante o luego de la aplicación al área tratada o a las plantas. Ejemplos de estos procesos incluyen división enzimática, hidrólisis química y fotólisis. Los compuestos que
20 llevan tales grupos G pueden ofrecer ciertas ventajas, tal como la penetración mejorada de la cutícula de las plantas tratadas, tolerancia incrementada de los cultivos, compatibilidad o estabilidad mejorada en las mezclas formuladas que contienen otros herbicidas, protectores herbicidas, reguladores de

crecimiento de plantas, fungicidas o insecticidas, o reducción de la lixiviación en los suelos.

El grupo protector G se selecciona preferiblemente de los grupos

5 alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₂-C₈, fenilalquilo C₁-C₈ (en donde el fenilo se puede sustituir opcionalmente por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano o mediante nitro), heteroarilalquilo C₁-C₈ (en donde el heteroarilo

10 se puede sustituir opcionalmente por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano o mediante nitro), alquenilo C₃-C₈, haloalquenilo C₃-C₈, alquinilo C₃-C₈, 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

15 CH₂-X^f-R^h en donde X^a, X^b, X^c, X^d, X^e y X^f son independientemente uno del otro oxígeno o azufre;

R^a es H, alquilo C₁-C₁₈, alquenilo C₂-C₁₈, alquinilo C₂-C₁₈, haloalquilo C₁-C₁₀, cianoalquilo C₁-C₁₀, nitroalquilo C₁-C₁₀,

20 aminoalquilo C₁-C₁₀, alquilamino C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), dialquilamino C₂-C₈alquilo (C₁-C₅), cicloalquilo C₃-C₇alquilo (C₁-C₅), alcoxi C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alqueniloxi C₃-C₅alquilo (C₁-C₅), C₃-(C₁-C₅)oxialquilo, alquiltio C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alquilsulfinilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alquilsulfonilo C₁-C₅alquilo

22X

- (C₁-C₅), alquilidenoaminoxí C₂-C₈alquilo (C₁-C₅), alquilcarbonilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alcoxicarbonilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), aminocarbonilalquilo (C₁-C₅), alquilaminocarbonilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), dialquilaminocarbonilo C₂-C₈alquilo (C₁-C₅),
- 5 alquilcarbonilamino C₁-C₅ alquilo (C₁-C₅), *N*-alquilcarbonilo (C₁-C₅)-*N*-(C₁-C₅)alquilaminoalquilo (C₁-C₅), trialquilsililo C₃-C₆alquilo (C₁-C₅), fenilalquilo (C₁-C₅) (en donde el fenilo se puede sustituir opcionalmente por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃,
- 10 alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano, o mediante nitro), heteroarilalquilo (C₁-C₅), (en donde el heteroarilo se puede sustituir opcionalmente por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano, o
- 15 mediante nitro), haloalquenilo C₂-C₅, cicloalquilo C₃-C₈, fenilo o fenilo sustituido por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro,
- 20
- R^beis alquilo C₁-C₁₈, alquenilo C₃-C₁₈, alquinilo C₃-C₁₈, haloalquilo C₂-C₁₀, cianoalquilo C₁-C₁₀, nitroalquilo C₁-C₁₀, aminoalquilo C₂-C₁₀, alquilamino C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), dialquilamino C₂-C₈alquilo (C₁-C₅), cicloalquilo C₃-C₇alquilo (C₁-

28

C₅), alcoxi C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alqueniłoxi C₃-C₅alquilo (C₁-C₅),
 alquiniłoxi C₃-C₅alquilo (C₁-C₅), alquiltio C₁-C₅alquilo (C₁-C₅),
 alquilsulfinilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alquilsulfonilo C₁-C₅alquilo
 (C₁-C₅), alquilidenoaminox i C₂-C₈alquilo (C₁-C₅), alquilcarbonilo
 5 C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alcoxycarbonilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅),
 aminocarbonilalquilo (C₁-C₅), alquilaminocarbonilo C₁-C₅alquilo
 (C₁-C₅), dialquilaminocarbonilo C₂-C₈alquilo (C₁-C₅),
 alquilcarbonilamino C₁-C₅ alquilo (C₁-C₅), N-alquilcarbonilo (C₁-
 C₅)-N-(C₁-C₅)alquilaminoalquilo (C₁-C₅), trialquilsililo C₃-
 10 C₆alquilo (C₁-C₅), fenilalquilo (C₁-C₅) (en donde el fenilo se
 puede sustituir opcionalmente por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-
 C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃,
 alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano, o
 mediante nitro), heteroarilalquilo C₁-C₅o, (en donde el
 15 heteroarilo se puede sustituir opcionalmente por alquilo C₁-C₃,
 haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃,
 alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano, o
 mediante nitro), haloalquenilo C₃-C₅, cicloalquilo C₃-C₈o, fenilo
 o fenilo sustituido por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi
 20 C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o
 heteroarilo sustituido por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃,
 alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro,

R^c y R^d son cada uno independientemente uno del otro hidrógeno,
 alquilo C_1-C_{10} , alquenilo C_3-C_{10} , alquinilo C_3-C_{10} , haloalquilo C_2-
 C_{10} , cianoalquilo C_1-C_{10} , nitroalquilo C_1-C_{10} , aminoalquilo C_1-C_{10} ,
 alquilamino C_1-C_5 alquilo (C_1-C_5), dialquilamino C_2-C_8 alquilo (C_1-
 5 C_5), cicloalquilo C_3-C_7 alquilo (C_1-C_5), alcoxi C_1-C_5 alquilo (C_1-C_5),
 alqueniloxi C_3-C_5 alquilo (C_1-C_5), alquiniloxi C_3-C_5 alquilo (C_1-C_5),
 alquiltio C_1-C_5 alquilo (C_1-C_5), alquilsulfinilo C_1-C_5 alquilo (C_1-
 C_5), alquilsulfonilo C_1-C_5 alquilo (C_1-C_5), alquilidenoaminoxi C_2-
 C_8 alquilo (C_1-C_5), alquilcarbonilo C_1-C_5 alquilo (C_1-C_5),
 10 alcoxycarbonilo C_1-C_5 alquilo (C_1-C_5), aminocarbonilalquilo (C_1-C_5),
 alquilaminocarbonilo C_1-C_5 alquilo (C_1-C_5), dialquilaminocarbonilo
 C_2-C_8 alquilo (C_1-C_5), alquilcarbonilamino C_1-C_5 alquilo (C_1-C_5), *N*-
 alquilcarbonilo (C_1-C_5)-*N*-(C_2-C_5)alquilaminoalquilo,
 trialquilsililo C_3-C_6 alquilo (C_1-C_5), fenilalquilo (C_1-C_5) (en
 15 donde el fenilo se puede sustituir opcionalmente por 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 , alquilsulfinilo C_1-C_3 , alquilsulfonilo C_1-C_3 , halógeno,
 ciano, o mediante nitro), heteroarilalquilo (C_1-C_5), (en donde el
 heteroarilo se puede sustituir opcionalmente por alquilo C_1-C_3 ,
 20 haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , alquiltio C_1-C_3 ,
 alquilsulfinilo C_1-C_3 , alquilsulfonilo C_1-C_3 , halógeno, ciano, o
 mediante nitro), haloalquenilo C_2-C_5 , cicloalquilo C_3-C_8 , fenilo o
 fenilo sustituido por alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-
 C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o

heteroarilo sustituido por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃,
 alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro,
 heteroarilamino o heteroarilamino sustituido por alquilo C₁-C₃,
 haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano
 5 o nitro, diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido por
 alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃,
 halógeno, ciano o nitro, fenilamino o fenilamino sustituido por
 alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃,
 halógeno, ciano o mediante nitro, difenilamino o difenilamino
 10 sustituido por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃,
 haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o mediante nitro o
 cicloalquilamino C₃-C₇, di-cicloalquilamino C₃-C₇ o cicloalcoxi
 C₃-C₇ o R^c y R^d se pueden unir para formar un anillo de 3-7
 miembros, que contiene opcionalmente un heteroátomo seleccionado
 15 de O u S,

R^e es alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, alquinilo C₂-C₁₀,
 haloalquilo C₁-C₁₀, cianoalquilo C₁-C₁₀, nitroalquilo C₁-C₁₀,
 aminoalquilo C₁-C₁₀, alquilamino C₁-C₅alquilo (C₁-C₅),
 20 dialquilamino C₂-C₈alquilo (C₁-C₅), cicloalquilo C₃-C₇alquilo (C₁-
 C₅), alcoxi C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alqueniloxi C₃-C₅alquilo (C₁-C₅),
 alquiniloxi C₃-C₅alquilo (C₁-C₅), alquiltio C₁-C₅alquilo (C₁-C₅),
 alquilsulfinilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alquilsulfonilo C₁-C₅alquilo
 (C₁-C₅), alquilidenoaminoxio C₂-C₈alquilo (C₁-C₅), alquilcarbonilo

31

C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alcoxycarbonilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅),
 aminocarbonilalquilo (C₁-C₅), alquilaminocarbonilo C₁-C₅alquilo
 (C₁-C₅), dialquilaminocarbonilo C₂-C₈alquilo (C₁-C₅),
 alquilcarbonilamino C₁-C₅ alquilo (C₁-C₅), N-alquilcarbonilo (C₁-
 5 C₅)-N-(C₁-C₅)alquilaminoalquilo (C₁-C₅), trialquilsililo C₃-
 C₆alquilo (C₁-C₅), fenilalquilo (C₁-C₅) (en donde el fenilo se
 puede sustituir opcionalmente por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-
 C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃,
 alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano, o
 10 mediante nitro), heteroarilalquilo (C₁-C₅) (en donde el
 heteroarilo se puede sustituir opcionalmente por alquilo C₁-C₃,
 haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃,
 alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano, o
 mediante nitro), haloalquenilo C₂-C₅, cicloalquilo C₃-C₈, fenilo o
 15 fenilo sustituido por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-
 C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o
 heteroarilo sustituido por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃,
 alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o mediante nitro,
 heteroarilamino o heteroarilamino sustituido por alquilo C₁-C₃,
 20 haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano
 o mediante nitro, diheteroarilamino o diheteroarilamino
 sustituido por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃,
 haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro, fenilamino o
 fenilamino sustituido por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi

C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro, difenilamino, o difenilamino sustituido por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o nitro, o cicloalquilamino C₃-C₇, dicicloalquilamino C₃-C₇ o cicloalcoxi C₃-
 5 C₇, alcoxi C₁-C₁₀, haloalcoxi C₁-C₁₀, alquilamino C₁-C₅ o dialquilamino C₂-C₈,

R^f y R^g son cada uno independientemente uno del otro alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, alquinilo C₂-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀,
 10 haloalquilo C₁-C₁₀, cianoalquilo C₁-C₁₀, nitroalquilo C₁-C₁₀, aminoalquilo C₁-C₁₀, alquilamino C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), dialquilamino C₂-C₈alquilo (C₁-C₅), cicloalquilo C₃-C₇alquilo (C₁-C₅), alcoxi C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alqueniloxi C₃-C₅alquilo (C₁-C₅), alquiniloxi C₃-C₅alquilo (C₁-C₅), alquiltio C₁-C₅alquilo (C₁-C₅),
 15 alquilsulfinilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alquilsulfonilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alquilidenoaminoxi C₂-C₈alquilo (C₁-C₅), alquilcarbonilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alcoxycarbonilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), aminocarbonilalquilo (C₁-C₅), alquilaminocarbonilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), dialquilaminocarbonilo C₂-C₈alquilo (C₁-C₅),
 20 alquilcarbonilamino C₁-C₅ alquilo (C₁-C₅), N-alquilcarbonilo (C₁-C₅)-N-(C₂-C₅)alquilaminoalquilo, trialquilsililo C₃-C₆alquilo (C₁-C₅), fenilalquilo (C₁-C₅) (en donde el fenilo se puede sustituir opcionalmente por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃,

alquilsulfonilo C_1-C_3 , halógeno, ciano, o mediante nitro), heteroarilalquilo (C_1-C_5) (en donde el heteroarilo se puede sustituir opcionalmente por 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 , alquilsulfinilo C_1-C_3 , alquilsulfonilo C_1-C_3 , halógeno, ciano, o mediante nitro), haloalquenilo C_2-C_5 , cicloalquilo C_3-C_8 , fenilo o fenilo sustituido por alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido por alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o mediante nitro, heteroarilamino o heteroarilamino sustituido por alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o mediante nitro, diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido por alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o nitro, fenilamino o fenilamino sustituido por alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o nitro, difenilamino, o difenilamino sustituido por alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o nitro, o cicloalquilamino C_3-C_7 , dicicloalquilamino C_3-C_7 o cicloalcoxi C_3-C_7 , haloalcoxi C_1-C_{10} , alquilamino C_1-C_5 o dialquilamino C_2-C_8 , benciloxi o fenoxi, en donde los grupos fenilo y bencilo pueden a su vez ser sustituidos por alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano o nitro, y

R^h es alquilo C_1-C_{10} , alquenilo C_3-C_{10} , alquinilo C_3-C_{10} ,
 haloalquilo C_1-C_{10} , cianoalquilo C_1-C_{10} , nitroalquilo C_1-C_{10} ,
 aminoalquilo C_2-C_{10} , alquilamino C_1-C_5 alquilo (C_1-C_5) ,
 5 dialquilamino C_2-C_8 alquilo (C_1-C_5) , cicloalquilo C_3-C_7 alquilo (C_1-C_5) ,
 alcoxí C_1-C_5 alquilo (C_1-C_5) , alqueniloxi C_3-C_5 alquilo (C_1-C_5) ,
 alquiniloxi C_3-C_5 alquilo (C_1-C_5) , alquiltio C_1-C_5 alquilo (C_1-C_5) ,
 alquilsulfinilo C_1-C_5 alquilo (C_1-C_5) , alquilsulfonilo C_1-C_5 alquilo
 (C_1-C_5) , alquilidenoaminoxi C_2-C_8 alquilo (C_1-C_5) , alquilcarbonilo
 10 C_1-C_5 alquilo (C_1-C_5) , alcoxycarbonilo C_1-C_5 alquilo (C_1-C_5) ,
 aminocarbonilalquilo (C_1-C_5) , alquilaminocarbonilo C_1-C_5 alquilo
 (C_1-C_5) , dialquilaminocarbonilo C_2-C_8 alquilo (C_1-C_5) ,
 alquilcarbonilamino C_1-C_5 alquilo (C_1-C_5) , *N*-alquilcarbonilo (C_1-C_5) -*N*- (C_1-C_5) alquilaminoalquilo (C_1-C_5) , trialquilsililo C_3-
 15 C_6 alquilo (C_1-C_5) , fenilalquilo (C_1-C_5) (en donde en donde el
 fenilo se puede sustituir opcionalmente por alquilo C_1-C_3 ,
 haloalquilo C_1-C_3 , alcoxí C_1-C_3 , haloalcoxí C_1-C_3 , alquiltio C_1-C_3 ,
 alquilsulfinilo C_1-C_3 , alquilsulfonilo C_1-C_3 , halógeno, ciano o
 mediante nitro), heteroarilalquilo (C_1-C_5) (en donde el
 20 heteroarilo se puede sustituir opcionalmente por alquilo C_1-C_3 ,
 haloalquilo C_1-C_3 , alcoxí C_1-C_3 , haloalcoxí C_1-C_3 , alquiltio C_1-C_3 ,
 alquilsulfinilo C_1-C_3 , alquilsulfonilo C_1-C_3 , halógeno, ciano o
 mediante nitro), fenoxialquilo (C_1-C_5) (en donde en donde el
 fenilo se puede sustituir opcionalmente por alquilo C_1-C_3 ,

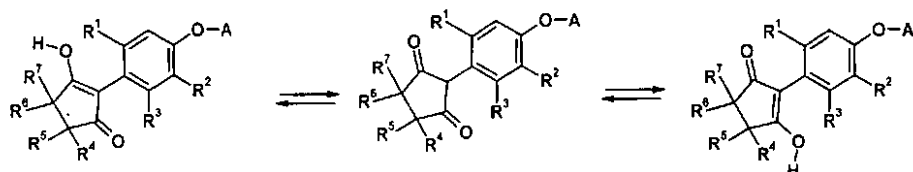
haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃,
 alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano o
 mediante nitro), heteroariloxialquilo (C₁-C₅) (en donde el
 heteroarilo se puede sustituir opcionalmente por alquilo C₁-C₃,
 5 haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃,
 alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano o
 mediante nitro), haloalquenilo C₃-C₅, cicloalquilo C₃-C₈o, fenilo
 o fenilo sustituido por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi
 C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno o mediante nitro, o heteroarilo,
 10 o heteroarilo sustituido por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃,
 alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o mediante nitro.

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

Se prefiere que G sea hidrógeno, un metal alcali o metal
 alcalinotérreo, en donde se prefiere especialmente hidrógeno.

20 Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes, los compuestos
 de la Fórmula I pueden existir en diferentes formas isoméricas.
 Por ejemplo, cuando G es hidrógeno y R⁴ y R⁵ son diferentes de R⁶
 y R⁷, compuestos de la Fórmula I pueden existir en diferentes
 formas tautoméricas:

36



Esta invención cubre todos tales isómeros y tautómeros y mezclas de los mismos en todas las proporciones. También, cuando los sustituyentes contienen enlaces dobles, pueden existir los isómeros *cis*- y *trans*. Estos isómeros, también, están dentro del alcance de los compuestos reivindicados de la fórmula I.

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

Preferiblemente, en los compuestos de la Fórmula I, A se sustituye por halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄, haloalqueno C₂-C₄, alquino C₂-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, haloalquiltio C₁-C₄, haloalquilsulfinilo C₁-C₄, haloalquilsulfonilo C₁-C₄, nitro, ciano, cicloalquilo C₃-C₆, alquilcarbonilo C₁-C₃, alcoxicarbonilo C₁-C₄, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo C₁-C₃, di-alquilaminocarbonilo C₁-C₃, alquilaminocarboniloxi C₁-C₃, di-alquilaminocarboniloxi C₁-C₃,

37

aminotiocarbonilo, alquilaminotiocarbonilo C₁-C₃,
dialquilaminotiocarbonilo C₁-C₃, alquilcarbonilamino C₁-C₄,
cicloalquilcarbonilamino C₃-C₆, alcoxycarbonilamino C₁-
C₄, alquiltiocarbonilamino C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃alquilo C₁-C₃, alquilo
5 C₁-C₆tioalquilo C₁-C₆, alquilo C₁-C₆sulfinilalquilo C₁-C₆,
alquilsulfonil C₁-C₆alquilo C₁-C₆, alquilsulfoniloxi C₁-C₃,
haloalquilsulfoniloxi C₁-C₃ o dialquilaminosulfonilo C₁-C₆, o 2
sustituyentes sobre los átomos de carbono adyacentes de A juntos
forman un alquilenos C₃-C₄, en donde 1 o 2 grupos metileno se
10 sustituyen opcionalmente por halógeno, o en donde 1 o 2 de estos
grupos metileno se reemplazan por oxígeno.

Más preferiblemente, A es fenilo, naftilo, piridilo, pirazinilo,
pirimidinilo, piridazinilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo,
15 cinnolinilo, quinolinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo o
benzotriazinilo en cada caso sustituido por halógeno, metilo,
etilo, trifluoro-metilo, metoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi,
nitro o ciano.

20 R¹ es preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, ciclopropilo,
halógeno, halometoxi o haloetoxi, especialmente metilo o etilo.

Preferiblemente, R² es hidrógeno, metilo o halógeno,
especialmente hidrógeno.

38

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

5

Preferiblemente, R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son independientemente uno del otro hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 alquilo C_1-C_4 , heterociclilo de cinco o seis miembros opcionalmente sustituido, o heterociclilalquilo C_1-C_2 de cinco o
10 seis miembros opcionalmente sustituido, o R^4 y R^5 , o R^6 y R^7 , junto con los átomos a los que ellos se unen forman un carbociclilo o heterociclilo de cinco o seis miembros saturado o insaturado opcionalmente sustituido que contiene uno o dos oxígeno átomos, o R^5 y R^6 , con los átomos a los que ellos se unen
15 forman un carbociclo saturado o insaturado de cinco o seis miembros opcionalmente sustituido que se puentea opcionalmente por alquildiilo C_1-C_2 o mediante oxígeno.

Más preferiblemente, R^4 y R^7 son hidrógeno y R^5 y R^6 , con los
20 átomos a los que ellos se unen forman un carbociclilo saturado o insaturado de seis miembros que se puentea por alquildiilo C_1-C_2 o mediante oxígeno.

39

Un compuesto de la Fórmula I en donde G es alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_2-C_8 , fenilalquilo C_1-C_8 (en donde el fenilo se puede sustituir opcionalmente por 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 , alquilo C_1-C_3 5 C_3 sufinilo, alquilsulfonilo C_1-C_3 , halógeno, ciano o mediante nitro), heteroarilalquilo C_1-C_8 (en donde el heteroarilo se puede sustituir opcionalmente por 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 , alquilo C_1-C_3 10 C_3 sufinilo, alquilsulfonilo C_1-C_3 , halógeno, ciano o mediante nitro), alquenilo C_3-C_8 , haloalquenilo C_3-C_8 , alquinilo C_3-C_8 , $C(X^a)-R^a$, $C(X^b)-X^c-R^b$, $C(X^d)-N(R^c)-R^d$, $-SO_2-R^e$, $-P(X^e)(R^f)-R^g$ o $CH_2-X^f-R^h$ 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 que son como se definió anteriormente se pueden preparar al tratar un compuesto de la Fórmula (A), que es un compuesto de la

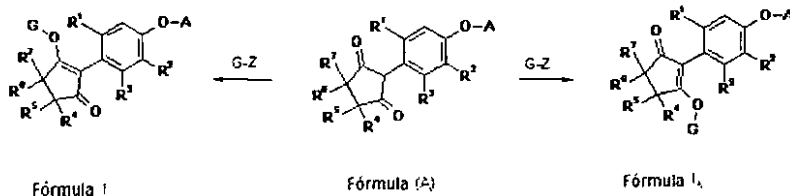
15 Fórmula (I) en donde G es H, con un reactivo G-Z, en donde G-Z es un agente alquilante tal como un alquil haluro (la definición de haluros alquilo incluyen haluros alquilo C_1-C_8 simple tal como yoduro de metilo y yoduro de etilo, haluros alquilo sustituidos tal como éteres alquilo clorometilo, $Cl-CH_2-X^f-R^h$, en donde X^f es

20 oxígeno, y sulfuros alquilo clorometilo $Cl-CH_2-X^f-R^h$, en donde X^f es azufre), un sulfonato alquilo C_1-C_8 , o un di(alquil C_1-C_8) sulfato, o con un alquenil C_3-C_8 haluro, o con un alquinil C_3-C_8 haluro, o con un agente acilante tal como un ácido carboxílico, $HO-C(X^a)R^a$, en donde X^a es oxígeno, un cloruro ácido, $Cl-C(X^a)R^a$,

40

en donde X^a es oxígeno, o anhídrido ácido, $[R^aC(X^a)]_2$, en donde X^a es oxígeno, o un isocianato, $R^cN=C=O$, o un cloruro 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 es hidrógeno), o un cloruro 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 es hidrógeno) o un cloroformato, $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$, (en donde X^b y X^c son oxígeno), o un clorotioformato $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$ (en donde X^b es oxígeno y X^c es azufre), o un cloroditioformato $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$, (en donde X^b y X^c son azufre), o un isotiocianato, $R^cN=C=S$, o mediante tratamiento secuencial con disulfuro de carbono y un agente alquilante, o con un agente fosforilante tal como un cloruro fosforilo, $Cl-P(X^e)(R^f)-R^g$ o con un agente sulfonatante tal como un cloruro sulfonilo $Cl-SO_2-R^e$, preferiblemente en la 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 de un compuesto de la Fórmula (I), un segundo compuesto de la Fórmula (I_A).



41

Esta invención cubre un compuesto de la Fórmula (I) y un compuesto de la Fórmula (I_A), junto con mezclas de estos compuestos en cualquier relación.

5

Se conoce la O-alquilación de cíclicos 1,3-dionas; se describen métodos adecuados, por ejemplo, mediante T. Wheeler, US4436666.

Se han reportado procedimientos alternativos por M. Pizzorno and 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.

15

La O-acilación de cíclicos 1,3-dionas se puede efectuar mediante procedimientos similares a aquellos descritos, por ejemplo, por R. Haines, US4175135, y por T. Wheeler, US4422870, US4659372 y US4436666. Típicamente las dionas de la Fórmula (A) se pueden tratar con un agente acilante preferiblemente en la presencia de por lo menos un equivalente de una base adecuada, y opcionalmente en la presencia de un disolvente adecuado. La base puede ser inorgánica, tal como un metal álcali carbonato o hidróxido, o un hidruro de metal, o una base orgánica tal como una amina

42

terciaria o alcóxido de metal. Ejemplos de bases inorgánicas adecuadas incluyen carbonato de sodio, hidróxido de sodio o potasio, hidruro de sodio, y las bases orgánicas adecuadas incluyen trialquilaminas, tal como trimetilamina y trietilamina, 5 piridinas u otras bases amina tal como 1,4-diazobiciclo[2.2.2]-octano y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. Las bases preferidas incluyen trietilamina y piridina. Los disolventes adecuados para esta reacción se seleccionan por ser compatibles con los reactivos e incluyen éteres tal como tetrahidrofurano y 1,2- 10 dimetoxietano y disolventes halogenados tal como diclorometano y cloroformo. Ciertas bases, tal como piridina y trietilamina, se pueden emplear exitosamente como base y disolvente. Para casos en donde el agente acilante es un ácido carboxílico, la acilación se efectúa preferiblemente en la presencia de un agente de 15 acoplamiento conocido tal como yoduro de 2-cloro-1-metilpiridinio, *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida, 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida y *N,N'*-carbodiimidazol, y opcionalmente en la presencia de una base tal como trietilamina o piridina en un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano, 20 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.

43

Montagnon, G. Vassilikogiannakis, C. Matison, J. Am. Chem. Soc., (2005), 127(24), 8872-8888.

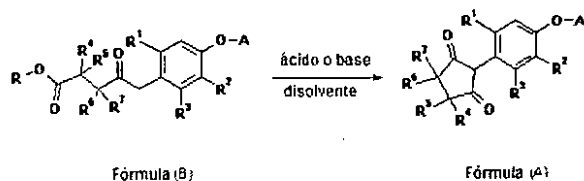
La fosforilación de las 1,3-dionas cíclicas se puede efectuar
5 utilizando un haluro fosforilo o haluro tiofosforilo y una base
mediante procedimientos análogos con aquellos descritos por L.
Hodakowski, US4409153.

La sulfonilación de un compuesto de la Fórmula (A) se puede
10 lograr utilizando un haluro sulfonil alquilo o arilo,
preferiblemente en la presencia de por lo menos un equivalente de
base, por ejemplo mediante el procedimiento de C. Kowalski and K.
Fields, J. Org. Chem., (1981), 46, 197-201.

15 Un compuesto de la Fórmula (A) se pueden preparar por medio de la
ciclización de un compuesto de la Fórmula (B), preferiblemente en
la presencia de un ácido o base, y opcionalmente en la presencia
de un disolvente adecuado, mediante métodos análogos para
aquellos descritos por T. Wheeler, US4283348. Los compuestos de
20 la fórmula (B) se han diseñado particularmente como intermedios
en la síntesis de los compuestos de la fórmula I. Los compuestos
de la Fórmula (B) en donde R es hidrógeno o alquilo C₁-C₄,
(especialmente metilo, etilo y terc-butil) se pueden ciclizar
bajo condiciones ácidas, preferiblemente en la presencia de un

54

ácido fuerte tal como ácido sulfúrico, ácido polifosfórico o reactivo Eaton, opcionalmente en la presencia de un disolvente adecuado tal como ácido acético, tolueno o diclorometano.



5

Un compuesto de la Fórmula (B) en donde R es alquilo (preferiblemente metilo o etilo) se pueden ciclar bajo condiciones ácidas o básicas, preferiblemente bajo condiciones básicas en la presencia de por lo menos un equivalente de una base fuerte tal como *terc*-butóxido de potasio, diisopropilamida de litio, bis(trimetilsilil)amida de sodio o hidruro de sodio y en un disolvente tal como tetrahidrofurano, tolueno, dimetilsulfóxido o *N,N*-dimetilformamida.

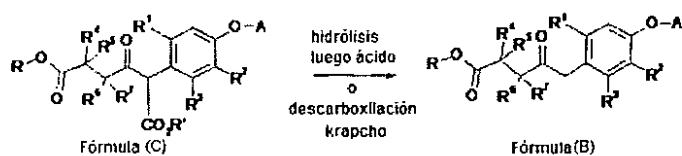
15

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

20

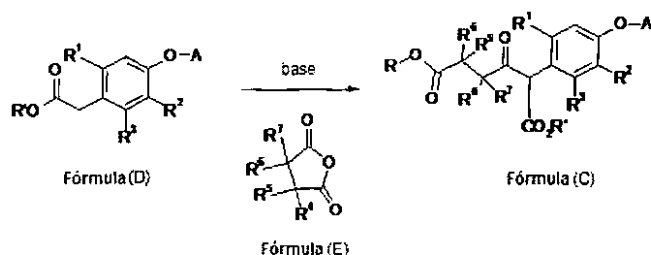
45

Un compuesto de la Fórmula (B), en donde R es H se puede preparar mediante la hidrólisis de un compuesto de la Fórmula (C) en donde R es H o alquilo y R' es alquilo (preferiblemente metilo o etilo), seguido por la acidificación de la mezcla de reacción para efectuar la descarboxilación. Alternativamente, un compuesto de la Fórmula (B), en donde R es alquilo se puede preparar a partir de un compuesto de la Fórmula (C), en donde R es alquilo y R' es metilo o etilo (preferiblemente metilo) a través de un procedimiento de descarboxilación Krapcho bajo condiciones conocidas utilizando reactivos conocidos (ver por ejemplo G. Quallich, P. Morrissey, Synthesis, (1993), (1), 51-53).



Un compuesto de la Fórmula (C), en donde R es H, se puede preparar al tratar un compuesto de la Fórmula (D) con una base adecuada (tal como *tert*-butóxido de potasio, bis(trimetilsilil)amida de sodio y diisopropilamida de litio) en un disolvente adecuado (tal como tetrahidrofurano o tolueno) en una temperatura adecuada (entre -80 °C y 30 °C) y hacer reaccionar el anión resultante con un anhídrido adecuado de la Fórmula (E):

46



Se conocen los compuestos de la Fórmula (D), o se pueden hacer
 5 mediante métodos similar a partir de los compuestos conocidos
 (ver, por ejemplo, P. Ple and F. Jung, WO06/040520; M. He et al.,
 WO05/021554; Y. Kohno et al., WO03/029184; W. Marshall, US
 3649679; M. Ryoza et al., Chem. Pharm. Bull., (1983), 31 (10),
 3424-3445; R. Trust et al., J. Med. Chem., (1979), 22 (9), 1068-
 10 1074).

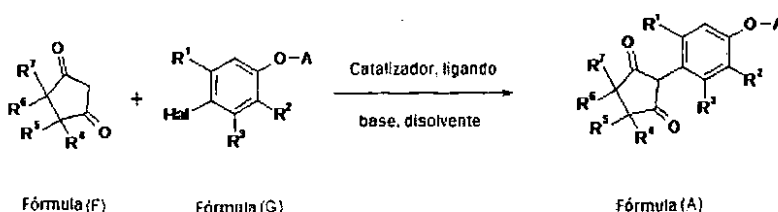
Se conocen los compuestos de la Fórmula (E), o se pueden hacer
 mediante métodos conocidos a partir de materiales de partida
 comercialmente disponibles (ver, por ejemplo, J. Rowley et al.,
 15 J. Am. Chem. Soc., (2007), 129 (16), 4948-4960; J. Pohlmann et
 al., Bioorg. Med. Chem. Lett., (2005), 15(4), 1189-1192; L.
 Fieser and E. Martin., Org. Synth. Coll. Vol. II, (1943), 560-
 561).

20 En un método alternativo, se puede preparar un compuesto de la
 Fórmula (A) al acoplar en forma cruzada una diona de la Fórmula

47

(F) con un haluro arilo de la Fórmula (G). Se conocen en la literatura acoplamientos similares (ver por ejemplo, S. Buchwald et al., J. Am. Chem. Soc. (2000), 122, 1360-1370; B. Hong et al. WO 2005/000233).

5

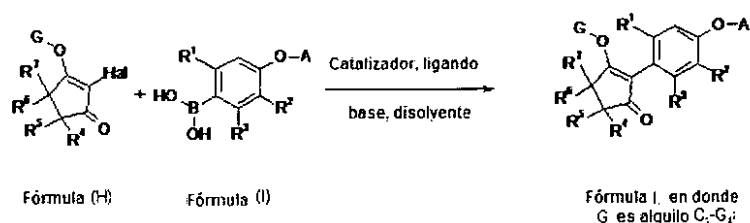


Se conocen los compuestos de la Fórmula (F), o se pueden hacer mediante métodos conocidos a partir de los compuestos conocidos (ver, por ejemplo M. Nishizawa et al., Synlett., (2006), 4, 642-644; J. Mascarenas et al., Org. Lett., (2003), 5 (11), 1975-1977; A. Demir y D. Enders, Journal fuer Praktische Chemie, (1997), 339 (6), 553-563; ; B. Zwanenburg et al., Tetrahedron (1989), 45 (22), 7109-7133; A. Demir y D. Enders, Tetrahedron Lett., (1989), 30 (13), 1705-1708; E. Guntrum et al., Synthesis, (1986), (11), 921-925, y por M. Oda et al., Chem. Lett., (1977), 6 (3), 307-310).

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

48

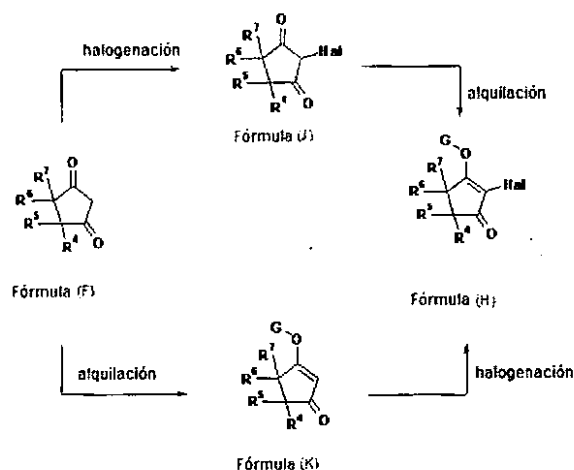
En un método alternativo, un compuesto de la Fórmula I, en donde G es alquilo C₁-C₄ se puede preparar al hacer reaccionar un compuesto de la Fórmula (H) (en donde G es alquilo C₁-C₄, y Hal es un halógeno, preferiblemente bromo o yodo), con un ácido arilborónico de la Fórmula (I) en la presencia de un catalizador de paladio adecuado (por ejemplo 0.001-50% acetato paladio (II) con respecto al compuesto (H)) y una base (por ejemplo 1 a 10 equivalentes de fosfato de potasio con respecto al compuesto (H)) y preferiblemente en la presencia de un ligando adecuado (por ejemplo 0.001-50% (2-diciclohexil-fosfino)-2',6'-dimetoxibifenil con respecto al compuesto (U)), y en un disolvente adecuado (por ejemplo tolueno), preferiblemente entre 25°C y 200°C. Se conocen en la literatura acoplamientos similares (ver por ejemplo, Y. Song, B. Kim y J.-N. Heo, Tetrahedron Letters (2005), 46 (36), 5987-5990.



Un compuesto de la Fórmula (H) se puede preparar al halogenar un compuesto de la Fórmula (F), seguido por reacción del haluro

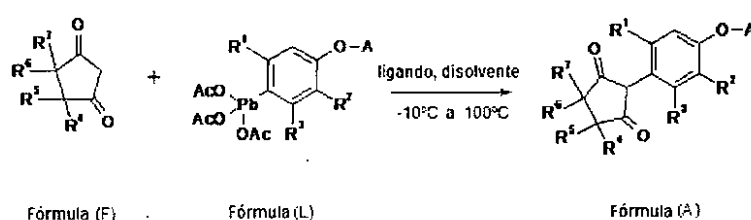
49

resultante de la Fórmula (J) con un haluro alquilo C₁-C₄ o tri -
 alquilortoformato C₁-C₄ bajo condiciones conocidas, por ejemplo
 mediante los procedimientos de R. Shepherd y A. White (J. Chem.
 Soc. Perkin Trans. 1 (1987), 2153-2155) y Y.-L. Lin et al.
 5 (Bioorg. Med. Chem. (2002), 10, 685-690). Alternativamente, un
 compuesto de la Fórmula (H) se puede preparar al hacer reaccionar
 un compuesto de la Fórmula (F), con un haluro alquilo C₁-C₄ o un
 tri- alquilortoformato C₁-C₄, y la enona resultante halogenante
 de la Fórmula (K) bajo condiciones conocidas (ver por ejemplo Y.
 10 Song, B. Kim y J.-N. Heo, Tetrahedron Letters (2005), 46(36),
 5987-5990).



15 En un método adicional, se puede preparar un compuesto de la
 Fórmula (A) al hacer reaccionar un compuesto de la Fórmula (F)
 con un tricarboxilato arilado, en la presencia de un ligando
 adecuado y en un disolvente adecuado. Las reacciones similares se

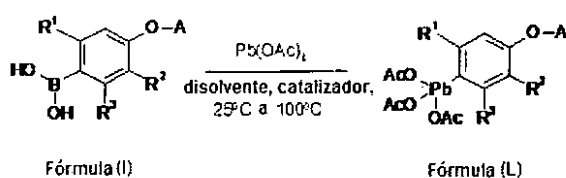
describen en la literatura (por ejemplo ver, M. Muehlebach et al., WO08/071405; J. Pinhey, B. Rowe, Aust. J. Chem., (1979), 32, 1561-6; J. Morgan, J. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, (1990), 3, 715-20). Preferiblemente el tricarboxilato arilado es un triacetato arilado de la Fórmula (L). Preferiblemente el ligando es un heterociclo que contiene nitrógeno tal como *N,N*-dimetilamino-piridina, 1,10-fenantrolina piridina, bipyridina, o imidazol, y uno a diez equivalentes de ligando con respecto al un compuesto de la Fórmula (F) se utiliza preferiblemente. Más preferiblemente el ligando es *N,N*-dimetilaminopiridina. El disolvente es preferiblemente cloroformo, diclorometano o tolueno, más preferiblemente cloroformo, o una mezcla de cloroformo y tolueno. Preferiblemente la reacción se conduce a una temperatura de -10°C a 100°C, más preferiblemente a 40-90°C).



Un compuesto de la Fórmula (L) se puede preparar a partir de un compuesto de la Fórmula (I) mediante tratamiento con tetraacetato de plomo en un disolvente adecuado (por ejemplo cloroformo) de 25°C a 100°C (preferiblemente 25-50°C), y opcionalmente en la

51

presencia de un catalizador tal como diacetato de mercurio, de acuerdo con los procedimientos descritos en la literatura (por ejemplo ver, M. Muehlebach et al., WO08/071405; K. Shimi, G. Boyer, J-P. Finet y J-P. Galy, Letters in Organic Chemistry, 5 (2005), 2, 407-409; J. Morgan y J. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1; (1990), 3, 715-720).



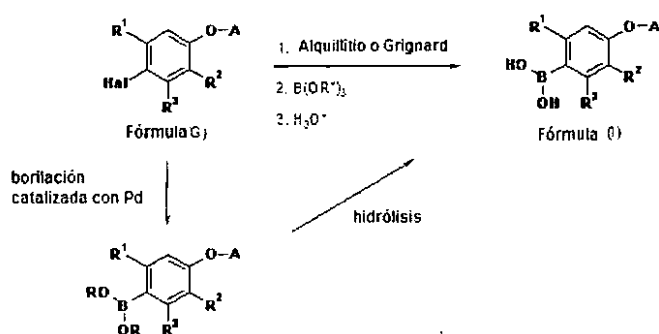
10 Un ácido aril borónico de la Fórmula (I) se puede preparar a partir de un haluro arilo de la Fórmula (G), en donde Hal es bromo o yodo mediante métodos conocidos (ver, por ejemplo, W. Thompson y J. Gaudino, J. Org. Chem, (1984), 49, 5237-5243 y R. Hawkins et al., J. Am. Chem. Soc., (1960), 82, 3053-3059). Así un

15 haluro arilo de la Fórmula (G) se puede tratar con un litio alquilo o haluro magnesio alquilo a temperatura baja, y el reactivo aril magnesio o arilo litio obtenido se le permite reaccionar con un trialquil borato, B(OR'')_3 , preferiblemente trimetilborato (R'' es metilo), para dar un arilo

20 dialquilboronato que se puede hidrolizar al ácido borónico deseado de la Fórmula (I) bajo condiciones ácidas. Alternativamente se puede lograr la misma transformación general

52

del compuesto (G) al compuesto (I) a través de una reacción de borilación catalizada con paladio bajo condiciones conocidas utilizando 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 por hidrólisis del intermedio de éster boronato.

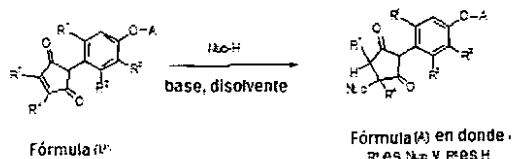


10

En un método adicional, se puede preparar un compuesto de la Fórmula (A) mediante la derivación de un compuesto de la Fórmula (M), que es un compuesto de la Fórmula I en donde G es hidrógeno y R⁵ y R⁶ juntos forman un enlace. Los compuestos de la Fórmula (M) son dionas cíclicas α,β insaturadas y experimenta reacciones en la presencia de reactivos conocidos por efectuar transformaciones de cetonas α,β insaturadas para dar los compuestos adicionales de la Fórmula (A).



Por ejemplo, un compuesto de la Fórmula (M) se puede hacer reaccionar con un nucleófilo adecuado, Nuc-H, opcionalmente en la presencia de una base adecuada y un disolvente adecuado para dar los compuestos de la Fórmula (A) en donde R^5 es el grupo Nuc que resulta del ataque nucleófilo y R^6 es hidrógeno.

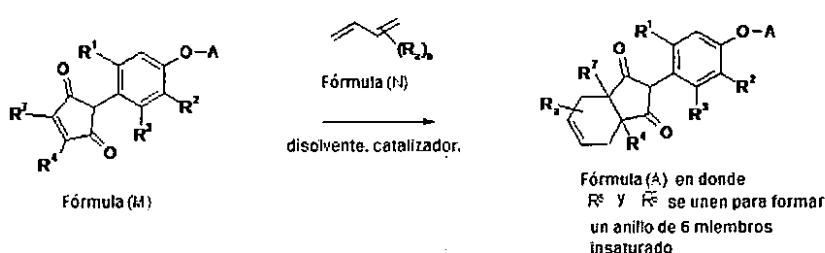


Los nucleófilos adecuados, Nuc-H, incluyen, pero no se limitan a, alquiltio C_1-C_6 opcionalmente sustituido, ariltio opcionalmente sustituido, heteroariltio opcionalmente sustituido, alcoholes alquilo C_1-C_6 opcionalmente sustituidos y alcoholes cíclicos C_3-C_7 opcionalmente sustituidos (que incluyen alcoholes alicíclicos C_3-C_6 , alcoholes heterocíclicos de 4-6 miembros, fenoles y alcoholes heteroaromáticos).

54

Un compuesto de la Fórmula (M) también participará en la reacción de ciclo adición bajo condiciones adecuadas para proporcionar los compuestos adicionales de la Fórmula (A).

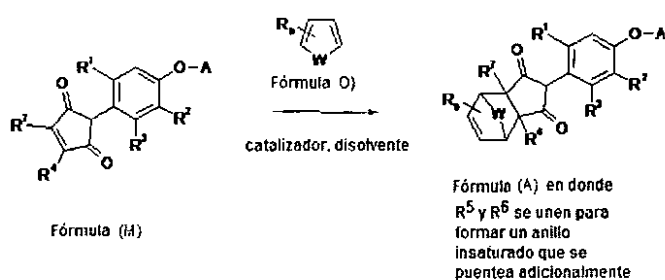
- 5 Por ejemplo, un compuesto de la Fórmula (M) se puede hacer reaccionar con un 1,3-dieno adecuado de la Fórmula (N), en donde R_a representa un sustituyente adecuado (tal como alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 o tri-alquil C_1-C_4 sililoxi), y n es 0,1 o 2, bajo condiciones adecuadas para dar un compuesto de la Fórmula (A) en
- 10 donde R^5 y R^6 junto con los átomos a los que ellos se unen forman un anillo de seis miembros insaturado.



- 15 Los 1,3-dienos adecuados incluyen 1,3- butadieno (o un equivalente, por ejemplo 2,5-dihidrotiofeno-1,1-dióxido), y 1,3-butadienos sustituidos. De forma similar, también se puede hacer reaccionar un compuesto de la Fórmula (M) con dienos cíclicos de la Fórmula (O) tal como ciclopentadieno (W es $-CH_2-$ y R_b es
- 20 hidrógeno), ciclopentadienos sustituidos, ciclohexa-1,3-dieno (W

55

es $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y R_b es hidrógeno), ciclopentadienos sustituidos, furano (W es oxígeno y R_b es hidrógeno) y furanos sustituidos.



5

Aquellos expertos en la técnica apreciarán que los dienos cíclicos de la Fórmula (O) llevan una amplia variedad de sustituyentes R_b que experimentarán reacciones de cicloadición con un compuesto de la Fórmula (M) para dar nuevos compuestos de la Fórmula (A), bajo condiciones apropiadas (por ejemplo, en la presencia o ausencia de catalizadores de ácido Lewis, tal como cloruro de aluminio, cloruro de bismuth(III), trifluorometanosulfonato de bismuth(III), trifluoruro de boro, cloruro de cerio (III), trifluorometanosulfonato de cobre (I), cloruro de dietilaluminio, cloruro de hafnio (IV), cloruro de hierro (III), perclorato de litio, trifluorometanosulfonato de litio, bromuro de magnesio, yoduro de magnesio, trifluorometanosulfonato de escandio (III), cloruro de estaño (IV), cloruro de titanio (IV), isopropóxido de titanio (IV), trimetil aluminio, N-trimetilsilil-bis(trifluorometanosulfonil)imida, trimetilsilil trifluorometano-

56

sulfonato, trifluorometanosulfonato de iterbio (III), yoduro de zinc y cloruro de zirconio (IV), y en la presencia o ausencia de disolventes tal como cloroformo, diclorometano, éter de dietilo, etanol, metanol, alcanos perfluorinados tal como perfluorohexano, tolueno, agua, y líquidos iónicos tal como tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio y hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, y a presión atmosférica normal o bajo condiciones de alta presión), como se describe, por ejemplo por G. Silvero *et al.*, *Tetrahedron* (2005), 61, 7105-7111; I. Hemeon *et al.*, *Synlett*, (2002), 11, 1815-1818; S. Otto y J. Engberts, *Pure Appl. Chem.* (2000), 72 (7), 1365-1372; R. Breslow, *Acc. Chem. Res.*, (1991), 24 (6), 159-164; K. Hara *et al.*, *Org. Lett.*, (2005), 7 (25), 5621-5623; J. Augé *et al.*, *Synlett*, (2000), 6, 877-879, B. Garrigues y A. Oussaid, *J. Organometallic Chem.*, (1989), 585, 253-255; B. Matieu y L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.*, (1997), 38 (31), 5497-5500; M. Ordoñez *et al.*, *Tetrahedron Asymmetry*, (1996), 7 (9), 2675-2686; S. Kobayashi *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, (1993), 34 (23), 3755-3758; C. Cativiela *et al.*, U. Pindur *et al.*, *Chem. Rev.*, (1993), 93, 741-761; *Tetrahedron*, (1992), 48 (31), 6467-6476; J. Aubé *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, (1992), 114, 5466-5467; S. Danishefsky y M. Bednarski, *Tetrahedron Lett.*, (1985), 26 (21), 2507-2508 y referencias allí); Q. Chu, W. Zhang y D. Curran, *Tetrahedron Lett.*, (2006), 47, 9287-9290; K. Ishihara y K. Nakano, *J. Am.*

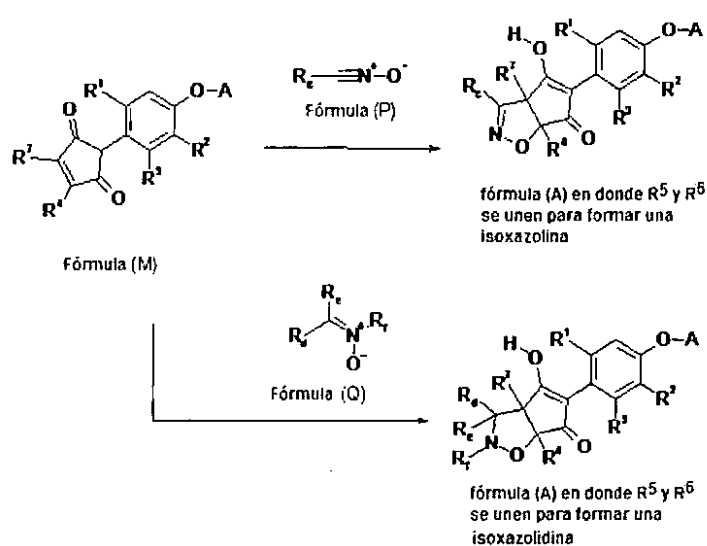
57

Chem. Soc., (2005), 127 (30), 10504-10505; y A. Northrup y D. MacMillan, (2002), J. Am. Chem. Soc., 124 (11), 2458-2460).

La reacción de los compuestos de la Fórmula (M) con los
5 compuestos de la Fórmula (N) o con los compuestos de la Fórmula
(O) proporciona los compuestos de la Fórmula (A) en donde R^5 y R^6
se unen para formar un anillo insaturado. Tales compuestos son
alquenos, que pueden experimentar reacciones típicas de alquenos
(por ejemplo reducción, halogenación o acoplamiento cruzado) para
10 producir los compuestos adicionales de la Fórmula (A).

Un compuesto de la Fórmula (M) también puede actuar como un
dipolarófilo y por lo tanto experimentará un rango 3+2 reacciones
de cicloadición con reactivos dipolares adecuados bajo
15 condiciones adecuadas. Por ejemplo, un compuesto de la Fórmula
(M) puede reaccionar con un óxido de nitrilo de la Fórmula (P),
en donde R_c es un sustituyente adecuado (por ejemplo alquilo C_1-C_4
o arilo), o con una nitrona de la Fórmula (Q), en donde R_e , R_f y
 R_g son sustituyentes adecuados (por ejemplo hidrógeno o alquilo
20 C_1-C_4), bajo condiciones apropiadas para dar los compuestos
adicionales de la Fórmula (A), en donde R^4 y R^7 junto con los
átomos al cual ellos se unen forman un anillo isoxazolina o
isoxazolidina respectivamente.

58

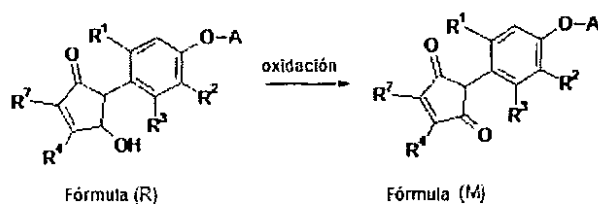


Las condiciones adecuadas para efectuar 3+2 cicloadiciones se describen, por ejemplo, por L. Deng y Y. Hu, Synth. Commun. (2007), 37, 157-163; E. Kantorowski et al., J. Org. Chem., (1998), 63, 5272-5274; y por V. Jäger y I. Müller, Tetrahedron (1985), 41 (17), 3519-3528.

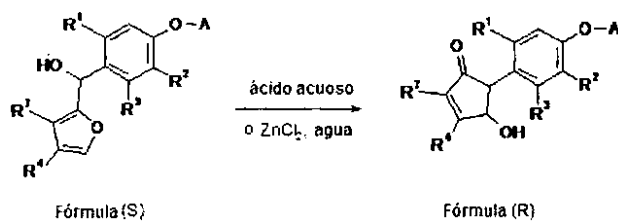
Un compuesto de la Fórmula (M), se puede preparar al oxidar un compuesto de la Fórmula (R) en un disolvente adecuado tal como tolueno, acetona, cloroformo, diclorometano o 1,4-dioxano. Es adecuado un amplio rango de oxidantes para efectuar esta transformación, que incluye oxidantes inorgánicos tal como trióxido de cromo, dicromato piridinio, dióxido de manganeso y alcóxidos de aluminio tal como isopropóxido de aluminio, así como también oxidantes orgánicos tal como 2,3-dicloro-5,6-diciano-p-benzoquinona y oxidantes de yodo hipervalentes tal como 1,1,1,-

59

tris(acetiloxi)-1,1-dihidro-1,2-benziodoxol-3-(1H)-ona
(periyodinano Dess-Martin), se describen procedimientos adecuados,
por ejemplo, por K. Saito y H. Yamachika, US4371711. y por G.
Piancatelli et al., Tetrahedron (1978), 34, 2775. Se prefiere el
5 uso de trióxido de cromo en una mezcla de ácido sulfúrico y
acetona (reactivo Jones).



10 Un compuesto de la Fórmula (R) se puede preparar a partir de un
compuesto de la Fórmula (S) mediante tratamiento con un
catalizador ácido adecuado en la presencia de agua y
opcionalmente en la presencia de un disolvente adecuado.

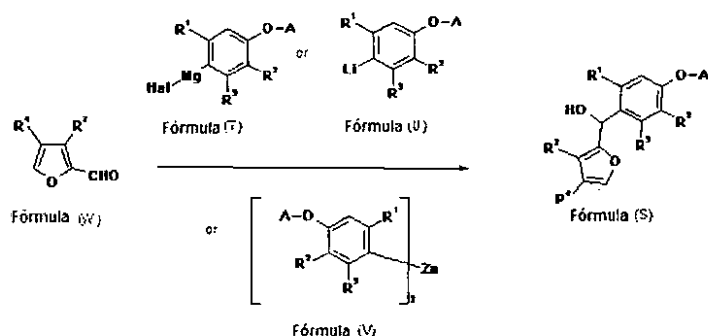


Por ejemplo, un compuesto de la Fórmula (S) se puede convertir a
un compuesto de la Fórmula (R) en la presencia de una solución

60

acuosa de un ácido tal como ácido fosfórico o ácido polifosfórico bajo las condiciones descritas, por ejemplo por K. Saito y H. Yamachika, US4371711. Alternativamente un compuesto de la Fórmula (R) se puede preparar a partir de un compuesto de la Fórmula (S) mediante redistribución en la presencia de un catalizador de ácido Lewis tal como cloruro de zinc de acuerdo con el procedimiento de G. Piancatelli et al., Tetrahedron, (1978), 34, 2775.

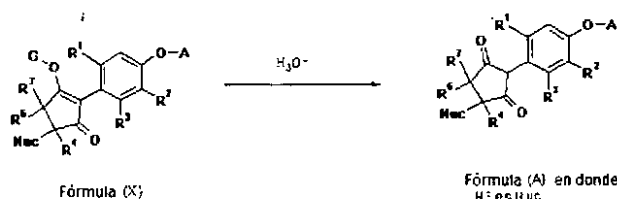
Un compuesto de la Fórmula (S) se puede preparar mediante la adición de un reactivo organometálico adecuado tal como un haluro arilmagnesio de la Fórmula (T) en donde Hal es un haluro tal como cloruro, bromuro o yoduro, o un reactivo arillitio de la Fórmula (U) o un reactivo diarilzinc de la Fórmula (V) para un furan-2-carboxaldehído de la Fórmula (W) de acuerdo con los procedimientos conocidos (ver, por ejemplo G. Panda et al., Tetrahedron Lett., (2005), 46, 3097).



Los reactivos organometálicos de la Fórmula (T), fórmula (U) y fórmula (V) se pueden hacer mediante métodos conocidos a partir de un compuesto de la Fórmula (G).

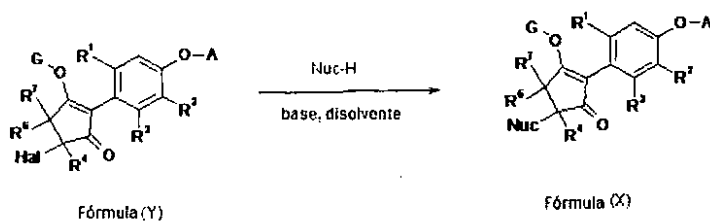
- 5 En un método adicional, un compuesto de la Fórmula (A), en donde R^5 es Nuc (y Nuc es como se definió previamente) se puede preparar mediante la hidrólisis de un compuesto de la Fórmula (X), que es un compuesto de la Fórmula I en donde G es alquilo C_1-C_4 , bajo condiciones ácidas.

10



- Un compuesto de la Fórmula (X) se puede preparar a partir de un compuesto de la Fórmula (Y), que es un compuesto de la Fórmula I en donde R^5 es Hal y Hal es cloro, bromo o yodo, mediante tratamiento con un nucleófilo, Nuc-H, opcionalmente en la presencia de una base adecuada y en un disolvente adecuado. Las condiciones adecuadas para efectuar reacciones de sustitución nucleófilas se describen, por ejemplo, por J. March, Advanced Organic Chemistry Tird Edition, ed J. Wiley y Sons, 1985.

62



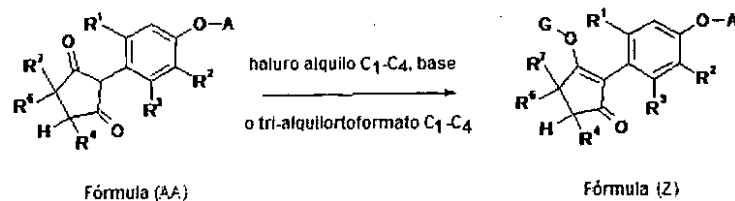
Un compuesto de la Fórmula (Y) se puede preparar a partir de un compuesto de la Fórmula (Z), que es un compuesto de la Fórmula I
 5 en donde R⁵ es H y G es alquilo C₁-C₄, mediante halogenación.



Por ejemplo, un compuesto de la Fórmula (Y) en donde Hal es cloro
 10 se puede preparar al hacer reaccionar un compuesto de la Fórmula (Z) con cloruro de cobre (II) y cloruro de litio de acuerdo con el procedimiento de E. Kosower *et al.*, J. Org. Chem., (1963), 28, 630. Alternativamente un compuesto de la Fórmula (Y) en donde Hal es bromo se puede preparar tratando un compuesto de la Fórmula
 15 (Z) con trifluorometanosulfonato dibutilborilo y N-bromosuccinimida, mediante métodos similares a aquellos descritos por P. Page *et al.*, Tetrahedron (1995), 51 (4), 1285-1294).

63

Un compuesto de la Fórmula (Z) se puede preparar mediante la reacción de un compuesto de la Fórmula (AA) con un alquilo C₁-C₄ haluro en la presencia de una base y un disolvente, o mediante la reacción con un tri-alquilortoformato C₁-C₄ bajo condiciones
 5 similares a aquellas descritas para la preparación de un compuesto de la Fórmula (K).

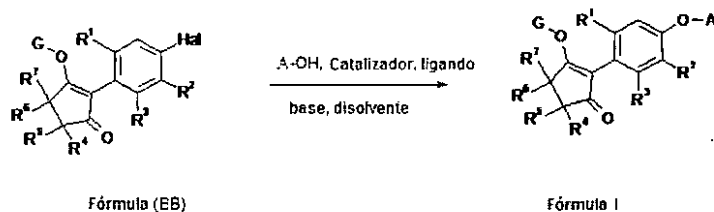


10 Un compuesto de la Fórmula (AA) es un compuesto de la Fórmula I, en donde R⁵ es hidrógeno, y se pueden hacer los métodos descrito previamente para la preparación de un compuesto de la Fórmula (A).

15 Alternativamente, un compuesto de la Fórmula (AA) en donde R⁶ es hidrógeno se puede preparar mediante la reducción de un compuesto de la Fórmula (M), por ejemplo mediante hidrogenación catalítica, mediante el uso de un metal adecuado (tal como zinc) en un disolvente adecuado (tal como ácido acético).



En un método adicional, un compuesto de la Fórmula I se puede preparar al acoplar cruzadamente un haluro arilo de la Fórmula (BB), en donde Hal representa bromo o yodo, con un fenol, A-OH, en la presencia de un catalizador adecuado, opcionalmente un aditivo o ligando adecuado, una base adecuada y un disolvente adecuado.



Las condiciones adecuadas para efectuar este acoplamiento cruzado se describen, 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-

65

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.

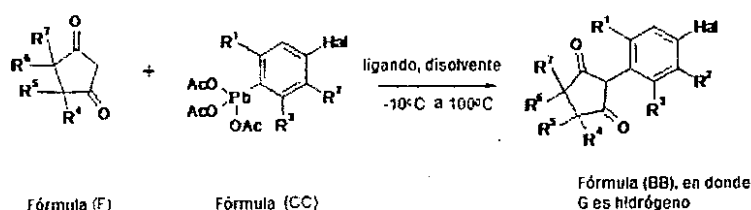
- 10 Los catalizadores adecuados incluyen catalizadores de paladio y cobre tal como acetato paladio (II), bis(dibencilidenoacetona)paladio(II), polvo de cobre, acetato de cobre (II), cloruro de cobre (I), bromuro de cobre (I), bromuro de cobre (II), yoduro de cobre (I), óxido de cobre (I), sulfato
- 15 de cobre (II), trifluorometanosulfonato de cobre (I) y trifluorometanosulfonato de cobre (II). Opcionalmente se utilizan los catalizadores en conjunto con los ligandos o aditivos apropiados, tal como *N*-metilglicina *N,N*-dimetilglicina, 1-butilimidazol, acetato de etilo, etilenglicol diacetato, 8-
- 20 hidroxiquinolina, L-prolina, ácido 1-naftoico, trifenilfosfina, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, salicilaldoxima, 2-(*N,N*-dimetilamino)-2'-di-*terc*-butilfosfinobifenilo, neocuproina, fenil monoéster de ácido pirrolidina-2-fosfónico, 2,2,6,6-tetrametilheptane-3,5-diona, bromuro 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 disolventes adecuados son acetonitrilo, *N,N*-dimetilformamida, 1,4-dioxane o tolueno, o los
 5 sistemas de disolvente mezclados tal como tolueno / tetrahidrofurano y 1,4-dioxano / agua.

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

10

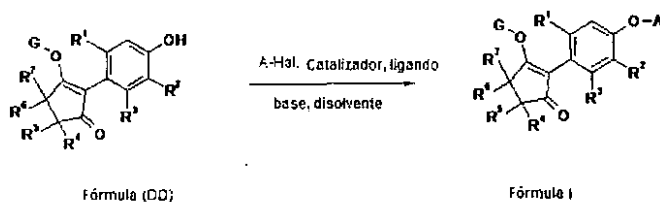
Un compuesto de la Fórmula (BB) se puede preparar mediante uno de los métodos descritos previamente para la síntesis de un compuesto de la Fórmula (A), utilizando los materiales de partida apropiados. Por ejemplo, un compuesto de la Fórmula (BB), en
 15 donde G es hidrógeno, se puede preparar a partir de un compuesto de la Fórmula (F) y un reactivo arilado de la Fórmula (CC) bajo las condiciones descritas previamente.



20

67

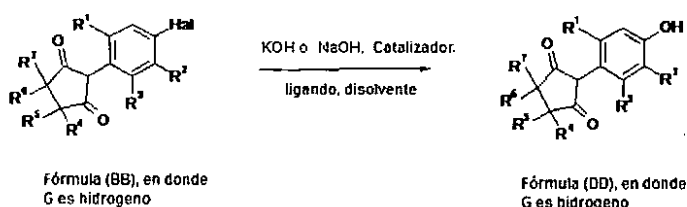
En un método adicional, un compuesto de la Fórmula I se puede preparar al hacer reaccionar un compuesto de la Fórmula (DD) con un haluro arilo- o heterarilo de la Fórmula A-Hal, en donde Hal representa flúor, cloro, bromo o yodo bajo condiciones apropiadas.



Cuando A-Hal es un bromuro arilo o yoduro arilo, la reacción se puede efectuar utilizando catalizadores de cobre o paladio bajo las condiciones descritas previamente para la preparación de un compuesto de la Fórmula (A) a partir de un compuesto de la Fórmula (BB). Alternativamente, cuando A-Hal es un haluro de arilo deficiente de electrón, adecuado (por ejemplo un fluoruro de arilo o cloruro de arilo lleva adicionalmente uno o más sustituyentes que retiran electrones tal como trifluoro-metilo, nitro o ciano), o un haluro de heteroarilo adecuado (por ejemplo una halopiridina, o halopirimidina, haloquinolina, haloquinazolina o haloquinoxalina) la reacción se puede efectuar en la presencia de una base adecuada tal como potasio carbonato o carbonato de cesio, sin la necesidad de un catalizador y un ligando.

Un compuesto de la Fórmula (DD), en donde G es hidrógeno, se puede preparar a partir de un compuesto de la Fórmula (BB), en donde G es hidrógeno.

5



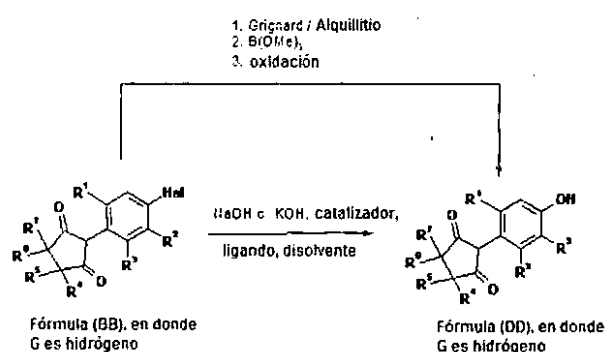
En un método, un compuesto de la Fórmula (BB), en donde G es hidrógeno, se deprotona con una base (tal como un reactivo Grignard o reactivo de alquil litio), y luego se trata con un reactivo alquil litio para efectuar el intercambio de metal-halógeno. Las especies organometálicas resultantes luego se pueden convertir en un compuesto de la Fórmula (DD) mediante tratamiento con un trialquilborato tal como trimetil borato seguido por oxidación (por ejemplo mediante peróxido de hidrógeno, *N*-metil morfolino *N*-óxido u oxono) como se describe, por ejemplo mediante G. Prakash et al., J. Org. Chem., (2001), 66 (2), 633-634; J-P Gottely y S Halazy, Synlett. (1995), 931-932; K. Webb y D. Levy, Tetrahedron Lett., (1995), 36 (29), 5117-5118.

En un método alternativo, un compuesto de la Fórmula (DD), en donde G es hidrógeno, se puede preparar a partir de un compuesto

69

de la Fórmula (BB), en donde G es hidrógeno, mediante tratamiento con una solución acuosa de un metal alcali hidróxido en la presencia de un catalizador adecuado y un ligando adecuado, de acuerdo con los procedimientos conocidos. Por ejemplo, un
5 compuesto de la Fórmula (DD), en donde G es hidrógeno, se puede preparar al tratar un compuesto de la Fórmula (BB), en donde G es hidrógeno, con hidróxido de potasio en la presencia de un catalizador de paladio (por ejemplo bis(dibencilideno-acetona)paladio (II)), y en la presencia de un ligando fosfina
10 adecuado tal como 2-(di-terc-butilfosfino)-2',4',6'-triisopropilbifenil y 2-(di-terc-butilfosfino)-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
15 la Fórmula (DD), en donde G es hidrógeno, se puede preparar al tratar un compuesto de la Fórmula (BB), en donde G es hidrógeno, mediante tratamiento con una solución acuosa de hidróxido de sodio en la presencia de un catalizador de cobre adecuado (por ejemplo yoduro de cobre (I)) y un ligando adecuado (tal como L-prolina), bajo las condiciones descritas, por ejemplo, por C.
20 Kormos y N. Leadbeater, Tetrahedron (2006), 62 (19), 4728-4732 .

70



En un método adicional, un compuesto de la Fórmula (DD) se puede preparar mediante la desprotección de un compuesto de la Fórmula (EE), en donde P es un grupo protector adecuado. Los grupos protectores adecuados para los fenoles, y las condiciones para la remoción del grupo protector se describen, por ejemplo, por T. Green y P. Wuts, Protective Groups in Organic Synthesis, 3^{ra} Edición, J. Wiley y Sons, (1999). Preferiblemente el grupo protector P es un grupo bencilo o es metilo.



Los compuestos de la Fórmula (EE) se pueden preparar mediante uno o más de los métodos similares a aquellos descritos anteriormente

71

para la preparación de los compuestos de la Fórmula I, utilizando los materiales de partida apropiados y los reactivos apropiados.

Los compuestos de la fórmula (M) y (DD), se han designado particularmente como intermedios en la síntesis de los compuestos de la Fórmula I.

Los compuestos de la Fórmula I de acuerdo con la invención se pueden utilizar como agentes de protección de cultivo en forma no modificada, como se obtiene en la síntesis, pero ellos se formulan de manera general en composiciones de protección para cultivos en una variedad de formas utilizando adyuvantes de formulación, tal como portadores, disolventes y sustancias activas de superficie. Las formulaciones pueden estar en varias formas físicas, por ejemplo en la forma de polvos, geles, polvos humectables, gránulos impregnados y recubiertos para distribución manual o mecánica en los sitios objetivo, gránulos que se pueden dispersar en agua, gránulos solubles en agua, gránulos emulsificables, comprimidos que se pueden dispersar 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 multifase tal como productos aceite/agua/aceite y agua/aceite/agua, dispersiones acuosas que fluyen en aceite,

72

dispersiones aceitosas, suspoemulsiones, suspensiones en cápsula, líquidos solubles, concentrados solubles en agua (disolvente orgánico miscible en agua o con agua como portador), películas poliméricas impregnadas o en otras formas conocidas, por ejemplo, de Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5ta Edición, 1999. El ingrediente activo se puede incorporar en microfibras o microbarras formadas de los polímeros o monómeros polimerizables y que tienen diámetro de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 50 micras y relación de aspecto de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 1000.

Dichas formulaciones también se pueden utilizar directamente o se diluyen antes de uso. Ellas luego se pueden aplicar a través de un equipo de rociado de aplicación aérea o por tierra adecuado u otro equipo de aplicación por tierra tal como sistemas de irrigación central giratorios o medios de irrigación de goteo/riego.

Se pueden preparar formulaciones diluidas, por ejemplo, con agua, fertilizantes líquidos, micro-nutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.

Las formulaciones se pueden preparar, por ejemplo, al mezclar el ingrediente activo con adyuvantes de formulación con el fin de

73

obtener composiciones en la forma de sólidos finamente divididos, gránulos, soluciones, dispersiones o emulsiones. Los ingredientes activos también se pueden contener en microcápsulas finas que consisten de un núcleo y una cubierta polimérica. Las
5 microcápsulas tienen usualmente un diámetro de 0.1 a 500 micras. Ellas contienen los ingredientes activos en una cantidad aproximadamente de 25 a 95 % en 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,
10 en la forma de partículas finas en dispersión sólida o líquida o como un sólido monolítico. Las membranas encapsulantes comprenden, por ejemplo, gomas naturales y sintéticas, celulosa, copolímeros de estireno-butadieno u otra membrana adecuada similar que forma el material, poliacrilonitrilo, poliacrilato,
15 poliéster, poliamidas, poliureas, poliuretano, resinas aminoplásticas o almidón químicamente modificado u otros polímeros que se conocen por la persona experta en la técnica en esta conexión.

20 Alternativamente es posible para las así llamadas "microcápsulas" finas ser formadas cuando el ingrediente activo está presente en la forma de partículas finamente divididas en una matriz sólida de una sustancia base, pero en este caso la microcápsula no se

74

encapsula con una difusión que limita la membrana como se bosqueja en el párrafo precedente.

Los ingredientes activos se pueden adsorber en un portador
5 poroso. Esto puede permitir que los ingredientes activos sean liberados en sus alrededores en cantidades controladas (por ejemplo liberación lenta).

Otras formas de formulaciones de liberación controlada son
10 gránulos o polvos en los que se dispersa el ingrediente activo o se disuelve en una matriz sólida que consiste de un polímero, una cera o una sustancia sólida adecuada de menor peso molecular. Los polímeros adecuados son polivinil acetatos, poliestirenos, poliolefinas, alcoholes polivinilo polivinil pirrolidonas,
15 polivinil pirrolidonas alquilatadas, copolímeros de polivinil pirrolidonas y anhídrido maleico y ésteres y ésteres medios de los mismos, ésteres de celulosa químicamente modificados como carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, ejemplos de ceras adecuadas son cera de polietileno, cera de
20 polietileno oxidizada, ceras de éster como ceras montan, ceras de origen natural como cera carnauba, cera candelilla, cera de abejas etc.

75

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

Los adyuvantes de formulación adecuados para la preparación de
5 las composiciones de acuerdo con la invención se conocen *per se*.

Como portadores líquidos se pueden utilizar: agua, disolventes aromáticos tal como tolueno, m-xileno, o-xileno, p-xileno y mezclas de los mismos, cumeno, mezclas de hidrocarburos
10 aromáticos con rangos de ebullición entre 140 y 320 °C conocidos bajo varias nombres comerciales como Solvesso®, Shellsol A®, Caromax®, Hidrosol®, portadores parafinicos y isoparafinicos tal como aceites de parafina, aceites minerales, disolventes de hidrocarburo desaromatizados con rangos de ebullición entre 50 y
15 320 °C conocidos por ejemplo bajo la marca Exxsol®, disolventes de hidrocarburo no desaromatizados con rangos de ebullición entre 100 y 320 °C conocidos bajo la marca Varsol®, disolventes isoparafinicos con rangos de ebullición entre 100 y 320 °C conocidos bajo las marcas como Isopar® o Shellsol T®,
20 hidrocarburos tal como ciclo-hexano, tetrahidronaftaleno (tetralin), decahidronaftaleno, alfa-pinena, d-limoneno, hexadecano, isooctano, disolventes de éster tal como acetato de etilo, n/i-butyl acetato, amil acetato, i-bornil acetato, 2-etilhexil acetato, ésteres alquilo C₆ - C₁₈ de ácido acético

76

conocidos bajo la marca Exxate®, etiléster de ácido láctico, propiléster de ácido láctico, butiléster de ácido láctico, bencil benzoato, bencil lactato, dibenzoato dipropilenoglicol, ésteres dialquilo de ácido succínico, maleico y fumárico y disolventes
5 polares como *N*-metil pirrolidona, *N*-etil pirrolidona, alquil C₃-C₁₈- pirrolidonas, gama-butirolactona, dimetilsulfóxido, *N,N*-dimetil-formamida, *N,N*-dimetil-acetamida, *N,N*-dimetil-lactamida, dimetilamidas de ácido graso C₄-C₁₈, dimetilamida de ácido benzoico, acetonitrilo, acetona, metiletil cetona, metil-isobutil
10 cetona, isoamil cetona, 2-heptanona, ciclohexanona, isoforona, metil isobutenil cetona (óxido mesitil), acetofenona, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, disolventes y diluyentes alcohólicos tal como metanol, etanol, propanol, *n*/iso-butanol, *n*/iso-pentanol, 2-etilo hexanol, *n*-
15 octanol, alcohol tetrahidrofurfurilo, 2-metil-2,4-pentanodiol, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, ciclohexanol, alcohol bencílico, etilenglicol, butil éter etilenglicol, metil éter etilenglicol, dietilenglicol, butil éter dietilenglicol, etil éter dietilenglicol, metil éter dietilenglicol, propilenglicol,
20 dipropilenglicol, metil éter dipropilenglicol y otros disolventes de éterglicol similares con base en etilenglicol, propilenglicol y materias primas de butilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol (PEG 400), polipropilenglicoles con masas moleculares de 400 - 4000, glicerol, glicerol acetato, glicerol

77

diacetato, glicerol triacetato, 1,4-dioxano, dietilenglicol
abietato, clorobenceno, clorotolueno, ésteres de ácidos grasos
tal como metil octanoato, isopropil miristato, metil laurato,
metil oleato, mezcla de metil ésteres de ácido graso C₈-C₁₀, metil
5 y etil ésteres de aceite de semilla de colza, metil y etil
ésteres de aceite de semilla de soya, aceites vegetales, ácidos
grasos tal como ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolenico,
ésteres de ácido fosfórico y fosfónico tal como trietil fosfato,
-tris-alquil fosfatos C₃-C₁₈, alquilaril fosfatos, bis-octil-octil
10 fosfonatos.

El agua es generalmente el portador de elección para la dilución
de los concentrados.

15 Los portadores sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido
de titanio, arcilla pirofilita, sílice (sílice ahumado o
precipitado y opcionalmente funcionalizado o tratado, por ejemplo
silanizado), arcilla atapulgita, tierra de diatomeas, piedra
caliza, carbonato de calcio, bentonita, montomorilonita de
20 calcio, cascarilla de semilla de algodón, alimentos con trigo,
harina de soya, piedra pómez, harina de madera, cáscara de nueces
triturada, lignina y materiales similares, como se describe, por
ejemplo, en el EPA CFR 180.1001. (c) & (d). También se pueden

utilizar fertilizantes granulados o en polvo como portadores sólidos.

Se puede utilizar ventajosamente un gran número de sustancias
5 activas de superficie en formulaciones sólidas o en formulaciones
líquidas, especialmente en aquellas formulaciones que se pueden
diluir con un portador antes de uso. Las sustancias activas de
superficie pueden ser aniónicas, catiónicas, anfotéricas, no
iónicas o poliméricas y ellas se pueden utilizar como agentes
10 emulsificantes, humectantes, dispersantes o de suspensión o para
otros propósitos. Las sustancias activas de superficie típicas
incluyen, por ejemplo, sales de alquil sulfatos, tal como lauril
sulfato dietanolamonio; lauril sulfato de sodio, sales de
alquilarilsulfonatos, tal como dodecil-bencenosulfonato de sodio
15 o calcio; productos de adición de óxido de alquilfenol-alquileo,
tal como etoxilatos nonilfenol; productos de adición de alcohol-
óxido de alquileo, tal como etoxilato de alcohol tridecilo;
jabones, tal como estearato de sodio; sales de
alquilnaftalenosulfonatos, tal como dibutilnaftalenosulfonato de
20 sodio; ésteres dialquilo de sales sulfosuccinato, tal como di(2-
etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres sorbitol, tal como
oleato sorbitol; aminas cuaternarias, tal como cloruro de lauril
trimetilamonio, ésteres polietilenglicol de ácidos grasos, tal
como estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloque de

óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres mono- y di-alquil fosfato; y también las sustancias adicionales descritas por ejemplo en "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981.

5

Los adyuvantes adicionales que se pueden utilizar usualmente en las formulaciones pesticidas incluyen inhibidores de cristalización, sustancias que modifican la viscosidad, agentes de suspensión, tintes, anti-oxidantes, agentes espumantes, 10 absorbedores de luz, auxiliares de mezcla, anti-espumantes, agentes complejantes, sustancias que modifican el pH o neutralizantes y amortiguadores, inhibidores de corrosión, fragancias, agentes humectantes, mejoradores de absorción, micronutrientes, plastificantes, aglutinantes, lubricantes, 15 dispersantes, agentes de pegajosidad, anti-congelantes, microbiocidas, agentes de compatibilidad y solubilizantes y también fertilizantes sólidos y líquidos.

Las formulaciones también pueden comprender sustancias activas 20 adicionales, por ejemplo herbicidas adicionales, protectores herbicidas, reguladores de crecimiento de la planta, fungicidas o insecticidas.

80

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden incluir adicionalmente un aditivo (denominado comúnmente como un adyuvante), que comprende un aceite mineral, un aceite de origen vegetal o animal, ésteres alquilo de tales aceites o mezclas de tales aceites y derivados de aceite. La cantidad de aditivo de aceite utilizado en la composición de acuerdo con la invención es generalmente de 0.01 a 10 %, con base en la mezcla de rociado. Por ejemplo, el aditivo de aceite se puede agregar al tanque de rociado en la concentración deseada después que se ha preparado la mezcla de rociado. Los aditivos de aceite preferidos comprenden aceites minerales o un aceite de origen vegetal, por ejemplo aceite de semilla de colza, aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsificable, tal como AMIGO® (Lovely Products Inc.), ésteres 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 carne. Un aditivo preferido contiene, por ejemplo, como componentes activos esencialmente 80 % en peso de ésteres alquilo de aceites de pescado y 15 % en peso de aceite de semilla de colza metilado, y también 5 % en peso de los emulsificantes acostumbrados y modificadores de pH. Especialmente los aditivos de aceite preferidos comprenden ésteres alquilo de ácidos grasos C_8-C_{22} , especialmente los derivados metilo de ácidos grasos $C_{12}-C_{18}$, por ejemplo son importantes los ésteres metilo de ácido láurico, ácido palmítico

y ácido oleico. Aquellos ésteres se conocen como metil laurato (CAS-111-82-0), metil palmitato (CAS-112-39-0) y metil oleato (CAS-112-62-9). Un derivado de metil éster de ácido graso preferido es AGNIQUE ME 18 RD-F® (Cognis). Aquellos y otros
5 derivados de aceite también se conocen de Compendium of Herbicide Adjuvants, 5ta Edición, Southern Illinois University, 2000.

La aplicación y acción de los aditivos de aceite se puede mejorar adicionalmente al combinarlos con las sustancias activas de
10 superficie, tal como tensoactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfotéricos. Ejemplos de tensoactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfotéricos adecuados se enumeran en las páginas 7 y 8 de la WO97/34485. Las sustancias activas de superficie preferidas son tensoactivos aniónicos del tipo
15 dodecil-bencilsulfonato, especialmente las sales de calcio de los mismos, y también los tensoactivos no iónicos del tipo de etoxilato de alcohol graso. Se da especial preferencia a alcoholes grasos etoxilados $C_{12}-C_{22}$ que tienen un grado de etoxilación de 5 a 40. Ejemplos de los tensoactivos
20 comercialmente disponibles son los tipos Genapol (Clariant). También se prefieren tensoactivos de silicona, especialmente heptametiltrisiloxanos modificados con polialquil-óxido, que están comercialmente disponibles por ejemplo como SILWET L-77®, y también tensoactivos perfluorinados. La concentración de las

sustancias activas de superficie en relación con el aditivo total es generalmente de 1 a 50 % en peso. Ejemplos de aditivos de aceite que consisten de mezclas de aceites o aceites minerales o derivados de las mismas con los tensoactivos son TURBOCHARGE®,
5 ADIGOR® (ambos (Syngenta Crop Protection AG), ACTIPRON® (BP Oil UK Limited), AGRI-DEX® (Helena Chemical Company).

También se pueden utilizar sustancias activas de superficie en las formulaciones solas, es decir sin aditivos de aceite.

10

Adicionalmente, la adición de un disolvente orgánico a la mezcla de aditivo/tensoactivo de aceite puede contribuir a un mejoramiento adicional de la acción. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, disolventes SOLVESSO® y AROMATIC® (Exxon
15 Corporation). La concentración de tales disolventes puede ser de 10 a 80 % en peso del peso total. Tales aditivos de aceite, que pueden estar en mezcla con los disolventes, se describen, por ejemplo, en la US 4 834 908. Un aditivo de aceite comercialmente disponible descrito aquí se conoce mediante el nombre MERGE®
20 (BASF). Los aditivos de aceite adicionales que se prefieren de acuerdo con la invención son SCORE® y ADIGOR® (ambos Syngenta Crop Protection AG).

En adición a los aditivos de aceite enumerados anteriormente, con el fin de mejorar la actividad de las composiciones de acuerdo con la invención es posible para las formulaciones de alquilpirrolidonas, (por ejemplo AGRIMAX® de ISP) ser agregadas a la mezcla de rociado. También se pueden utilizar formulaciones de redes sintéticas, tal como, por ejemplo, poliacrilamida, compuestos polivinilo o poli-l-p-menteno (por ejemplo BOND®, COURIER® o EMERALD®).

- 10 Se pueden emplear tales aceites de adyuvante como se describe en los párrafos precedentes como el líquido portador en el que se disuelve un compuesto activo, se emulsifica o se dispersa según sea apropiado para la forma física del compuesto activo.
- 15 Las formulaciones pesticidas contienen generalmente de 0.1 a 99 % en peso, especialmente de 0.1 a 95 % en peso, de un compuesto de la Fórmula I y de 1 a 99.9 % en peso de un adyuvante de formulación, que incluye preferiblemente de 0 a 25 % en peso de una sustancia activa de superficie. Mientras que los productos comerciales preferiblemente se formularán como concentrados, el usuario final empleará normalmente formulaciones diluidas.

El índice de aplicación de los compuestos de la Fórmula I puede variar dentro de límites amplios y depende de la naturaleza del

84

suelo, el método de aplicación (pre- o post-emergencia; tratamiento de semillas; aplicación al surco de la semilla; sin aplicación a la labranza etc.), la planta de cultivo, la maleza o el pasto que se va a controlar, las condiciones climáticas
 5 prevalentes, y otros factores gobernados por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo objetivo. Los compuestos de la Fórmula I de acuerdo con la invención se aplican de manera general en un índice de 1- 2000 g/ha, preferiblemente 1- 1000 g / ha y más preferiblemente a 1- 500 g / ha.

10

Las formulaciones preferidas tienen especialmente las siguientes composiciones representativas:

(% = porcentaje en peso):

15

Concentrados emulsificables:

ingrediente activo: 1 a 95 %, preferiblemente 60 a 90 %

agentes activos de superficie: 1 a 30 %,

preferiblemente 5 a 20 %

20 disolventes como portador líquido:

Polvos:

ingrediente activo: 0.1 a 10 %, preferiblemente 0.1 a 5 %

portadores sólidos: 99.9 a 90 %, preferiblemente 99.9 a 99 %

85

Concentrados de suspensión:

ingrediente activo: 5 a 75 %, preferiblemente 10 a 50 %

agua: 94 a 24 %, preferiblemente 88 a 30 %

5 agentes activos de superficie: 1 a 40 %, preferiblemente 2 a 30 %

Polvos humectables:

ingrediente activo: 0.5 a 90 %, preferiblemente 1 a 80 %

10 agentes activos de superficie: 0.5 a 20 %, preferiblemente 1 a 15 %

portadores sólidos: 5 a 95 %, preferiblemente 15 a 90 %

Gránulos:

15 ingrediente activo: 0.1 a 30 %, preferiblemente 0.1 a 15 %

portadores sólidos: 99.5 a 70 %, preferiblemente 97 a 85 %

Gránulos que se pueden dispersar en agua:

ingrediente activo: 1 a 90 %, preferiblemente 10 a 80 %

20 agentes activos de superficie: 0.5 a 80 %, preferiblemente 5 a 30 %

portadores sólidos: 90 a 10 %, preferiblemente 70 a 30 %

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

<u>F1. Concentrados emulsificables</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	5 %	10 %	25 %	50 %
dodecilbenceno de calcio-				
sulfonato	6 %	8 %	6 %	8 %
éter poliglicol de				
aceite de ricino	4 %	-	4 %	4 %
(36 mol de óxido de etileno)				
Poliglicol éter de octilfenol	-	4 %	-	2 %
(7-8 mol de óxido de etileno)				
NMP	-	10 %		20 %
Hidrocarburo arom.	85 %	68 %	65 %	16 %
mezcla C ₉ -C ₁₂				

5

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

<u>F2. Soluciones</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	5 %	10 %	50 %	90 %
1-metoxi-3-(3-metoxi-				
propoxi)-propano	40 %	50 %	-	

87

polietilenglicol MW 400	20 %	10 %	-	-
NMP	50 %	10 %		
Hidrocarburo arom.	35 %	30 %	-	-
mezcla C ₉ -C ₁₂				

Las soluciones son adecuadas para aplicación no diluida o después de dilución con agua.

<u>F3. Polvos humectables</u>	a)	b)	c)	d)
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 %
poliglicoléter				
octilfenol	-	1 %	2 %	-
(7-8 mol de óxido de etileno)				
Ácido silícico				
altamente disperso	1 %	3 %	5 %	10 %
caolín	88 %	62 %	35 %	-

5

El ingrediente activo se mezcla vigorosamente con los adyuvantes y la mezcla se muele vigorosamente en un molino adecuado,

88

produciendo polvos humectables que se pueden diluir con agua para dar suspensiones de cualquier concentración deseada.

<u>F4. Gránulos recubiertos</u>	a)	b)	c)
ingrediente activo	0.1 %	5 %	15 %
sílice altamente disperso	0.9 %	2 %	2 %
portador inorg.	99.0 %	93 %	83 %

(diámetro 0.1 - 1 mm)

Por ejemplo CaCO_3 o SiO_2

- 5 El ingrediente activo se disuelve en cloruro de metileno, la solución se dispersa en el portador y el disolvente se evapora posteriormente *in vacuo*.

<u>F5. Gránulos recubiertos</u>	a)	b)	c)
ingrediente activo	0.1 %	5 %	15 %
polietilenglicol MW 200	1.0 %	2 %	3 %
sílice altamente disperso	0.9 %	1 %	2 %
portador inorg.	98.0 %	92 %	80 %

(diámetro 0.1 - 1 mm)

por ejemplo CaCO_3 o SiO_2

89

El ingrediente activo finamente molido se aplica uniformemente, en un mezclador, al portador humectado con polietilenglicol. Se obtienen gránulos recubiertos sin polvo de esta forma.

<u>F6. Gránulos estrudidos</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	0.1 %	3 %	5 %	15 %
lignosulfonato de sodio	1.5 %	2 %	3 %	4 %
carboximetilcelulosa	1.4 %	2 %	2 %	2 %
caolín	97.0 %	93 %	90 %	79 %

5

El ingrediente activo se mezcla y se muele con los adyuvantes y la mezcla se humecta con agua. La mezcla resultante se extruye y luego se seca en una corriente aire.

<u>F7. Gránulos dispersibles</u>	a)	b)	c)	d)
<u>en agua</u>				
ingrediente activo	5 %	10 %	40 %	90 %
lignosulfonato de sodio	20 %	20 %	15 %	7 %
dibutil naftaleno	5 %	5 %	4 %	2 %
sulfonato				
goma arábica	2 %	1 %	1 %	1 %
tierra diatomácea	20 %	30 %	5 %	
Sulfato de sodio			4 %	5 %
caolín	48 %	30 %	30 %	

90

El ingrediente activo se mezcla y se muele con los adyuvantes y la mezcla se humecta con agua. La mezcla resultante se extruye y luego se seca en una corriente de aire.

5

<u>F7. Polvos</u>	a)	b)	c)
ingrediente activo	0.1 %	1 %	5 %
talco	39.9 %	49 %	35 %
caolín	60.0 %	50 %	60 %

Los polvos listos para uso se obtienen al mezclar el ingrediente activo con los portadores y moler la mezcla en un molino adecuado.

10

<u>F8. Concentrados de suspensión</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	3 %	10 %	25 %	50 %
propilenglicol	5 %	5 %	5 %	5 %
nonilfenol poliglicoléter	-	2 %	-	
(15 mol de óxido de etileno)				
Lignosulfonato de sodio	3 %	3 %	7 %	6 %
heteropolisacárido (Xantano)	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
1,2-Benzisotiazolin-3-on	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 %

91

El ingrediente activo finamente mezclado con los adyuvantes, produce un concentrado de suspensión del que las suspensiones de cualquiera concentración deseada se pueden preparar mediante
5 dilución con agua.

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

El término "cultivos" se entiende que también incluye cultivos que se han presentado tolerantes a los herbicidas o clases de
15 herbicidas (por ejemplo inhibidores ALS, GS, EPSPS, PPO y HPPD) como un resultado de métodos convencionales de siembra o ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha presentado tolerante por ejemplo a las imidazolinonas, tal como imazamox, mediante métodos convencionales de siembra es colza de
20 verano Clearfield® (Canola). Ejemplos de cultivos que se han presentado tolerantes a los herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen por ejemplo glifosato- y variedades de maíz resistentes a glufosinato comercialmente disponibles bajo los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®. Las malazas

a ser controladas son malezas monocotiledóneas y dicotiledóneas, tal como, por ejemplo, *Stellaria*, *Nasturtium*, *Agrostis*, *Digitaria*, *Avena*, *Setaria*, *Sinapis*, *Lolium*, *Solanum*, *Echinocloa*, *Scirpus*, *Monochoria*, *Sagittaria*, *Bromus*, *Alopecurus*, *Sorghum*,
 5 *Rottboellia*, *Cyperus*, *Abutilon*, *Sida*, *Xanthio*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Ipomoea*, *Chrysanthemum*, *Galio*, *Viola* y *Veronica*. EL control de las malezas monocotiledóneas, en particular *Agrostis*, *Avena*, *Setaria*, *Lolium*, *Echinocloa*, *Bromus*, *Alopecurus* y *Sorghum* es muy extenso.

10

También se entiende que los cultivos son aquellos que se han presentado resistentes a insectos perjudiciales mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo maíz Bt (resistentes al gusano de arroz Europeo), algodón Bt (resistentes al picudo
 15 algodonero) y también papas Bt (resistentes a escarabajo Colorado). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt-176 de NK® (Semillas Syngenta). La toxina Bt es una proteína que se forma de manera natural por la bacteria del suelo *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas y plantas transgénicas capaces
 20 de sintetizar tales toxinas se describen en la 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 una resistencia insecticida y que expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Producción Gard® (maíz),

NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (papas), NatureGard® y Protexcta®. Las plantas de cultivo y su material de semilla pueden ser resistentes a los herbicidas y al mismo tiempo también alimentan al insecto (eventos transgénicos "apilados").

5 La semilla puede, por ejemplo, tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 insecticidamente activa y al mismo tiempo ser tolerante al glifosato. El término "cultivos" se entiende que también incluye los cultivos obtenidos como un resultado de métodos convencionales de siembra o ingeniería genética que
10 contiene los llamados rasgos de salida (por ejemplo sabor mejorado, estabilidad de almacenamiento, contenido nutricional).

Las áreas bajo el cultivo se entiende que incluyen ly en donde las plantas de cultivo se hacen crecer así como también ly
15 destinado para el cultivo de aquellas plantas de cultivo.

Los compuestos de la Fórmula I de acuerdo con la invención también se pueden utilizar en combinación con herbicidas adicionales. Preferiblemente, en estas mezclas, el compuesto de
20 la fórmula I es uno de aquellos compuestos enumerados en las Tablas 1 a 52 adelante. Las siguientes mezclas del compuesto de la Fórmula I son especialmente importantes:

qu

- compuesto de la Fórmula I + acetoclor, compuesto de la Fórmula I + acifluorfen, compuesto de la Fórmula I + acifluorfen-sodio, compuesto de la Fórmula I + aclonifen, compuesto de la Fórmula I + acrolein, compuesto de la Fórmula I + alaclor, compuesto de la
5. Fórmula I + alloxidim, compuesto de la Fórmula I + alcohol alilo, compuesto de la Fórmula I + ametrin, compuesto de la Fórmula I + amicarbazona, compuesto de la Fórmula I + amidosulfurón, compuesto de la Fórmula I + aminopirialid, compuesto de la Fórmula I + amitrol, compuesto de la Fórmula I + sulfamato de amonio,
- 10 compuesto de la Fórmula I + anilofos, compuesto de la Fórmula I + asulam, compuesto de la Fórmula I + atraton, compuesto de la Fórmula I + atrazina, compuesto de la Fórmula I + azimsulfurón, compuesto de la Fórmula I + BCPC, compuesto de la Fórmula I + beflubutamid, compuesto de la Fórmula I + benazolin, compuesto de
- 15 la Fórmula I + benfluralin, compuesto de la Fórmula I + benfuresato, compuesto de la Fórmula I + bensulfurón, compuesto de la Fórmula I + bensulfurón-metilo, compuesto de la Fórmula I + bensulida, compuesto de la Fórmula I + bentazona, compuesto de la Fórmula I + benzfendizona, compuesto de la Fórmula I +
- 20 benzobiciclon, compuesto de la Fórmula I + benzofenap, compuesto de la Fórmula I + bifenox, compuesto de la Fórmula I + bilanafos, compuesto de la Fórmula I + bispiribac, compuesto de la Fórmula I + bispiribac-sodio, compuesto de la Fórmula I + borax, compuesto de la Fórmula I + bromacil, compuesto de la Fórmula I +

as

bromobutida, compuesto de la Fórmula I + bromoxinil, compuesto de la Fórmula I + butaclor, compuesto de la Fórmula I + butafenacil, compuesto de la Fórmula I + butamifos, compuesto de la Fórmula I + butralin, compuesto de la Fórmula I + butroxidim, compuesto de la Fórmula I + butilato, compuesto de la Fórmula I + ácido cacodílico, compuesto de la Fórmula I + clorato de calcio, compuesto de la Fórmula I + cafenstrol, compuesto de la Fórmula I + carbetamida, compuesto de la Fórmula I + carfentrazona, compuesto de la Fórmula I + carfentrazona-etilo, compuesto de la Fórmula I + CDEA, compuesto de la Fórmula I + CEPC, compuesto de la Fórmula I + clorflurenol, compuesto de la Fórmula I + clorflurenol-metilo, compuesto de la Fórmula I + cloridazon, compuesto de la Fórmula I + clorimuron, compuesto de la Fórmula I + clorimuron-etilo, compuesto de la Fórmula I + ácido cloroacético, compuesto de la Fórmula I + clorotoluron, compuesto de la Fórmula I + clorprofam, compuesto de la Fórmula I + clorsulfurón, compuesto de la Fórmula I + clortal, compuesto de la Fórmula I + clortal-dimetilo, compuesto de la Fórmula I + cinidon-etilo, compuesto de la Fórmula I + cinmetilin, compuesto de la Fórmula I + cinosulfurón, compuesto de la Fórmula I + cisanilida, compuesto de la Fórmula I + cletodim, compuesto de la Fórmula I + clodinafop, compuesto de la Fórmula I + clodinafop-propargilo, compuesto de la Fórmula I + clomazona, compuesto de la Fórmula I + clomeprop, compuesto de la Fórmula I + clopiralid,

compuesto de la Fórmula I + cloransulam, compuesto de la Fórmula I + cloransulam-metilo, compuesto de la Fórmula I + CMA, compuesto de la Fórmula I + 4-CPB, compuesto de la Fórmula I + CPMF, compuesto de la Fórmula I + 4-CPP, compuesto de la Fórmula I + CPPC, compuesto de la Fórmula I + cresol, compuesto de la Fórmula I + cumiluron, compuesto de la Fórmula I + cianamida, compuesto de la Fórmula I + cianazina, compuesto de la Fórmula I + cicloato, compuesto de la Fórmula I + ciclosulfamurón, compuesto de la Fórmula I + cicloxidim, compuesto de la Fórmula I + cihalofop, compuesto de la Fórmula I + cihalofop-butilo, compuesto de la Fórmula I + 2,4-D, compuesto de la Fórmula I + 3,4-DA, compuesto de la Fórmula I + daimurón, compuesto de la Fórmula I + dalapon, compuesto de la Fórmula I + dazomet, compuesto de la Fórmula I + 2,4-DB, compuesto de la Fórmula I + 3,4-DB, compuesto de la Fórmula I + 2,4-DEB, compuesto de la Fórmula I + desmedifam, compuesto de la Fórmula I + dicamba, compuesto de la Fórmula I + diclobenil, compuesto de la Fórmula I + orto-diclorobenceno, compuesto de la Fórmula I + para-diclorobenceno, compuesto de la Fórmula I + diclorprop, compuesto de la Fórmula I + diclorprop-P, compuesto de la Fórmula I + diclofop, compuesto de la Fórmula I + diclofop-metilo, compuesto de la Fórmula I + diclosulam, compuesto de la Fórmula I + difenzocuat, compuesto de la Fórmula I + difenzocuat metilsulfato, compuesto de la Fórmula I + diflufenican, compuesto

de la Fórmula I + diflufenzopir, compuesto de la Fórmula I + dimefuron, compuesto de la Fórmula I + dimepiperato, compuesto de la Fórmula I + dimetaclor, compuesto de la Fórmula I + dimetametrin, compuesto de la Fórmula I + dimetenamid, compuesto de la Fórmula I + dimetenamid-P, compuesto de la Fórmula I + dimetipin, compuesto de la Fórmula I + ácido dimetilarsínico, compuesto de la Fórmula I + dinitramina, compuesto de la Fórmula I + dinoterb, compuesto de la Fórmula I + difenamid, compuesto de la Fórmula I + dicuat, compuesto de la Fórmula I + dicuat dibromuro, compuesto de la Fórmula I + ditiopir, compuesto de la Fórmula I + diuron, compuesto de la Fórmula I + DNOC, compuesto de la Fórmula I + 3,4-DP, compuesto de la Fórmula I + DSMA, compuesto de la Fórmula I + EBEP, compuesto de la Fórmula I + endotal, compuesto de la Fórmula I + EPTC, compuesto de la Fórmula I + esprocarb, compuesto de la Fórmula I + etalfluralin, compuesto de la Fórmula I + etametsulfurón, compuesto de la Fórmula I + etametsulfurón-metilo, compuesto de la Fórmula I + etofumesato, compuesto de la Fórmula I + etoxifen, compuesto de la Fórmula I + etoxisulfurón, compuesto de la Fórmula I + etobenzanid, compuesto de la Fórmula I + fenoxaprop-P, compuesto de la Fórmula I + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de la Fórmula I + fenoxasulfona (CAS RN 639826-16-7), compuesto de la Fórmula I + fentrazamida, compuesto de la Fórmula I + sulfato ferroso, compuesto de la Fórmula I + flamprop-M, compuesto de la Fórmula I

+ flazasulfurón, compuesto de la Fórmula I + florasulam, compuesto de la Fórmula I + fluazifop, compuesto de la Fórmula I + fluazifop-butilo, compuesto de la Fórmula I + fluazifop-P, compuesto de la Fórmula I + fluazifop-P-butilo, compuesto de la
5 Fórmula I + flucarbazona, compuesto de la Fórmula I + flucarbazona-sodio, compuesto de la Fórmula I + flucetosulfurón, compuesto de la Fórmula I + flucloralin, compuesto de la Fórmula I + flufenacet, compuesto de la Fórmula I + flufenpir, compuesto de la Fórmula I + flufenpir-etilo, compuesto de la Fórmula I +
10 flumetsulam, compuesto de la Fórmula I + flumiclorac, compuesto de la Fórmula I + flumiclorac-pentilo, compuesto de la Fórmula I + flumioxazin, compuesto de la Fórmula I + fluometuron, compuesto de la Fórmula I + fluoroglicofen, compuesto de la Fórmula I + fluoroglicofen-etilo, compuesto de la Fórmula I + flupropanato,
15 compuesto de la Fórmula I + flupirsulfurón, compuesto de la Fórmula I + flupirsulfurón-metil-sodio, compuesto de la Fórmula I + flurenol, compuesto de la Fórmula I + fluridona, compuesto de la Fórmula I + flurocloridona, compuesto de la Fórmula I + fluroxipir, compuesto de la Fórmula I + flurtamona, compuesto de
20 la Fórmula I + flutiacet, compuesto de la Fórmula I + flutiacet-metilo, compuesto de la Fórmula I + fomesafen, compuesto de la Fórmula I + foramsulfurón, compuesto de la Fórmula I + fosamina, compuesto de la Fórmula I + glufosinato, compuesto de la Fórmula I + glufosinato-amonio, compuesto de la Fórmula I + glifosato,

compuesto de la Fórmula I + halosulfurón, compuesto de la Fórmula I + halosulfurón-metilo, compuesto de la Fórmula I + haloxifop, compuesto de la Fórmula I + haloxifop-P, compuesto de la Fórmula I + HC-252, compuesto de la Fórmula I + hexazinona, compuesto de la Fórmula I + imazametabenz, compuesto de la Fórmula I + imazametabenz-metilo, compuesto de la Fórmula I + imazamox, compuesto de la Fórmula I + imazapic, compuesto de la Fórmula I + imazapir, compuesto de la Fórmula I + imazaquin, compuesto de la Fórmula I + imazetapir, compuesto de la Fórmula I + imazosulfurón, compuesto de la Fórmula I + indanofan, compuesto de la Fórmula I + yodometano, compuesto de la Fórmula I + yodosulfurón, compuesto de la Fórmula I + yodosulfurón-metilsodio, compuesto de la Fórmula I + ioxinil, compuesto de la Fórmula I + ipfencarbazona (CAS RN 212201-70-2), compuesto de la Fórmula I + isoproturón, compuesto de la Fórmula I + isouron, compuesto de la Fórmula I + isoxaben, compuesto de la Fórmula I + isoxaclortol, compuesto de la Fórmula I + isoxaflutol, compuesto de la Fórmula I + karbutilato, compuesto de la Fórmula I + lactofen, compuesto de la Fórmula I + lenacil, compuesto de la Fórmula I + linurón, compuesto de la Fórmula I + MAA, compuesto de la Fórmula I + MAMA, compuesto de la Fórmula I + MCPA, compuesto de la Fórmula I + MCPA-tioetilo, compuesto de la Fórmula I + MCPB, compuesto de la Fórmula I + mecoprop, compuesto de la Fórmula I + mecoprop-P, compuesto de la Fórmula I +

mefenacet, compuesto de la Fórmula I + mefluidida, compuesto de la Fórmula I + mesosulfurón, compuesto de la Fórmula I + mesosulfurón-metilo, compuesto de la Fórmula I + mesotriona, compuesto de la Fórmula I + metam, compuesto de la Fórmula I + metamifop, compuesto de la Fórmula I + metamitron, compuesto de la Fórmula I + metazaclor, compuesto de la Fórmula I + metazosulfurón (NC-620, CAS RN 868680-84-6), compuesto de la Fórmula I + metabenzthiazuron, compuesto de la Fórmula I + ácido metilarsónico, compuesto de la Fórmula I + metildimron, compuesto de la Fórmula I + metilo isotiocianato, compuesto de la Fórmula I + metobenzuron, compuesto de la Fórmula I + metolaclor, compuesto de la Fórmula I + S-metolaclor, compuesto de la Fórmula I + metosulam, compuesto de la Fórmula I + metoxuron, compuesto de la Fórmula I + metribuzin, compuesto de la Fórmula I + metsulfurón, compuesto de la Fórmula I + metsulfurón-metilo, compuesto de la Fórmula I + MK-616, compuesto de la Fórmula I + molinato, compuesto de la Fórmula I + monolinurón, compuesto de la Fórmula I + MSMA, compuesto de la Fórmula I + naproanilida, compuesto de la Fórmula I + napropamida, compuesto de la Fórmula I + naptalam, compuesto de la Fórmula I + neburon, compuesto de la Fórmula I + nicosulfurón, compuesto de la Fórmula I + ácido nonanoico, compuesto de la Fórmula I + norflurazón, compuesto de la Fórmula I + ácido oleico (ácidos grasos), compuesto de la Fórmula I + orbencarb, compuesto de la Fórmula I + ortosulfamurón, compuesto

de la Fórmula I + orizalin, compuesto de la Fórmula I +
oxadiargilo, compuesto de la Fórmula I + oxadiazon, compuesto de
la Fórmula I + oxasulfurón, compuesto de la Fórmula I +
oxaziclomefona, compuesto de la Fórmula I + oxifluorfen,
5 compuesto de la Fórmula I + paracuat, compuesto de la Fórmula I +
dicloruro paracuat, compuesto de la Fórmula I + pebulato,
compuesto de la Fórmula I + pendimetalin, compuesto de la Fórmula
I + penoxsulam, compuesto de la Fórmula I + pentaclorofenol,
compuesto de la Fórmula I + pentanoclor, compuesto de la Fórmula
10 I + pentoxazona, compuesto de la Fórmula I + petoxamid, compuesto
de la Fórmula I + aceites de petróleo, compuesto de la Fórmula I
+ fenmedifam, compuesto de la Fórmula I + fenmedifam-etilo,
compuesto de la Fórmula I + picloram, compuesto de la Fórmula I +
picolinafen, compuesto de la Fórmula I + pinoxaden, compuesto de
15 la Fórmula I + piperofos, compuesto de la Fórmula I + arsenita de
potasio, compuesto de la Fórmula I + azida de potasio, compuesto
de la Fórmula I + pretilaclor, compuesto de la Fórmula I +
primisulfurón, compuesto de la Fórmula I + primisulfurón-metilo,
compuesto de la Fórmula I + prodiamina, compuesto de la Fórmula I
20 + profluazol, compuesto de la Fórmula I + profoxidim, compuesto
de la Fórmula I + prometon, compuesto de la Fórmula I +
prometrin, compuesto de la Fórmula I + propaclor, compuesto de la
Fórmula I + propanil, compuesto de la Fórmula I + propaquizafop,
compuesto de la Fórmula I + propazina, compuesto de la Fórmula I

+ profam, compuesto de la Fórmula I + propisoclor, compuesto de la Fórmula I + propoxicarbazona, compuesto de la Fórmula I + propoxicarbazona-sodio, compuesto de la Fórmula I + propirisulfurón (TH-547, CAS RN 570415-88-2), compuesto de la
5 Fórmula I + propizamida, compuesto de la Fórmula I + prosulfocarb, compuesto de la Fórmula I + prosulfurón, compuesto de la Fórmula I + piraclonil, compuesto de la Fórmula I + piraflufen, compuesto de la Fórmula I + piraflufen-etilo, compuesto de la Fórmula I + pirazolinato, compuesto de la Fórmula
10 I + pirazosulfurón, compuesto de la Fórmula I + pirazosulfurón-etilo, compuesto de la Fórmula I + pirazoxifen, compuesto de la Fórmula I + piribenzoxim, compuesto de la Fórmula I + piributicarb, compuesto de la Fórmula I + piridafol, compuesto de la Fórmula I + piridato, compuesto de la Fórmula I + piriftalid,
15 compuesto de la Fórmula I + piriminobac, compuesto de la Fórmula I + piriminobac-metilo, compuesto de la Fórmula I + pirimisulfan, compuesto de la Fórmula I + piritiobac, compuesto de la Fórmula I + piritiobac-sodio, compuesto de la Fórmula I + quinclorac, compuesto de la Fórmula I + quinmerac, compuesto de la Fórmula I
20 + quinoclamina, compuesto de la Fórmula I + quizalofop, compuesto de la Fórmula I + quizalofop-P, compuesto de la Fórmula I + rimsulfurón, compuesto de la Fórmula I + setoxidim, compuesto de la Fórmula I + siduron, compuesto de la Fórmula I + simazina, compuesto de la Fórmula I + simetrin, compuesto de la Fórmula I +

SMA, compuesto de la Fórmula I + arsenita de sodio, compuesto de la Fórmula I + azida de sodio, compuesto de la Fórmula I + clorato de sodio, compuesto de la Fórmula I + sulcotriona, compuesto de la Fórmula I + sulfentrazóna, compuesto de la
5 Fórmula I + sulfometurón, compuesto de la Fórmula I + sulfometurón-metilo, compuesto de la Fórmula I + sulfosato, compuesto de la Fórmula I + sulfosulfurón, compuesto de la Fórmula I + ácido sulfúrico, compuesto de la Fórmula I + aceites de alquitrán, compuesto de la Fórmula I + 2,3,6-TBA, compuesto de
10 la Fórmula I + TCA, compuesto de la Fórmula I + TCA-sodio, compuesto de la Fórmula I + tebutiuron, compuesto de la Fórmula I + tepraloxidim, compuesto de la Fórmula I + terbacil, compuesto de la Fórmula I + terbumeton, compuesto de la Fórmula I + terbutilazina, compuesto de la Fórmula I + terbutrin, compuesto
15 de la Fórmula I + tenilclor, compuesto de la Fórmula I + tiazopir, compuesto de la Fórmula I + tifensulfurón, compuesto de la Fórmula I + tifensulfurón-metilo, compuesto de la Fórmula I + tiobencarb, compuesto de la Fórmula I + tiocarbazil, compuesto de la Fórmula I + topramezona, compuesto de la Fórmula I +
20 tralcoxidim, compuesto de la Fórmula I + tri-alato, compuesto de la Fórmula I + triasulfurón, compuesto de la Fórmula I + triaziflam, compuesto de la Fórmula I + tribenurón, compuesto de la Fórmula I + tribenurón-metilo, compuesto de la Fórmula I + tricamba, compuesto de la Fórmula I + triclopir, compuesto de la

104

Fórmula I + trietazina, compuesto de la Fórmula I + trifloxisulfurón, compuesto de la Fórmula I + trifloxisulfurón-sodio, compuesto de la Fórmula I + trifluralin, compuesto de la Fórmula I + triflusulfurón, compuesto de la Fórmula I + triflusulfurón-metilo, compuesto de la Fórmula I + trihidroxitriazina, compuesto de la Fórmula I + tritosulfurón, compuesto de la Fórmula I + etil éster de 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 la 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 la Fórmula I + BAY747 (CAS RN 335104-84-2), compuesto de la Fórmula I + topamezona (CAS RN 210631-68-8), compuesto de la 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 la Fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-(3-metoxipropil)-6-(difluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona.

20

Los patrones de mezcla del compuesto de la Fórmula I también pueden estar en la forma de ésteres o sales, como se menciona por ejemplo en The Pesticide Manual, 12 Edición (BCPC) 2000.

105

Para aplicaciones en cereales, se prefieren las siguientes mezclas: compuesto de la Fórmula I + aclonifen, compuesto de la Fórmula I + amidosulfurón, compuesto de la Fórmula I + aminopirialid, compuesto de la Fórmula I + beflubutamid, compuesto de la Fórmula I + benfluralin, compuesto de la Fórmula I + bifenox, compuesto de la Fórmula I + bromoxinil, compuesto de la Fórmula I + butafenacil, compuesto de la Fórmula I + carbetamida, compuesto de la Fórmula I + carfentrazona, compuesto de la Fórmula I + carfentrazona-etilo, compuesto de la Fórmula I + clorotoluron, compuesto de la Fórmula I + clorprofam, compuesto de la Fórmula I + clorsulfurón, compuesto de la Fórmula I + cinidon-etilo, compuesto de la Fórmula I + clodinafop, compuesto de la Fórmula I + clodinafop-propargilo, compuesto de la Fórmula I + clopiralid, compuesto de la Fórmula I + 2,4-D, compuesto de la Fórmula I + dicamba, compuesto de la Fórmula I + diclobenil, compuesto de la Fórmula I + diclorprop, compuesto de la Fórmula I + diclofop, compuesto de la Fórmula I + diclofop-metilo, compuesto de la Fórmula I + difenzocuat, compuesto de la Fórmula I + difenzocuat metilsulfato, compuesto de la Fórmula I + diflufenican, compuesto de la Fórmula I + dicuat, compuesto de la Fórmula I + dicuat dibromuro, compuesto de la Fórmula I + fenoxaprop-P, compuesto de la Fórmula I + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de la Fórmula I + flamprop-M, compuesto de la Fórmula I + florasulam, compuesto de la Fórmula I + fluazifop-P-butilo,

compuesto de la Fórmula I + flucarbazona, compuesto de la Fórmula I + flucarbazona-sodio, compuesto de la Fórmula I + flufenacet, compuesto de la Fórmula I + flupirsulfurón, compuesto de la Fórmula I + flupirsulfurón-metil-sodio, compuesto de la Fórmula I + flurocloridona, compuesto de la Fórmula I + fluroxipir, compuesto de la Fórmula I + flurtamona, compuesto de la Fórmula I + imazametabenz-metilo, compuesto de la Fórmula I + imazamox, compuesto de la Fórmula I + yodosulfurón, compuesto de la Fórmula I + yodosulfurón-metil-sodio, compuesto de la Fórmula I + ioxinil, compuesto de la Fórmula I + isoproturón, compuesto de la Fórmula I + linurón, compuesto de la Fórmula I + MCPA, compuesto de la Fórmula I + mecoprop, compuesto de la Fórmula I + mecoprop-P, compuesto de la Fórmula I + mesosulfurón, compuesto de la Fórmula I + mesosulfurón-metilo, compuesto de la Fórmula I + mesotriona, compuesto de la Fórmula I + metribuzin, compuesto de la Fórmula I + metsulfurón, compuesto de la Fórmula I + metsulfurón-metilo, compuesto de la Fórmula I + pendimetalin, compuesto de la Fórmula I + picolinafen, compuesto de la Fórmula I + pinoxaden, compuesto de la Fórmula I + prodiamina, compuesto de la Fórmula I + propanil, compuesto de la Fórmula I + propoxicarbazona, compuesto de la Fórmula I + propoxicarbazona-sodio, compuesto de la Fórmula I + prosulfocarb, compuesto de la Fórmula I + pirasulfotol, compuesto de la Fórmula I + piridato, compuesto de la Fórmula I + piroxasulfona (KIH-485), compuesto de

107

la Fórmula I + piroxsulam compuesto de la Fórmula I + sulfosulfurón, compuesto de la Fórmula I + tembotrione, compuesto de la Fórmula I + terbutrin, compuesto de la Fórmula I + tifensulfurón, compuesto de la Fórmula I + tiencarbazona, 5 compuesto de la Fórmula I + tifensulfurón-metilo, compuesto de la Fórmula I + topramezona, compuesto de la Fórmula I + tralcoxidim, compuesto de la Fórmula I + tri-alato, compuesto de la Fórmula I + triasulfurón, compuesto de la Fórmula I + tribenurón, compuesto de la Fórmula I + tribenurón-metilo, compuesto de la Fórmula I + 10 trifluralin, compuesto de la Fórmula I + trinexapac-etilo y compuesto de la Fórmula I + tritosulfurón, en donde las mezclas comprenden un compuesto de la Fórmula (I) + amidosulfurón, compuesto de la Fórmula (I) + aminopirialid, compuesto de la Fórmula (I) + beflubutamid, compuesto de la Fórmula (I) + 15 bromoxinil, compuesto de la Fórmula (I) + carfentrazona, compuesto de la Fórmula (I) + carfentrazona-etilo, compuesto de la Fórmula (I) + clorotoluron, compuesto de la Fórmula (I) + clorsulfurón, compuesto de la Fórmula (I) + clodinafop, compuesto de la Fórmula (I) + clodinafop-propargilo, compuesto de la 20 Fórmula (I) + clopiralid, 2,4-D, compuesto de la Fórmula (I) + dicamba, compuesto de la Fórmula (I) + difenzocuat, compuesto de la Fórmula (I) + difenzocuat metilsulfato, compuesto de la Fórmula (I) + diflufenican, compuesto de la Fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de la Fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo,

compuesto de la Fórmula (I) + florasulam, compuesto de la Fórmula (I) + flucarbazona, compuesto de la Fórmula (I) + flucarbazona-sodio, compuesto de la Fórmula (I) + flufenacet, compuesto de la Fórmula (I) + flupirsulfurón, compuesto de la Fórmula (I) +
5 flupirsulfurón-metil-sodio, compuesto de la Fórmula (I) + fluroxipir, compuesto de la Fórmula (I) + flurtamona, compuesto de la Fórmula (I) + yodosulfurón, compuesto de la Fórmula (I) + yodosulfurón-metil-sodio, compuesto de la Fórmula (I) + MCPA, compuesto de la Fórmula (I) + mesosulfurón, compuesto de la
10 Fórmula (I) + mesosulfurón-métilo, compuesto de la Fórmula (I) + metsulfurón, compuesto de la Fórmula (I) + metsulfurón-métilo, compuesto de la Fórmula (I) + pendimetalin, compuesto de la Fórmula (I) + picolinafen, compuesto de la Fórmula (I) + pinoxaden, compuesto de la Fórmula (I) + prosulfocarb, compuesto
15 de la Fórmula (I) + pirasulfotol, compuesto de la Fórmula (I) + piroxasulfona (KIH-485), compuesto de la Fórmula (I) + piroxsulam, compuesto de la Fórmula (I) + sulfosulfurón, compuesto de la Fórmula (I) + tifensulfurón, compuesto de la Fórmula (I) + tifensulfurón-métilo, compuesto de la Fórmula (I) +
20 tralcoxidim, compuesto de la Fórmula (I) + triasulfurón, compuesto de la Fórmula (I) + tribenurón, compuesto de la Fórmula (I) + tribenurón-métilo, compuesto de la Fórmula (I) + trifluralin, compuesto de la Fórmula (I) + trinexapac-etilo y el

compuesto de la Fórmula (I) + tritosulfurón se prefieren particularmente.

Para aplicaciones arroz, se prefieren las siguientes mezclas:

- 5 compuesto de la Fórmula (I) + azimsulfurón, compuesto de la Fórmula (I) + bensulfurón, compuesto de la Fórmula (I) + bensulfurón-metilo, compuesto de la Fórmula (I) + benzobiciclon, compuesto de la Fórmula (I) + benzofenap, compuesto de la Fórmula (I) + bispiribac, compuesto de la Fórmula (I) + bispiribac-sodio,
- 10 compuesto de la Fórmula (I) + butaclor, compuesto de la Fórmula (I) + cafenstrol, compuesto de la Fórmula (I) + cinosulfurón, compuesto de la Fórmula (I) + clomazona, compuesto de la Fórmula (I) + clomeprop, compuesto de la Fórmula (I) + ciclosulfamurón, compuesto de la Fórmula (I) + cihalofof, compuesto de la Fórmula
- 15 (I) + cihalofof-butilo, compuesto de la Fórmula (I) + 2,4-D, compuesto de la Fórmula (I) + daimurón, compuesto de la Fórmula (I) + dicamba, compuesto de la Fórmula (I) + dicuat, compuesto de la Fórmula (I) + dicuat dibromuro, compuesto de la Fórmula (I) + esprocarb, compuesto de la Fórmula (I) + etoxisulfurón, compuesto
- 20 de la Fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de la Fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de la Fórmula 1 + fenoxasulfona (CAS RN 639826-16-7), compuesto de la Fórmula (I) + fentrazamida, compuesto de la Fórmula (I) + florasulam, compuesto de la Fórmula (I) + glufosinato-amonio, compuesto de la Fórmula (I) +

110

glifosato, compuesto de la Fórmula (I) + halosulfurón, compuesto de la Fórmula (I) + halosulfurón-metilo, compuesto de la Fórmula (I) + imazosulfurón, compuesto de la Fórmula I + ipfencarbazona (CAS RN 212201-70-2), compuesto de la Fórmula (I) + MCPA, 5 compuesto de la Fórmula (I) + mefenacet, compuesto de la Fórmula (I) + mesotriona, compuesto de la Fórmula (I) + metamifop, compuesto de la Fórmula I + metazosulfurón (NC-620, CAS RN 868680-84-6), compuesto de la Fórmula (I) + metsulfurón, compuesto de la Fórmula (I) + metsulfurón-metilo, compuesto de la 10 Fórmula (I) + n-metilo glifosato, compuesto de la Fórmula (I) + ortosulfamurón, compuesto de la Fórmula (I) + orizalin, compuesto de la Fórmula (I) + oxadiargilo, compuesto de la Fórmula (I) + oxadiazon, compuesto de la Fórmula (I) + dicloruro paracuat, compuesto de la Fórmula (I) + pendimetalin, compuesto de la 15 Fórmula (I) + penoxsulam, compuesto de la Fórmula (I) + pretilaclor, compuesto de la Fórmula (I) + profoxidim, compuesto de la Fórmula (I) + propanil, compuesto de la Fórmula I + propirisulfurón (TH-547, CAS RN 570415-88-2), compuesto de la Fórmula (I) + pirazolinato, compuesto de la Fórmula (I) + 20 pirazosulfurón, compuesto de la Fórmula (I) + pirazosulfurón-etilo, compuesto de la Fórmula (I) + pirazoxifen, compuesto de la Fórmula (I) + piribenzoxim, compuesto de la Fórmula (I) + piriftalid, compuesto de la Fórmula (I) + piriminobac, compuesto de la Fórmula (I) + piriminobac-metilo, compuesto de la Fórmula

///

(I) + pirimisulfan, compuesto de la Fórmula (I) + quinclorac, compuesto de la Fórmula (I) + tefuriltriona, compuesto de la Fórmula (I) + triasulfurón y compuesto de la Fórmula (I) + trinexapac-etilo, en donde las mezclas que comprenden un
5 compuesto de la Fórmula (I) + azimsulfurón, compuesto de la Fórmula (I) + bensulfurón, compuesto de la Fórmula (I) + bensulfurón-metilo, compuesto de la Fórmula (I) + benzobiciclon, compuesto de la Fórmula (I) + benzofenap, compuesto de la Fórmula (I) + bispiribac, compuesto de la Fórmula (I) + bispiribac-sodio,
10 compuesto de la Fórmula (I) + clomazona, compuesto de la Fórmula (I) + clomeprop, compuesto de la Fórmula (I) + cihalofof, compuesto de la Fórmula (I) + cihalofof-butilo, compuesto de la Fórmula (I) + 2,4-D, compuesto de la Fórmula (I) + daimurón, compuesto de la Fórmula (I) + dicamba, compuesto de la Fórmula
15 (I) + esprocarb, compuesto de la Fórmula (I) + etoxisulfurón, compuesto de la Fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de la Fórmula (I) + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de la Fórmula 1 + fenoxasulfona (CAS RN 639826-16-7), compuesto de la Fórmula (I) + fentrazamida, compuesto de la Fórmula (I) + florasulam, compuesto
20 de la Fórmula (I) + halosulfurón, compuesto de la Fórmula (I) + halosulfurón-metilo, compuesto de la Fórmula (I) + imazosulfurón, compuesto de la Fórmula I + ipfencarbazona (CAS RN 212201-70-2), compuesto de la Fórmula (I) + MCPA, compuesto de la Fórmula (I) + mefenacet, compuesto de la Fórmula (I) + mesotriona, compuesto de

212

la Fórmula I + metazosulfurón (NC-620, CAS RN 868680-84-6),
 compuesto de la Fórmula (I) + metsulfurón, compuesto de la
 Fórmula (I) + metsulfurón-metilo, compuesto de la Fórmula (I) +
 ortosulfamurón, compuesto de la Fórmula (I) + oxadiargilo,
 5 compuesto de la Fórmula (I) + oxadiazon, compuesto de la Fórmula
 (I) + pendimetalin, compuesto de la Fórmula (I) + penoxsulam,
 compuesto de la Fórmula (I) + pretilaclor, compuesto de la
 Fórmula I + propirisulfurón (TH-547, CAS RN 570415-88-2),
 compuesto de la Fórmula (I) + pirazolinato, compuesto de la
 10 Fórmula (I) + pirazosulfurón, compuesto de la Fórmula (I) +
 pirazosulfurón-etilo, compuesto de la Fórmula (I) + pirazoxifen,
 compuesto de la Fórmula (I) + piribenzoxim, compuesto de la
 Fórmula (I) + piriftalid, compuesto de la Fórmula (I) +
 piriminobac, compuesto de la Fórmula (I) + piriminobac-metilo,
 15 compuesto de la Fórmula (I) + pirimisulfan, compuesto de la
 Fórmula (I) + quinclorac, compuesto de la Fórmula (I) +
 tefuriltriona, compuesto de la Fórmula (I) + triasulfurón y
 compuesto de la Fórmula (I) + trinexapac-etilo se prefieren
 particularmente.

20

Los compuestos de la Fórmula I de acuerdo con la invención
 también se pueden utilizar en combinación con protectores.
 Preferiblemente, en estas mezclas, el compuesto de la fórmula I
 es uno de aquellos compuestos en enumerados en las Tablas 1 a 52

113

adelante. Las siguientes mezclas con protectores, especialmente, entran en consideración:

- compuesto de la Fórmula I + cloquintocet-mexilo, compuesto de la
- 5 Fórmula I + ácido cloquintocet y sales del mismo, compuesto de la
- Fórmula I + fenclorazol-etilo, compuesto de la Fórmula I + ácido
- fenclorazol y sales del mismo, compuesto de la Fórmula I +
- mefenpir-dietilo, compuesto de la Fórmula I + diácido mefenpir,
- compuesto de la Fórmula I + isoxadifen-etilo, compuesto de la
- 10 Fórmula I + ácido isoxadifeno, compuesto de la Fórmula I +
- furilazol, compuesto de la Fórmula I + isómero R furilazol,
- compuesto de la Fórmula (I) + N-(2-metoxibenzoil)-4-
- [(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida, compuesto de la
- Fórmula I + benoxacor, compuesto de la Fórmula I + diclormid,
- 15 compuesto de la Fórmula I + AD-67, compuesto de la Fórmula I +
- oxabetrinil, compuesto de la Fórmula I + ciometrinil, compuesto
- de la Fórmula I + isómero Z ciometrinil, compuesto de la Fórmula
- I + fenclorim, compuesto de la Fórmula I + cipro sulfamida,
- compuesto de la Fórmula I + anhídrido naftálico, compuesto de la
- 20 Fórmula I + flurazol, compuesto de la Fórmula I + CL 304,415,
- compuesto de la Fórmula I + diciclonón, compuesto de la Fórmula I
- + fluxofenim, compuesto de la Fórmula I + DKA-24, compuesto de la
- Fórmula I + R-29148 y compuesto de la Fórmula I + PPG-1292.
- También se puede observar un efecto protector para las mezclas

114

del compuesto de la fórmula I + dimron, compuesto de la fórmula I + MCPA, compuesto de la fórmula I + mecoprop y compuesto de la fórmula I + mecoprop-P.

5 Se describen los asegurados mencionados anteriormente y herbicidas, por ejemplo, en the Pesticide Manual, Veinte Edición, 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 referencias allí, el PPG-1292 se conoce
10 de WO09211761 y N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida se conoce de EP365484.

Se prefieren especialmente Benoxacor, cloquintocet-mexilo,
15 ciprosulfamida, mefenpir-dietilo y N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida, en donde cloquintocet-mexil es particularmente valioso.

El índice de aplicación del protector se relaciona con el
20 herbicida es mayormente dependiente del modo de aplicación. En el caso de tratamiento de campo, se aplican generalmente de 0.001 a 5.0 kg de protector/ha, preferiblemente de 0.001 a 0.5 kg de protector/ha, y generalmente de 0.001 a 2 kg de herbicida/ha, pero preferiblemente de 0.005 a 1 kg/ha.

115

Las composiciones herbicidas de acuerdo con la invención son adecuadas para todos los métodos de aplicación acostumbrados en la agricultura, tal como, por ejemplo, aplicación pre-emergencia, aplicación post-emergencia y tratamiento de semillas. Dependiendo del uso pretendido, se pueden utilizar protectores para pretratar el material de semilla de la planta de cultivo (tratamiento de semillas o plántulas) o introducir en el suelo antes o después de siembra, seguido por la aplicación (no segura) del compuesto de la fórmula (I), opcionalmente en combinación con un co-herbicida. Este, sin embargo, también se puede aplicar solo o junto con el herbicida antes o después de emergencia de las plantas. El tratamiento de las plantas o el material de semilla con el protector pueden tener lugar por lo tanto en principio independientemente del tiempo de aplicación del herbicida. Se prefiere de manera general el tratamiento de la planta mediante aplicación simultánea del herbicida y protector (por ejemplo en la forma de una mezcla en tanque). El índice de aplicación del protector con relación al herbicida es más dependiente del modo de aplicación. En el caso de tratamiento de campo, se aplican generalmente de 0.001 a 5.0 kg de protector/ha, preferiblemente de 0.001 a 0.5 kg de protector/ha. En el caso de tratamiento de semillas, se aplica generalmente de 0.001 a 10 g de protector/kg de semilla, preferiblemente de 0.05 a 2 g de protector/kg de

semilla. Cuando se aplica el protector en forma líquida, con enjuague de semilla, brevemente antes de siembra, es ventajoso utilizar soluciones protectoras que contienen el ingrediente activo en una concentración de 1 a 10000 ppm, preferiblemente de 5 100 a 1000 ppm.

Se prefiere aplicar el otro herbicida junto con uno de los protectores mencionados anteriormente.

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

Ejemplos de Preparación:

15 Aquellos expertos en la técnica apreciarán que ciertos compuestos descritos adelante son β -cetoenoles, y como tal pueden existir como un tautómero único o como una mezcla de tautómeros ceto-enol y dicetona, como se describe, por ejemplo por J. March, Advanced Organic Chemistry, tercera edición, John Wiley and Sons. Los 20 compuestos mostrados adelante, y en la Tabla T1 se dibujan como un tautómero enol único arbitrario, pero se debe inferir que esta descripción cubre la forma dicetona y cualesquier enoles posibles que pueden surgir a través del tautomerismo. En donde se observa más de un tautómero en RMN de protón, los datos mostrados

117

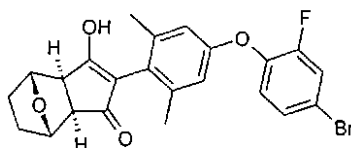
son la mezcla de tautómeros. Adicionalmente, algunos de los compuestos mostrados adelante se dibujan como enantiómeros únicos para los propósitos de simplicidad, pero a menos que se especifique como enantiómeros únicos, estas estructuras se deben

5 construir como que representan una mezcla de enantiómeros en cualquier relación. Adicionalmente, algunos de los compuestos pueden existir como diastereoisómeros, y se debe inferir que estos pueden estar presentes como un diastereoisómero único o como una mezcla de diastereoisómeros en cualquier relación.

10

Dentro de la sección experimental detallada el tautómero dicetona se selecciona para efectos de nombrar, aún si el tautómero predominante es la forma enol.

15 Ejemplo 1: Preparación de meso-(1R,2S,6R,7S)-4-(4-[4-bromo-2-fluorofenoxi]-2,6-dimetilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano-3,5-diona.



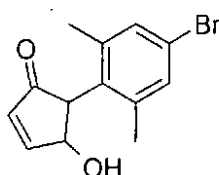
20

Etapa 1: Preparación de ([4-bromo-2,6-dimetilfenil]furan-2-il)metanol.

118

11A

Etapa 2: Preparación de 5-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-4-hidroxiciclopent-2-enona.



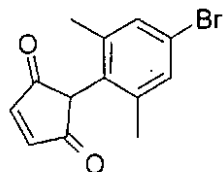
5

Se agrega ácido polifosfórico (500 mg) a una solución caliente (55° C) de ([4-bromo-2,6-dimetilfenil]furan-2-il)metanol (843 mg, 3 mmol) en acetona (8 ml) y agua (2 ml) y la mezcla se calienta a 55 °C durante 24 horas. La mezcla se enfría a temperatura ambiente y la acetona se remueve bajo presión reducida. La mezcla restante se somete a partición entre éter de dietilo (20 ml) y agua (20 ml). La fase acuosa se extrae con éter (2 x 50 ml), y luego las fases orgánicas se combinan, se lavan con solución de bicarbonato de sodio acuosa saturada (20 ml), y solución salina (20 ml), se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se evapora bajo presión reducida. El residuo se purifica mediante cromatografía de columna sobre gel de sílice para dar 5-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-4-hidroxiciclopent-2-enona (596 mg).

20

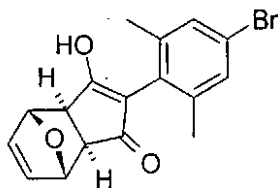
Etapa 3: Preparación de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona.

no



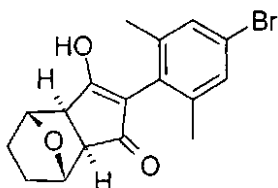
A una solución de 5-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-4-
 5 hidroxiciclopent-2-enona (18.33 g. 65 mmol) en acetona (200 ml) a
 0 °C se agrega, en forma de gotas, una solución de reactivo Jones
 (1.67 M, 39 ml, 65 mmol) y la solución amarilla resultante se
 agita a 0 °C durante 90 minutos. La reacción se apaga mediante la
 adición de propan-2-ol (1 ml) y se agita durante 2 horas
 10 adicionales. Se agrega solución salina (300 ml) y la reacción se
 extrae con acetato de etilo (3 x 250 ml). Los extractos orgánicos
 se combinan, se lavan con solución salina, se secan sobre sulfato
 de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra bajo
 presión reducida. El residuo se purifica mediante cromatografía
 15 de columna sobre gel de sílice para dar 2-(4-bromo-2,6-
 dimetilfenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona (17.2 g).

Etapa 4: Preparación de meso-(1R,2S,6R,7S)-4-(4-bromo-2,6-
 dimetilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-eno-3,5-diona.



Una suspensión de 2-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona (30 g, 107 mmol) en furano (250 ml) se agita a temperatura ambiente durante 13 días. La mezcla de reacción se diluye con metanol (200 ml) y se agrega gel de sílice. El disolvente se evapora bajo presión reducida, y el residuo se purifica mediante cromatografía de columna sobre gel de sílice para dar *meso*-(1R,2S,6R,7S)-4-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-eno-3,5-diona (18.4 g).

Etapa 5: Preparación de *meso*-(1R,2S,6R,7S)-4-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-10-oxa-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano-3,5-diona.



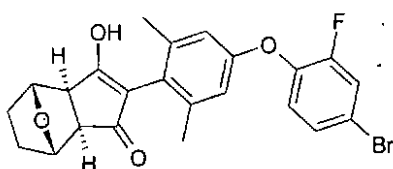
15

A una suspensión de tetrahidrato de acetato de níquel (II) (4.98 g, 20 mmol) en etanol (100 ml) se agrega, bajo agitación vigorosa, borohidruro de sodio (760 mg, 20 mmol). La mezcla de reacción se agita bajo nitrógeno durante 5 minutos, luego bajo

122

hidrógeno durante 10 min. Bajo agitación vigorosa se agrega una suspensión de (1*RS*,2*SR*,6*RS*,7*SR*)-4-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]-dec-8-eno-3,5-diona (6.94 g, 20 mmol) en etanol (100 ml). La mezcla se agita bajo hidrógeno durante 2
 5 horas, luego se filtra a través de una almohadilla de tierra diatomácea. El filtrado se evapora. El residuo se somete a partición entre acetato de etilo (300 ml) y 0.5 N de ácido clorhídrico acuso (400 ml), y la fase acuosa se extrae con acetato de etilo (2 x 200 ml). Las fases orgánicas se combinan,
 10 se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se evapora bajo presión reducida para dar 6.8 g of *meso*-(1*R*,2*S*,6*R*,7*S*)-4-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-10-oxa-
 triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano-3,5-diona (6.8 g).

15 Etapa 6: Preparación de *meso*-(1*R*,2*S*,6*R*,7*S*)-4-(4-[4-bromo-2-fluorofenoxi]-2,6-dimetilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano-3,5-diona.



20

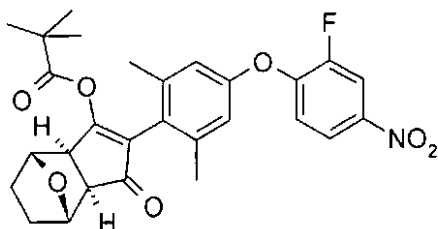
Una mezcla de *meso*-(1*R*,2*S*,6*R*,7*S*)-4-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-10-oxa-
 oxa-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano-3,5-diona (400 mg, 1.15 mmol), 4-

123

bromo-2-fluorofenol (262 mg, 1.37 mmol), carbonato de cesio (750 mg, 2.30 mmol), trifluorometanosulfonato de cobre (II) (22 mg, 0.06 mmol) y acetato de etilo (4 mg, 0.06 mmol) se agitan en tolueno seco (10 ml) bajo una atmósfera de nitrógeno, y luego se calientan hasta reflujo durante 18 horas. La mezcla se enfría a temperatura ambiente, se agregan *N,N*-dimetilformamida (2 ml) y 2M de ácido clorhídrico acuoso (10 ml) y la mezcla se agita vigorosamente durante 45 minutos. La mezcla se extrae con acetato de etilo (3 X 10 ml), y los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se evapora bajo presión reducida. El residuo se purifica mediante HPLC de fase inversa preparativo para dar *meso*-(1*R*,2*S*,6*R*,7*S*)-4-(4-[4-bromo-2-fluorofenoxi]-2,6-dimetilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano-3,5-diona.

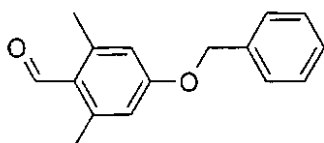
Ejemplo 2

Preparación de *rac*-(1*R*,2*S*,6*R*,7*S*)-4-(2,6-dimetil-4-[2-fluoro-4-nitro-fenoxi]fenil-5-oxo-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en-3-il 2,2-dimetilpropionato.



124

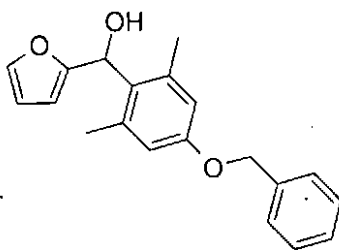
Etapa 1: Preparación de 4-benciloxi-2,6-dimetilbenzaldehído.



5

A una solución de 2,6-dimetil-4-hidroxibenzaldehído (15 g, 100 mmol) en dimetilformamida (200 ml) se agrega carbonato de potasio (27.6 g, 200 mmol) y bromuro de bencilo (14.3 ml, 120 mmol). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 17 horas. La mezcla de reacción se filtra y el filtrado se evapora bajo presión reducida. El residuo se purifica mediante cromatografía de columna sobre gel de sílice para dar 4-benciloxi-2,6-dimetilbenzaldehído (23.0 g).

15 Etapa 2: Síntesis de ([4-benciloxi-2,6-dimetilfenil]furan-2-il)metanol.

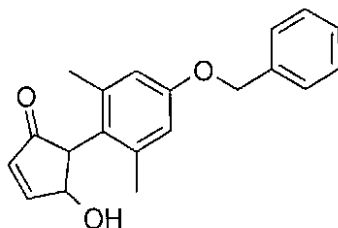


125

A una solución de furano (10.9 ml, 150 mmol) en tetrahidrofurano seco (200 ml) se agrega en forma de gotas, bajo nitrógeno, *n*-butillitio (2.5 M de solución en hexano, 50 ml, 125 mmol) a -78 °C. Cuando se completa la adición, la reacción se agita durante 5 30 minutos at -78 °C. Una solución de 4-benciloxi-2,6-dimetilbenzaldehído (23.0 g, 96 mmol) en tetrahidrofurano seco (100 ml) se agrega en forma de gotas durante 30 minutos. En la terminación de la adición, la reacción se le permite calentar a temperatura ambiente y se continúa agitando durante 2 horas. Se 10 agrega una solución de cloruro de amonio acuoso saturado (300 ml) y la mezcla de reacción se extrae con diclorometano (3 x 250 ml). El extracto orgánico se combina, se lava con solución salina, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra y el filtrado se evapora bajo presión reducida. El producto, ([4-benciloxi-2,6- 15 dimetilfenil]furan-2-il)metanol (32 g) se utiliza sin purificación adicional en la siguiente etapa.

Etapas 3: Síntesis de 5-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-4-hidroxiciclopent-2-enona.

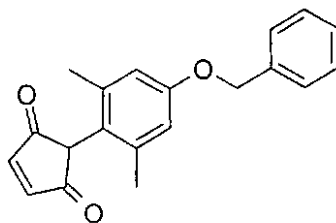
20



126

Se agrega ácido polifosfórico (5g) a una solución caliente (55°
C) de ([4-benciloxi-2,6-dimetilfenil]furan-2-il)metanol (32 g) en
una mezcla de acetona (400 ml) y agua (100 ml) y la mezcla se
5 calienta a 55 °C durante 20 horas. La mezcla de reacción se
enfria a temperatura ambiente y la mayor parte de la acetona se
remueve bajo presión reducida. La mezcla se extrae con éter de
dietilo (3 x 250 ml), y las fracciones orgánicas se lavan con
solución de bicarbonato de sodio acuosa saturada (2 x 200 ml), se
10 secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado
se evapora bajo presión reducida. El producto crudo (30.9 g) se
utiliza para la siguiente etapa sin purificación adicional.

Etapa 4: Síntesis de 2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)ciclopent-4-
15 eno-1,3-diona.

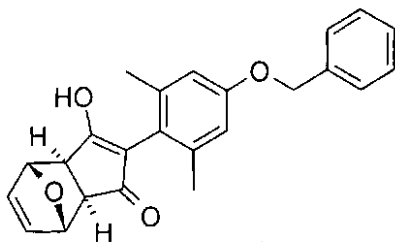


Una solución de reactivo Jones (1.67 M, 60 ml, 100 mmol) se
20 agrega, en forma de gotas, a una solución de 5-(4-benciloxi-2,6-
dimetilfenil)-4-hidroxyciclopent-2-enona (30.9 g) en acetona (500

127

ml) a 0 °C, y la solución resultante se agita a 0 °C durante 2 horas. Se agrega propan-2-ol (50 ml) y la mezcla se agita durante 2 horas adicionales, luego se agrega solución salina (200 ml) y la mezcla de reacción se extrae con acetato de etilo (2 x 250 ml). Los extractos orgánicos se combinan, se lavan con solución salina, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se concentra bajo presión reducida. El residuo se purifica mediante cromatografía de columna sobre gel de sílice para dar 2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona (18.1 g).

Etapas 5: Síntesis de meso-(1R,2S,6R,7S)-4-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-10-oxa-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-eno-3,5-diona.

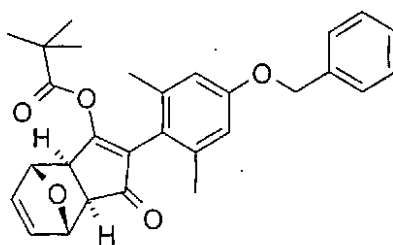


15

Una suspensión de 2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona (1 g, 3.3 mmol), furano (20 ml) y yoduro de magnesio (50 mg) se agita a temperatura ambiente durante 5 días. La mezcla de reacción se diluye con metanol y se agrega gel de sílice. Después de la evaporación del disolvente, el residuo se

purifica mediante cromatografía de columna sobre gel de sílice para dar 4-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-eno-3,5-diona (0.531 g).

- 5 Etapa 6: Síntesis de *rac*-(1R,2S,6R,7S)-4-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-5-oxo-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dien-3-il 2,2-dimetilpropionato.



10

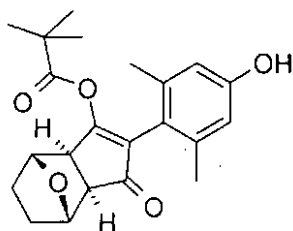
Se agrega trietilamina (5 ml, 35.9 mmol), en forma de gotas, a una solución de 4-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-eno-3,5-diona (5.0 g, 13.4 mmol) y cloruro trimetilacetilo (5 ml, 40.6 mmol) en diclorometano seco

15 (75ml). La mezcla se agita durante 2 horas a temperatura ambiente, luego se agrega gel de sílice y el disolvente se evapora bajo presión reducida. El residuo se purifica mediante cromatografía de columna sobre gel de sílice para dar *rac*-(1R,2S,6R,7S)-4-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-5-oxo-10-

20 oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dien-3-il 2,2-dimetilpropionato.

129

Etapa 7: Síntesis de *rac*-(1*R*,2*S*,6*R*,7*S*)-4-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil-4-hidroxi)-5-oxo-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en-3-il 2,2-dimetilpropionato.



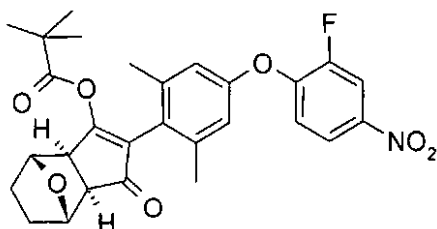
5

Se agrega 10% de Paladio sobre carbono (~ 0.2 g) a una solución de *rac*-(1*R*,2*S*,6*R*,7*S*)-4-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-5-oxo-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dien-3-il 2,2-dimetilpropionato en una mezcla de etanol (20 ml) y acetato de etilo (70 ml) y la mezcla se hidrogena a 2 bar durante 3 horas. La mezcla se filtra a través de tierra diatomácea, y el filtrado se evapora bajo presión reducida para dar *rac*-(1*R*,2*S*,6*R*,7*S*)-4-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil-4-hidroxi)-5-oxo-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en-3-il 2,2-dimetilpropionato.

Etapa 8: Síntesis de *rac*-(1*R*,2*S*,6*R*,7*S*)-4-(2,6-dimetil-4-{2-fluoro-4-nitrofenoxi}fenil-5-oxo-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en-3-il 2,2-dimetilpropionato.

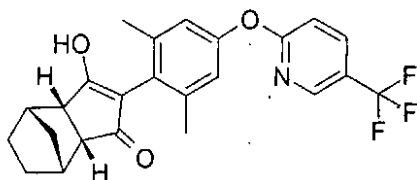
20

130

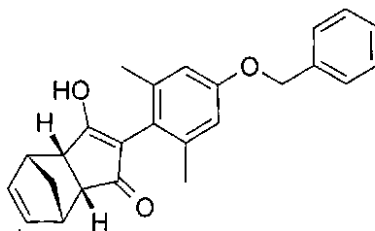


Una mezcla de *rac*-(1R,2S,6R,7S)-4-(4-benzyloxy-2,6-dimetilfenil-
 4-hidroxi)-5-oxo-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en-3-il 2,2-
 5 dimetilpropionato (300 mg, 0.81 mmol), 3,4-difluoronitrobenceno
 (154 mg, 0.97 mmol) y carbonato de potasio (224 mg, 1.62 mmol) en
 N,N-dimetilformamida (5 ml) se calienta a 80 °C durante 23 horas.
 La mezcla se enfría a temperatura ambiente, se agrega una
 cantidad adicional de 3,4-difluoronitrobenceno (258 mg, 1.62
 10 mmol) y la mezcla se calienta a 100 °C durante 7 horas. La mezcla
 se enfría a temperatura ambiente, y se somete a partición entre 2
 M de ácido clorhídrico acuso (20 ml) y acetato de etilo (2 X 10
 ml). Los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato
 de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se evapora bajo
 15 presión reducida. El residuo se purifica mediante cromatografía
 de columna sobre gel de sílice para dar *rac*-(1R,2S,6R,7S)-4-(2,6-
 dimetil-4-[2-fluoro-4-nitrofenoxi]fenil-5-oxo-10-
 oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en-3-il 2,2-dimetilpropionato.

Preparación de *meso*-(3a*S*,4*S*,7*R*,7a*R*)-2-[2,6-dimetil-4-(5-trifluorometilpiridin-2-iloxi)fenil]-hexahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona



Etapla 1: Preparación de *meso*-(3a*S*,4*R*,7*S*,7a*R*)-2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona

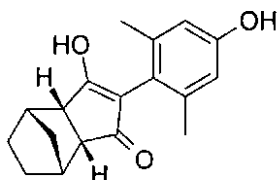


Para agitar 2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona (5.00g, 0.0163mol) a 0°C se agrega ciclopentadieno frescamente destilado/craqueado (aproximadamente 40ml), seguido por agitación adicional a esta temperatura durante 2 horas, luego a temperatura ambiente durante 2 días. La suspensión resultante se filtra, y el sólido se lava con hexano y éter de dietilo luego se seca bajo vacío para proporcionar *meso*-(3a*S*,4*R*,7*S*,7a*R*)-2-(4-

132

benciloxi-2,6-dimetilfenil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona.

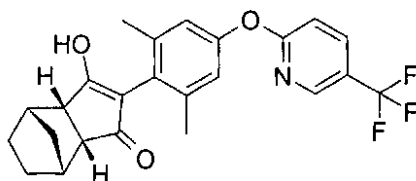
Etapa 2: Preparación de *meso*-(3aS,4S,7R,7aR)-2-(4-hidroxi-2,6-dimetilfenil)hexahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona



A una solución de *meso*-(3aS,4R,7S,7aR)-2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona (aproximadamente 1.70g) en metanol anhidro (250ml) se agrega 5% de paladio sobre carbono (0.20g), y la suspensión se agita bajo 4 bar de presión de hidrógeno durante 3.5 horas. La mezcla de reacción luego se filtra a través de celita y el filtrado se evapora bajo presión reducida. El producto crudo se tritura con éter de dietilo para proporcionar *meso*-(3aS,4S,7R,7aR)-2-(4-hidroxi-2,6-dimetilfenil)hexahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona como un sólido rosado.

Etapa 3: Preparación de *meso*-(3aS,4S,7R,7aR)-2-[2,6-dimetil-4-(5-trifluorometilpiridin-2-iloxi)fenil]-hexahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona

133

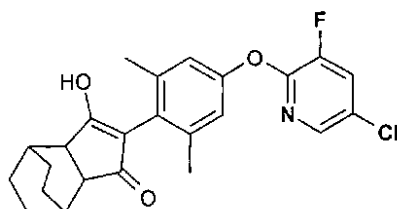


A una mezcla de *meso*-(3aS,4S,7R,7aR)-2-(4-hidroxi-2,6-
 5 dimetilfenil)hexahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona (0.20g, 0.0007mol), 2-fluoro-5-trifluorometilpiridina (0.116g, 0.0007mol) y carbonato de potasio (0.20g, 0.00087mol) se agrega *N,N*-dimetilaminopiridina (7ml), y la mezcla de reacción luego se calienta a 140°C durante 40 minutos bajo irradiación por
 10 microondas. Después de enfriar a temperatura ambiente se agrega 2M de ácido clorhídrico acuso, y el producto crudo se extrae con diclorometano. La fase orgánica se separa, se lava con agua destilada, luego se seca sobre sulfato de magnesio y se concentra *in vacuo*. El residuo luego se disuelve de nuevo en éter de
 15 dietilo, se lava con agua destilada, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra *in vacuo*. El producto crudo se carga finalmente sobre sílice y se purifica mediante cromatografía de columna flash (eluyente de metanol/diclorometano) para proporcionar *meso*-(3aS,4S,7R,7aR)-2-[2,6-dimetil-4-(5-trifluorometilpiridin-2-iloxi)fenil]-hexahidro-
 20 4,7-metanoindeno-1,3-diona como un sólido blanco.

134

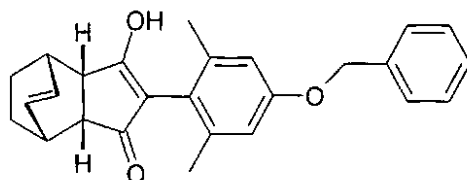
Ejemplo 4

Preparación de 2-[4-(5-cloro-3-fluoropiridin-2-iloxi)-2,6-dimetilfenil]hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona



5

Etapa 1: Preparación de *meso*-(3aR,4R,7S,7aS)-2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona



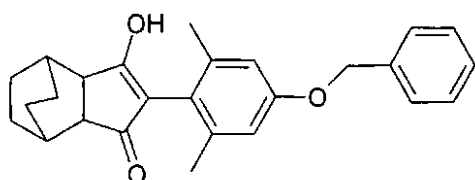
10

Una mezcla de 2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona (5.00g, 0.0163mol), ciclohexa-1,3-dieno (15mls, 0.16mol) y yoduro de magnesio (1.4g, 0.005mol) se calienta a 80°C durante 20 horas, luego se le permite enfriar a temperatura ambiente. Después de dilución con metanol (100ml) la suspensión se filtra y el filtrado se evapora hasta secado. El sólido crudo se disuelve en metanol, se absorbe sobre sílice y se purifica mediante cromatografía de columna flash (relación 3:97 de eluyente de metanol/diclorometano) para proporcionar *meso*-

135

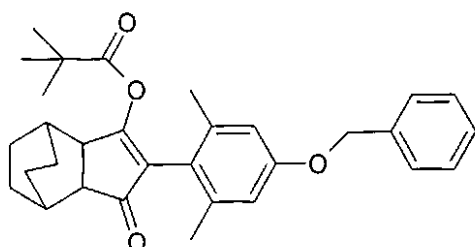
(3aR,4R,7S,7aS)-2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona.

Etapa 2: Preparación de 2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-
5 hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona



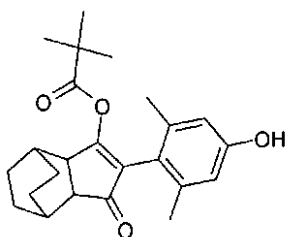
Una suspensión de *meso*-(3aR,4R,7S,7aS)-2-(4-benciloxi-2,6-
10 dimetilfenil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona
(3.0g, 0.008mol) y 10% de paladio sobre carbono (0.50 g) en
metanol (230ml) se agita bajo a 4 bar de atmósfera de hidrógeno
durante 3.5 horas. La mezcla luego se filtra a través de una
almohadilla de tierra diatomácea y el filtrado se evapora bajo
15 presión reducida para proporcionar 2-(4-benciloxi-2,6-
dimetilfenil)hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona.

Etapa 3: Preparación de éster de 2-(4-benciloxi-2,6-
dimetilfenil)-3-oxo-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-3H-4,7-etanoinden-1-
20 il de ácido 2,2-dimetilpropionico



Una mezcla de 2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona (2.9g, 0.008mol), cloruro pivaloilo (1.5ml, 0.012mol), trietilamina (2ml, 0.0014mol) y diclorometano (100ml) se agita a temperatura ambiente durante 3 horas. La mezcla de reacción luego se evapora y el producto crudo se disuelve en diclorometano, se absorbe sobre sílice luego se purifica mediante cromatografía de columna flash (20% acetato de etilo en hexanos como el eluyente) para proporcionar éster 2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-3-oxo-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-3H-4,7-etanoinden-1-il de ácido 2,2-dimetilpropionico.

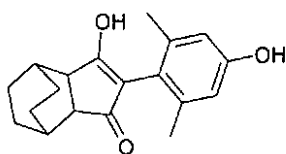
Etapas 4: Preparación de éster 2-(4-hidroxí-2,6-dimetilfenil)-3-oxo-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-3H-4,7-etanoinden-1-il de ácido 2,2-dimetilpropionico



137

A una solución de éster 2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-3-oxo-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-3H-4,7-etanoinden-1-il de ácido 2,2-dimetilpropionico (2.8g, 0.006mol) en metanol (250ml) se agrega 10% de paladio sobre carbono (0.50g), y la suspensión se agita
 5 bajo a 4 bar de presión de hidrógeno durante 5 horas. La mezcla de reacción luego se filtra a través de una almohadilla de tierra diatomácea y el filtrado se evapora bajo presión reducida. El producto crudo se tritura con éter de dietilo para proporcionar éster
 10 2-(4-hidroxi-2,6-dimetilfenil)-3-oxo-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-3H-4,7-etanoinden-1-il de ácido 2,2-dimetilpropionico.

Etapa 5 Preparación de 2-(4-hidroxi-2,6-dimetilfenil)hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona



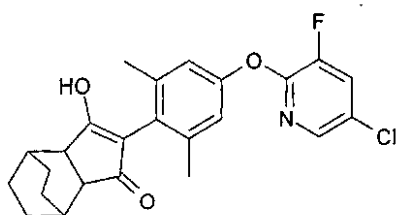
15

A una solución de éster 2-(4-hidroxi-2,6-dimetilfenil)-3-oxo-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-3H-4,7-etanoinden-1-il de ácido 2,2-dimetilpropionico (1.3g, 0.0034mol) en metanol (50ml) se agrega
 20 carbonato de potasio (2.35g, 0.017mol), y la suspensión se agita a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla de reacción se acidifica cuidadosamente con ácido clorhídrico al 2M y se extrae con acetato de etilo. Los orgánicos se separan, se secan sobre

38

sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se evapora para proporcionar 2-(4-hidroxi-2,6-dimetilfenil)hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona como un sólido blanco.

- 5 Etapa 6: Preparación de 2-[4-(5-cloro-3-fluoropiridin-2-iloxi)-2,6-dimetilfenil]hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona

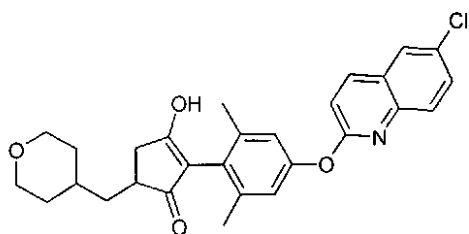


- 10 A una mezcla de 2-(4-hidroxi-2,6-dimetilfenil)hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona (0.40g, 0.0013mol), 5-cloro-2,3-difluoropiridina (0.20g, 0.0013mol) y carbonato de potasio (0.40g, 0.0029mol) se agrega *N,N*-dimetilaminopiridina (10ml), y la mezcla de reacción luego se calienta a 140°C durante 40 minutos bajo irradiación por microondas. Después de enfriar a temperatura ambiente se agrega 2M de ácido clorhídrico acuso, y el producto crudo se extrae con acetato de etilo. La fase orgánica se separa, se lava con agua destilada, luego se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra *in vacuo*. El
- 20 residuo luego se purifica mediante HPLC de fase inversa preparativo para proporcionar 2-[4-(5-cloro-3-fluoropiridin-2-

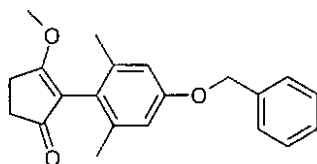
iloxi)-2,6-dimetilfenil]hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona como un sólido crema.

Ejemplo 5

- 5 Preparación de 2-[4-(6-cloroquinolin-2-iloxi)-2,6-dimetilfenil]-4-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclopentano-1,3-diona



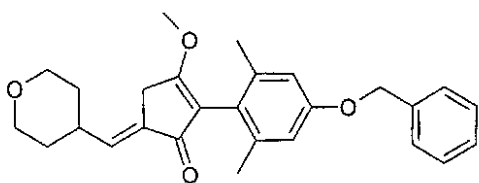
- 10 Etapa 1: Preparación de 2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-3-metoxiciclopent-2-enona



- 15 A una suspensión de 2-bromo-3-metoxiciclopent-2-enona (5.00g, 26.0mmol), ácido 4-benciloxi-2,6-dimetilfenil borónico (7.20g, 28mmol) (descrito en la EP1726580) y fosfato de potasio (9.55g, 45mmol) en tolueno desgasificado (125ml) se agrega acetato de paladio (II) (0.135g, 0.6mmol) y 2-diciclohexilfosfino-2',6'-
20 dimetoxibifenil (0.492g, 1.2mmol). La mezcla de reacción luego se

calienta a 90 °C bajo una atmósfera de nitrógeno durante 4 horas, luego se le permite enfriar a temperatura ambiente. Después de someter a partición entre acetato de etilo (500 ml) y agua destilada (500 ml), la fase orgánica se separa y se concentra *in vacuo*. El producto crudo se purifica mediante cromatografía de columna flash (eluyente de acetato de etilo/hexano) para proporcionar 2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-3-metoxiciclopent-2-enona como un sólido blanco.

10 Etapa 2 : Preparación de 2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-[1-(tetrahidropiran-4-il)-metilidene]ciclopent-2-enona



15 A una solución de 2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-3-metoxiciclopent-2-enona (1.93g, 6.0mmol) en THF (25ml) bajo una atmósfera de nitrógeno a -78°C se agrega una solución de diisopropilamida de litio (3.33ml, 6.0 mmol, 1.8M en tetrahidrofurano) en forma de gotas durante 1 minuto. La reacción
20 luego se agita a -78°C durante 30 minutos seguido por la adición de carbaldehído 4-tetrahidropirano (0.684g, 6.0mmol) en una porción. Después de un adicional de 5 minutos a -78°C la reacción

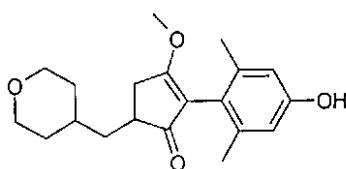
141

se le permite calentar a temperatura ambiente y se agita durante 1 hora adicional. Luego se agrega *terc*-butóxido de potasio (1.10g, 9.82mmol) en una porción y la mezcla de reacción se le permite agitar durante 1 hora adicional a temperatura ambiente.

- 5 Después de apagar con solución de cloruro de amonio saturada (50ml) el producto crudo se extrae en acetato de etilo (50ml), y la fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra *in vacuo*. La purificación mediante cromatografía de columna flash proporciona 2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-3-
- 10 metoxi-5-[1-(tetrahidropiran-4-il)-metilidene]ciclopent-2-enona como un sólido blanco.

Etapa 3: Preparación de 2-(4-hidroxi-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclopent-2-enona

15



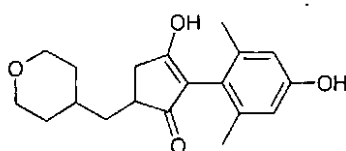
- A una solución de 2-(4-benciloxi-2,6-dimetilfenil)-3-metoxiciclopent-2-enona (1.50g, 3.59mmol) en etanol (10ml) se
- 20 agrega 5% de paladio sobre carbono (0.150g), y la suspensión se agita durante 4 horas bajo a 4 bar de atmósfera de hidrógeno. La mezcla de reacción luego se filtra a través de tierra diatomácea,

142

y el filtrado se concentra *in vacuo* luego se purifica mediante cromatografía de columna flash para proporcionar 2-(4-hidroxi-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclopent-2-enona.

5

Etapa 4: Preparación de 2-(4-hidroxi-2,6-dimetilfenil)-4-(tetrahidropiran-4-ilmetil)-ciclopentano-1,3-diona



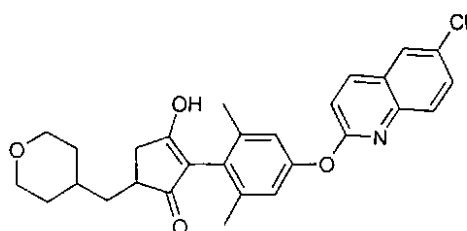
10

Una solución de 2-(4-hidroxi-2,6-dimetilfenil)-3-metoxi-5-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclopent-2-enona (0.375g, 0.0014mol) en una mezcla de ácido clorhídrico al 2M (3ml) y acetona (5ml) se calienta a 120° C durante 30 minutos bajo irradiación por microondas. La mezcla de reacción se concentra *in vacuo* luego se azeotropa con tolueno para proporcionar 2-(4-hidroxi-2,6-dimetilfenil)-4-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclopentano-1,3-diona como un sólido crema.

15

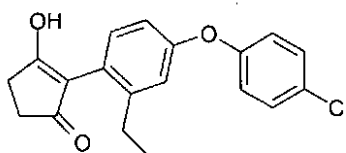
Etapa 5: Preparación de 2-[4-(6-cloroquinolin-2-iloxi)-2,6-dimetilfenil]-4-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclopentano-1,3-diona

20

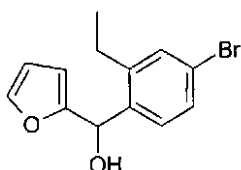


Una suspensión de 2-(4-hidroxi-2,6-dimetilfenil)-4-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclopentano-1,3-diona (0.104g, 0.00033mol), 2,6-dicloroquinolina (0.065g, 0.00033mol) y carbonato de potasio (0.140g, 0.00101mol) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (3ml) se calienta a 140°C durante 40 minutos bajo irradiación por microondas. Después de enfriar a temperatura ambiente la mezcla de reacción se apaga con ácido clorhídrico al 2M y se extrae con acetato de etilo. La fase orgánica se separa, se lava con agua destilada luego se seca sobre sulfato de magnesio anhidro. La mezcla se filtra, el filtrado se evapora *in vacuo* y el residuo se purifica mediante HPLC de fase inversa preparativo para proporcionar 2-[4-(6-cloroquinolin-2-iloxi)-2,6-dimetilfenil]-4-(tetrahidropiran-4-ilmetil)ciclopentano-1,3-diona.

Ejemplo 6: Preparación de 2-[4-(4-clorofenoxi)-2-etilfenil]ciclopentano-1,3-diona



Etapa 1: Preparación de (4-bromo-2-etilfenil)furan-2-il metanol



5

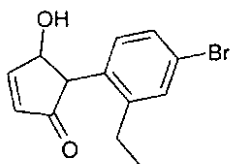
Se agitan limaduras de magnesio (1.16g, 0.048mol) bajo una atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos, seguido por la adición en forma de gotas de 4-bromo-2-etil-1-yodobenceno (15.0g, 0.048mol) como una solución en tetrahidrofurano anhidro (40ml), hasta que el magnesio ya se haya cubierto. Un cristal yodo se agrega y la reacción se calienta hasta reflujo. Después del inicio se detiene el calor externo que empieza y la solución de haluro arilo restante se agrega en tal un índice para mantener un reflujo controlado. Una vez se completa la adición la reacción se calienta a reflujo durante 1 hora y la mezcla luego se enfría a temperatura ambiente. Una solución de furan-2-carbaldehído (4.0ml, 0.048mol) en tetrahidrofurano anhidro (10ml) luego se agrega en forma de gotas, y la suspensión luego se agita a temperatura ambiente durante 20 horas. La reacción se apaga con cloruro de amonio saturado (200ml) y se extrae con acetato de

MS

etilo (200ml). La fase orgánica se separa, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro luego se evapora bajo presión reducida. El producto crudo se purifica mediante cromatografía de columna flash (1:4 de eluyente de acetato de etilo/hexano) para proporcionar (4-bromo-2-etil-fenil)furan-2-il metanol como un aceite café.

Etapa 2: Preparación de rac-5-(4-bromo-2-etilfenil)-4-hidroxíciclopent-2-enona

10



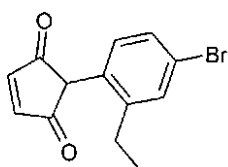
A una solución de (4-bromo-2-etilfenil)furan-2-il-metanol (13.6g, 0.039mol) en acetona (300ml) y agua (30ml) a 55°C se agrega ácido polifosfórico (5.0g, 0.05mol). Después de agitar a esta temperatura durante 20 horas la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente luego se concentra *in vacuo*. El producto crudo luego se somete a partición entre acetato de etilo (200ml) y agua (200ml), y la fase orgánica se separa. Después de secar sobre sulfato de magnesio anhidro, se remueven todos los disolventes y el producto crudo se purifica mediante cromatografía de columna flash (1:1 acetato de etilo/hexano) para

20

146

proporcionar 5-(4-bromo-2-etilfenil)-4-hidroxíciclopent-2-enona como una goma café.

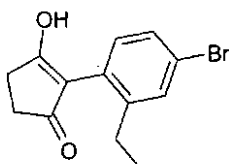
Etapa 3: Preparación de 2-(4-bromo-2-etilfenil)ciclopent-4-eno-
5 1,3-diona



A una solución de 5-(4-bromo-2-etilfenil)-4-hidroxíciclopent-2-
10 enona (10.14g, 0.036mol) en acetona (150ml) a 5°C se agrega trióxido de cromo en ácido sulfúrico concentrado (24ml, 0.039mol, solución al 1.64M), en tal un índice para mantener la temperatura entre 10°C a 15°C. La mezcla de reacción se agita adicionalmente a temperatura ambiente durante 30 minutos, seguido por la adición
15 de isopropanol (150ml) y agitación adicional a temperatura ambiente durante 2 horas. La suspensión verde se somete a partición entre acetato de etilo (200ml) y agua (300ml), y la capa orgánica se separa. Después de secar sobre sulfato de magnesio anhidro, se remueven los disolventes *in vacuo* para
20 proporcionar 2-(4-bromo-2-etilfenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona como una goma naranja.

147

Etapa 4: Preparación de 2-(4-bromo-2-etilfenil)ciclopentano-1,3-diona



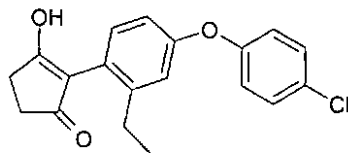
5

A una suspensión de polvo de zinc (2.0g, 0.03mol) en ácido acético glacial (30ml) se agrega una solución de 2-(4-bromo-2-etilfenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona (1.20g, 0.0043mol) en ácido acético glacial (20ml) en forma de gotas durante 10 minutos.

Después de la agitación de la suspensión resultante durante 20 horas a temperatura ambiente la mezcla de reacción se filtra a través de tierra diatomácea y el filtrado se evapora bajo presión reducida para proporcionar 2-(4-bromo-2-etilfenil)ciclopentano-1,3-diona como un sólido rosado.

15

Etapa 5: Preparación de 2-[4-(4-clorofenoxi)-2-etilfenil]-ciclopentano-1,3-diona

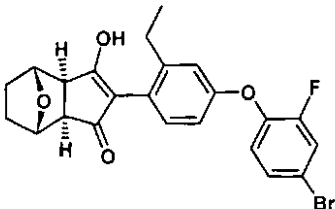


148

20

A una mezcla de 2-(4-bromo-2-etilfenil)ciclopentano-1,3-diona (0.20g, 0.0007mol), 4-clorofenol (0.180g, 0.0014mol), carbonato de cesio (0.460g, 0.0014mol), triflato de cobre (10mg, 0.00003mol) y tamices moleculares activados 4 Å (0.30g) se agrega
 5 tolueno anhidro (7ml). La mezcla luego se calienta a 160°C durante 1 hora bajo irradiación por microondas, seguido por dilución con acetato de etilo (50ml) y ácido clorhídrico al 2M (50ml). La fase orgánica se separa, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra bajo presión reducida. El
 10 producto crudo se purifica mediante HPLC de fase inversa preparativo para proporcionar 2-[4-(4-clorofenoxi)-2-etilfenil]-3-hidroxíciclopent-2-enona como un sólido crema.

Se preparan los compuestos adicionales en la Tabla T1 y Tabla P1
 15 adelante mediante métodos similares utilizando materiales de partida apropiados.

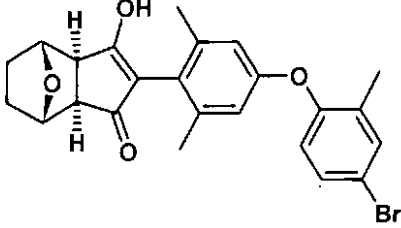
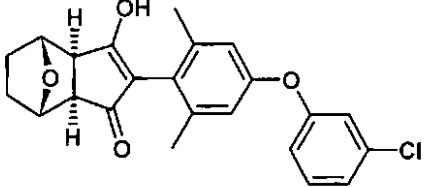
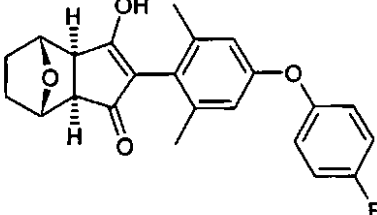
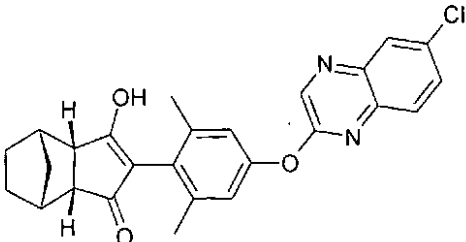
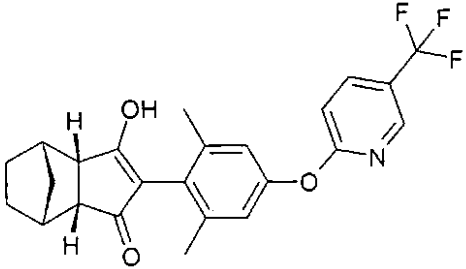
Número de Compuesto	Estructura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que se indique) u otros datos físicos
A-1		d ₄ -MeOH: δ 7.49 (m, 1H), 7.34 (m, 1H), 7.05 (d, 1H), 7.01 (d, 1H), 6.92 (dd, 1H), 6.80 (m, 1H), 4.62 (br. t, 2H), 2.86 (s, 2H), 2.47 (q, 2H), 1.88-1.79 (m, 2H), 1.65-1.71 (m, 2H), 1.08 (t, 3H)

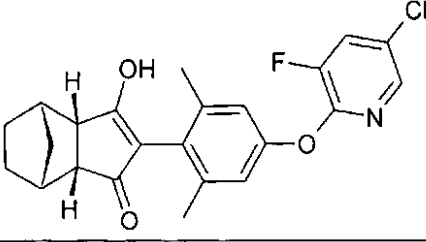
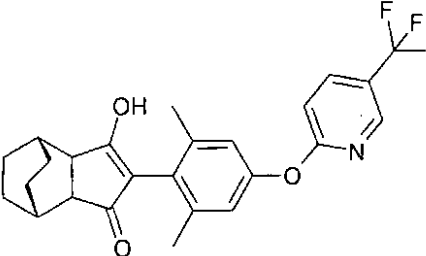
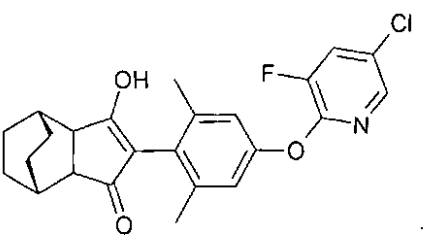
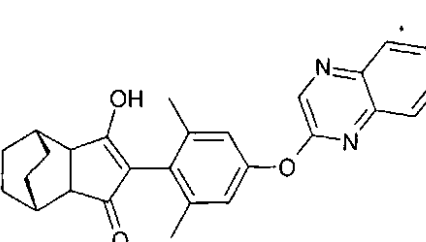
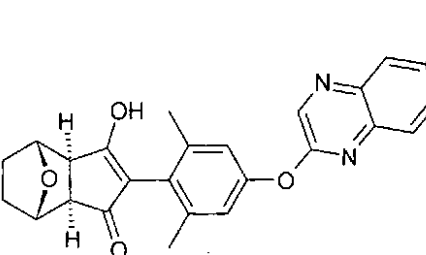
149

Número de Compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A-2		$\text{d}_4\text{-MeOH}$: δ 7.35 (m, 2H), 7.01 (m, 3H), 6.94 (m, 1H), 6.83 (dd, 1H), 4.62 (m, 2H), 2.86 (s, 2H), 2.47 (q, 2H), 1.89-1.79 (m, 2H), 1.68 (m, 2H), 1.08 (t, 3H)
A-3		$\text{d}_4\text{-MeOH}$: δ 7.45 (dd, 1H), 7.29 (m, 1H), 6.99 (t, 1H), 6.66 (s, 2H), 4.59 (t, 2H), 2.85 (s, 2H), 2.05 (s, 6H), 1.84-1.76 (m, 2H), 1.69-1.62 (m, 2H).
A-4		$\text{d}_4\text{-MeOH}$: δ 7.33 (m, 2H), 6.99 (m, 2H), 6.72 (s, 2H), 4.62 (m, 2H), 2.89 (s, 2H), 2.08 (s, 6H), 1.89-1.80 (m, 2H), 1.69 (m, 2H).
A-5		$\text{d}_4\text{-MeOH}$: δ 7.29-7.05 (m, 4H), 6.66 (s, 2H), 4.64-4.57 (m, 2H), 2.88 (s, 2H), 2.07 (s, 6H), 1.87-1.78 (m, 2H), 1.72-1.63 (m, 2H).
A-6		$\text{d}_4\text{-MeOH}$: δ 7.20-7.08 (m, 2H), 6.97 (m, 1H), 6.65 (s, 2H), 4.64-4.58 (m, 2H), 2.87 (s, 2H), 2.07 (s, 6H), 1.88-1.79 (m, 2H), 1.72-1.64 (m, 2H).
A-7		$\text{d}_4\text{-MeOH}$: δ 7.35 (dd, 1H), 7.19 (m, 1H), 7.08 (t, 1H), 6.69 (s, 2H), 4.66-4.57 (m, 2H), 2.87 (s, 2H), 2.08 (s, 6H), 1.88-1.78 (m, 2H), 1.72-1.65 (m, 2H).

Número de Compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A-8		$\text{d}_4\text{-MeOH}$: δ 7.16-7.01 (m, 2H), 6.88 (t, 1H), 6.72 (s, 2H), 4.64-4.59 (m, 2H), 2.88 (s, 2H), 2.09 (s, 6H), 1.88-1.79 (m, 2H), 1.73-1.65 (m, 2H).
A-9		$\text{d}_4\text{-MeOH}$: δ 7.21 (m, 1H), 6.88-6.75 (m, 2H), 6.70 (s, 2H), 4.62-4.56 (m, 2H), 2.85 (s, 2H), 2.07 (s, 6H), 1.84-1.76 (m, 2H), 1.70-1.61 (m, 2H).
A-10		$\text{d}_4\text{-MeOH}$: δ 7.49 (dd, 1H), 7.28 (m, 1H), 7.13 (m, 1H), 7.03 (dd, 1H), 6.62 (s, 2H), 4.62-4.55 (m, 2H), 2.84 (s, 2H), 2.05 (s, 6H), 1.85-1.76 (m, 2H), 1.70-1.61 (m, 2H).
A-11		$\text{d}_4\text{-MeOH}$: δ 7.44 (m, 2H), 6.90 (m, 2H), 6.69 (s, 2H), 4.594 (m, 2H), 2.85 (s, 2H), 2.05 (s, 6H), 1.84-1.77 (m, 2H), 1.66 (m, 2H).
A-12		$\text{d}_4\text{-MeOH}$: δ 7.66 (d, 1H), 7.40 (dd, 1H), 6.91 (d, 1H), 6.65 (s, 2H), 4.59 (m, 2H), 2.85 (s, 2H), 2.05 (s, 6H), 1.84-1.76 (m, 2H), 1.69-1.62 (m, 2H).

151

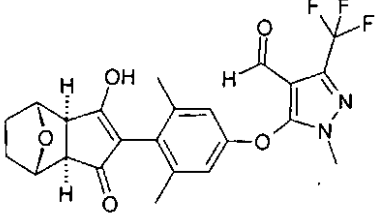
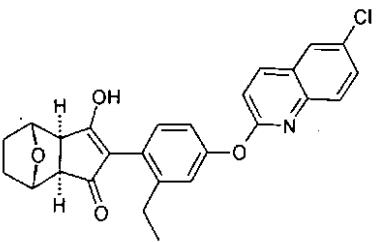
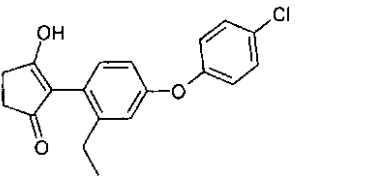
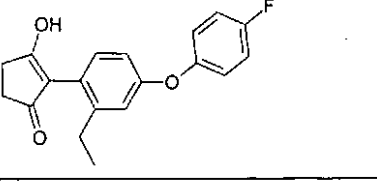
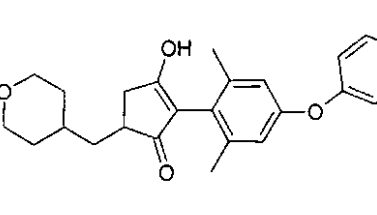
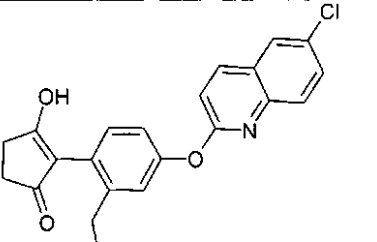
Número de Compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A-13		$\text{d}_4\text{-MeOH} + 2$ gotas $\text{d}_6\text{-DMSO}$: δ 7.46 (d, 1H), 7.33 (dd, 1H), 6.82 (d, 1H), 6.62 (s, 2H), 4.62 (m, 2H), 2.88 (s, 2H), 2.25 (s, 3H), 2.07 (s, 6H), 1.87-1.79 (m, 2H), 1.73-1.65 (m, 2H).
A-14		$\text{d}_4\text{-MeOH}$: δ 7.28 (t, 1H), 7.06 (m, 1H), 6.96 (t, 1H), 6.91 (dd, 1H), 6.72 (s, 2H), 4.60 (t, 2H), 2.86 (s, 2H), 2.07 (s, 6H), 1.85-1.77 (m, 2H), 1.70-1.62 (m, 2H).
A-15		$\text{d}_4\text{-MeOH}$: δ 7.13-6.96 (m, 4H), 6.68 (s, 2H), 4.62 (m, 2H), 2.88 (s, 2H), 2.07 (s, 6H), 1.88-1.77 (m, 2H), 1.72-1.63 (m, 2H).
A-16		δ 8.30 (s, 1H), 8.02 (d, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.68 (dd, 1H), 6.92 (s, 2H), 3.27 (m, 1H), 3.01 (m, 1H), 2.73 (m, 2H), 2.22 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 1.80-1.49 (m, 6H).
A-17		δ 8.47 (s, 1H), 8.34 (dd, 1H), 7.45 (d, 1H), 6.88 (s, 2H), 3.30 (m, 2H), 2.76 (m, 2H), 2.23 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 1.83 (d, 1H), 1.75 (d, 1H), 1.64 (d, 2H), 1.43 (d, 2H).
A-18		δ 7.86 (s, 1H), 7.71 (d, 1H), 6.84 (s, 2H), 3.28 (m, 2H), 2.74 (m, 2H), 2.20 (s, 3H), 2.07 (s, 3H),

Número de Compuesto	Estructura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que se indique) u otros datos físicos
		1.81(d, 1H), 1.75 (d 1H), 1.63 (d, 2H), 1.41 (d 2H).
A-19		δ 8.37 (s, 1H), 7.91 (dd, 1H), 7.08(d, 1H), 6.87 (s, 2H), 3.00 (m, 1H), 2.69 (m, 1H), 2.23 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 2.14 (m, 1H), 1.83-1.40 (m, 9H).
A-20		δ 7.82(s, 1H), 7.52(d, 1H), 6.86 (s, 2H), 3.38 (s, 1H), 2.77 (m, 2H), 2.19 (s, 3H), 2.15 (m, 2H), 2.11 (s, 3H), 1.81-1.55 (m, 6H), 1.45 (m 2H).
A-21		δ 8.67 (s, 1H), 8.04 (d, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.62(dd, 1H), 6.96 (s, 2H), 2.94 (m, 1H), 2.62 (m, 1H), 2.26 (s, 3H), 2.20 (m, 2H), 2.18 (s, 3H), 1.80-1.6 (m, 6H), 1.45 (m, 2H).
A-22		δ 8.26 (s, 1H), 8.01 (d, 1H), 7.70-7.58 (m, 2H), 6.93 (s, 1H), 6.88 (s, 1H), 4.77(m, 2H), 3.01 (m, 1H), 2.75 (m, 1H), 2.15 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 2.00-1.50 (m, 4H).
A-23		δ 8.31 (s, 1H), 7.91 (dd, 1H), 7.06 (d, 1H), 6.83 (s, 2H), 4.69 (m, 2H), 2.82 (m, 2H), 2.14 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 1.85 (m, 2H), 1.60 (m, 2H).

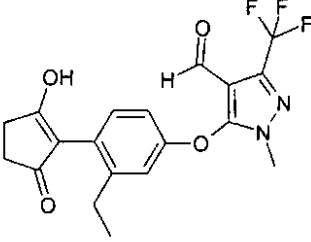
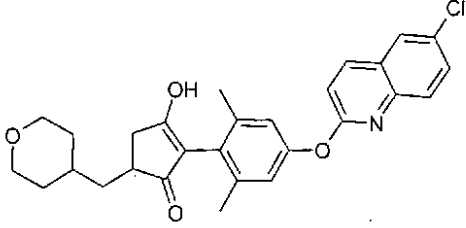
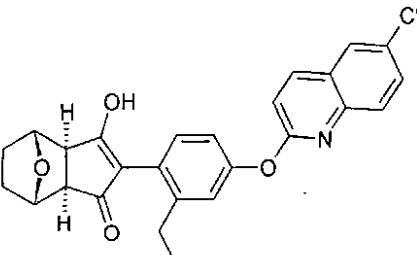
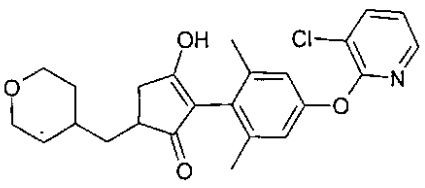
153

Número de Compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A-24		δ 7.76(s, 1H), 7.51(d, 1H), 6.81 (s, 2H), 4.63(m, 2H), 2.76 (m, 2H), 2.11 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 1.81(m, 2H), 1.55 (m, 2H).
A-25		δ 7.93 (d, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.56 (d, 1H), 7.40 (dd, 1H), 6.95 (d, 1H), 6.73 (s, 2H), 4.5(m, 2H), 2.63 (m, 2H), 1.98 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 1.66 (m, 2H), 1.43 (m, 2H).
A-26		δ 7.81 (s, 1H), 7.65 (s, 1H), 6.86 (s, 2H), 4.52(m, 2H), 2.64 (m, 2H), 1.98 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 1.69 (m, 2H), 1.45 (m, 2H).
A-27		δ 6.90 (s, 2H), 2.50 (m, 2H), 2.17(s, 3H), 2.09 (s, 5H), 1.56 (m, 6H), 1.34 (m, 2H).
A-28		δ 6.97(s, 2H), 4.70(m, 2H), 2.62 (s, 2H), 2.19(s, 3H), 2.17 (s, 3H), 1.85 (m, 2H), 1.60 (m, 2H).
A-29		δ 9.83 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 6.98(s, 2H), 4.77(s, 2H), 2.99 (s, 2H), 2.14 (s, 6H),

154

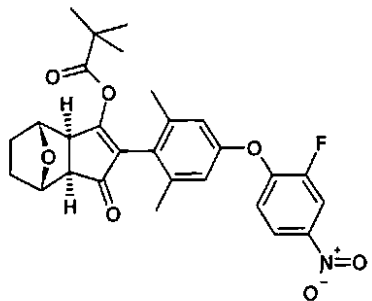
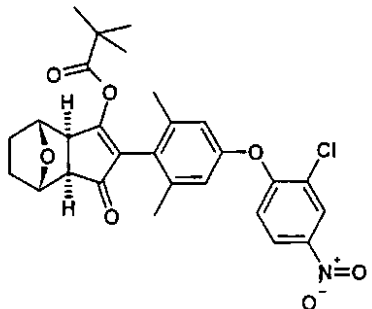
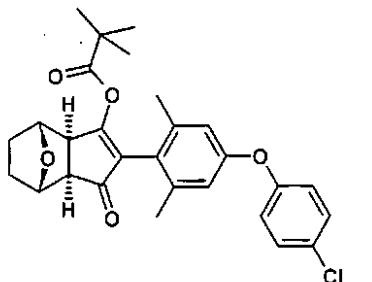
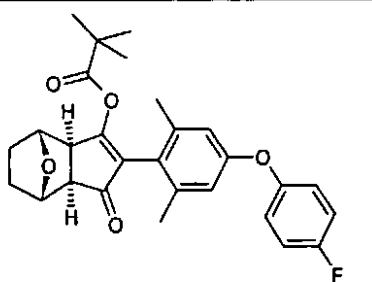
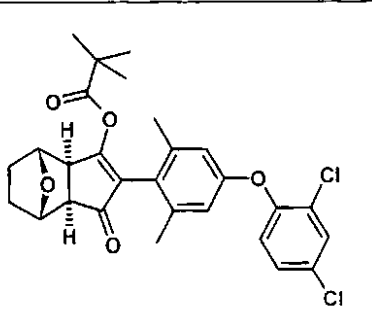
Número de Compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 , a menos que se indique) u otros datos físicos
		1.91 (m, 2H), 1.65 (m, 2H).
A-30		δ 9.69 (s, 1H), 6.63 (s, 2H), 4.68 (m, 2H), 3.77 (s, 3H), 2.78 (s, 2H), 2.13 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 1.84 (m, 2H), 1.58 (m, 2H).
A-31		δ 8.05 (d, 1H), 7.75 (m, 1H), 7.64 (d, 1H), 7.52 (m, 1H), 7.20-7.00 (m, 4H), 4.72 (m, 2H), 2.88 (m, 2H), 2.52 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.60 (m, 2H), 1.13 (t, 3H).
A-32		δ 7.29 (m, 2H), 7.04 (d, 1H), 6.96 (m, 2H), 6.92 (m, 1H), 6.80 (m, 1H), 2.67 (s, 4H), 2.48 (q, 2H), 1.10 (t, 3H)
A-33		δ 7.10-6.95 (m, 5H), 6.90 (m, 1H), 6.77 (m, 1H), 2.66 (s, 4H), 2.48 (q, 2H), 1.10 (t, 3H)
A-34		δ 7.28 (m, 2H), 6.96 (m, 2H), 6.68 (s, 2H), 3.98 (m, 2H), 3.42 (m, 2H), 2.83 (m, 2H), 2.38 (d, 1H), 2.09 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 1.93 (m, 1H), 1.80-1.60 (m, 3H), 1.50-1.25 (m, 3H).
A35		δ 8.12 (d, 1H), 7.78 (m, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.58 (m, 1H), 7.19 (d, 1H), 7.13 (m, 2H), 7.04 (m, 1H), 2.71 (s, 4H), 2.52 (q, 2H), 1.13 (t, 3H)

155

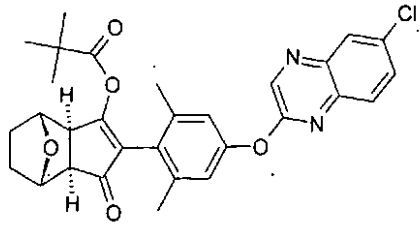
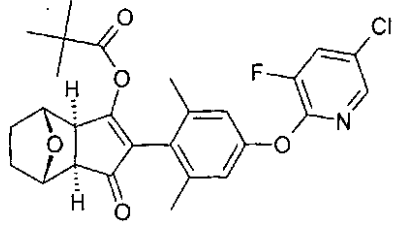
Número de Compuesto	Estructura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que se indique) u otros datos físicos
A-36		δ 9.67 (s, 1H), 7.04 (d, 1H), 6.95 (m, 1H), 6.75 (m, 1H), 3.84 (s, 3H), 2.70 (s, 4H), 2.49 (q, 2H), 1.11 (t, 3H)
A-37		δ 8.68 (d, 1H), 8.10 (d, 1H), 8.04 (m, 1H), 7.93 (m, 1H), 7.54 (d, 1H), 6.95 (s, 2H), 4.20 (m, 2H), 3.60 (m, 2H), 3.06 (m, 2H), 2.55 (m, 1H), 2.15 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 2.00 (m, 1H), 1.78 (m, 3H), 1.48 (m, 3H).
A-38		δ 8.05 (d, 1H), 7.75 (m, 1H), 7.64 (d, 1H), 7.52 (m, 1H), 7.20-7.00 (m, 4H), 4.72 (m, 2H), 2.88 (m, 2H), 2.52 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.60 (m, 2H), 1.13 (t, 3H).
A-39		δ 7.90 (m, 1H), 7.78 (m, 1H), 6.96 (m, 1H), 6.84 (s, 2H), 3.95 (m, 2H), 3.39 (m, 2H), 2.83 (m, 2H), 2.32 (m, 1H), 2.11 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 1.90 (m, 1H), 1.64 (m, 3H), 1.34 (m, 3H).

Número de Compuesto	Estructura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que se indique) o otros datos físicos
---------------------	------------	---

156

Número de Compuesto	Estructura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que se indique) o otros datos físicos
P-1		δ 7.82-7.74 (m, 2H) 7.08 (m, 1H), 6.48 (m, 2H), 4.79 (d, 2H), 3.20 (d, 1H), 2.82 (d, 1H), 2.08 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.99-1.82 (m, 2H), 1.68-1.55 (m, 2H), 1.27 (s, 9H).
P-2		δ 8.16 (d, 1H), 7.82 (dd, 1H), 6.96 (d, 1H), 6.52 (dd, 2H), 4.79 (t, 2H), 3.22 (d, 1H), 2.83 (d, 1H), 2.13 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.99-1.81 (m, 2H), 1.67-1.59 (m, 2H), 1.28 (s, 9H).
P-3		δ 7.27 (d, 2H), 6.91 (d, 2H), 6.67 (d, 2H), 4.76 (d, 1H), 4.56 (d, 1H), 3.45 (d, 1H), 2.80 (d, 1H), 2.11 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.96-1.79 (m, 2H), 1.69-1.54 (m, 2H), 1.13 (s, 9H).
P-4		δ 7.04-6.91 (m, 4H), 6.63 (d, 2H), 4.75 (d, 1H), 4.56 (d, 1H), 3.45 (d, 1H), 2.80 (d, 1H), 2.10 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.95-1.78 (m, 2H), 1.68-1.53 (m, 2H), 1.13 (s, 9H).
P-5		δ 7.33 (d, 1H), 7.05 (dd, 1H), 6.88 (d, 1H), 6.64 (m, 2H), 4.77 (m, 1H), 4.65 (m, 1H), 3.08 (d, 1H), 2.77 (d, 1H), 2.15 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 1.89-1.76 (m, 2H), 1.64-1.53 (m, 2H), 1.32 (s, 9H).

157

Número de Compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) o otros datos físicos
P-6		δ 8.56 (s, 1H), 8.04 (d, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.72 (dd, 1H), 6.59 (d, 1H), 6.52 (d, 1H), 4.80 (d, 1H), 4.69 (d, 1H), 3.69 (d, 1H), 2.89 (d, 1H), 2.18 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 1.88 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 1.28 (s, 9H).
P-7		δ 7.80 (s, 1H), 7.35 (d, 1H), 6.57 (d, 1H), 6.54 (d, 1H), 4.76 (d, 1H), 4.73 (d, 1H), 3.34 (d, 1H), 2.82 (d, 1H), 2.11 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.86 (m, 2H), 1.60 (m, 2H), 1.31 (s, 9H).

Cabe notar que ciertos compuestos de la invención existen como una mezcla en cualquier relación de isómeros, que incluyen atropisómeros, anotados anteriormente, bajo las condiciones

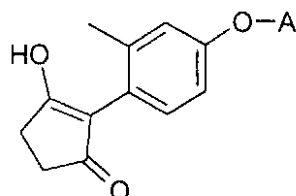
5 utilizadas para obtener los datos ^1H RMN. Cuando esto ha ocurrido, los datos característicos se reportan para todos los isómeros presentes a temperatura ambiente en el disolvente especificado. A menos que se indique otra cosa, se registran los espectros de RMN de protón a temperatura ambiente.

10

Los compuestos de las siguientes Tablas 1 a 39 se pueden obtener una forma análoga.

La Tabla 1 cubre los compuestos del siguiente tipo

158



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

5

Tabla 1

Número de Compuesto	A	Número de Compuesto	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
1.013	3-clorofenilo	1.014	3-cianofenilo
1.015	3-difluorometooxifenil	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

159

Número de Compuesto	A	Número de Compuesto	A
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-

Número de Compuesto	A	Número de Compuesto	A
			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

Número de Compuesto	A	Número de Compuesto	A
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

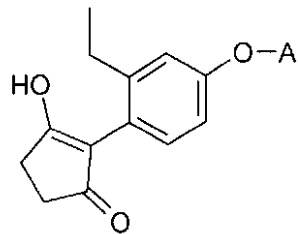
Número de Compuesto	A	Número de Compuesto	A
1.169	5-cloropirimidin-2-ilo	1.170	5-bromopirimidin-2-ilo
1.171	6-cloropiridazin-3-il	1.172	6-bromopiridazin-3-ilo
1.173	quinolina-2-ilo	1.174	6-fluoroquinolin-2-ilo
1.175	7-fluoroquinolin-2-ilo	1.176	6-cloroquinolin-2-ilo
1.177	7-cloroquinolin-2-ilo	1.178	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-y
1.197	7-bromoquinazolin-2-ilo	1.198	6-trifluorometilquinazolin-2-ilo
1.199	7-trifluorometilquinazolin-2-ilo	1.200	benzoxazol-2-ilo
1.201	5-fluorobenzoxazol-2-ilo	1.202	6-fluorobenzoxazol-2-ilo
1.203	5-clorobenzoxazol-2-ilo	1.204	6-clorobenzoxazol-2-ilo
1.205	5-bromobenzoxazol-2-ilo	1.206	6-bromobenzoxazol-2-ilo

163

Número de Compuesto	A	Número de Compuesto	A
1.207	5-trifluorometilbenzoxazol-2-ilo	1.208	6-trifluorometilbenzoxazol-2-ilo
1.209	benzotiazol-2-ilo	1.210	5-fluorobenzotiazol-2-ilo
1.211	6-fluorobenzotiazol-2-ilo	1.212	5-clorobenzotiazol-2-ilo
1.213	6-clorobenzotiazol-2-ilo	1.214	5-bromobenzotiazol-2-ilo
1.215	6-bromobenzotiazol-2-ilo	1.216	5-trifluorometilbenzotiazol-2-ilo
1.217	6-trifluorometilbenzotiazol-2-ilo	1.218	benzo[1,2,4]triazin-3-ilo
1.219	6-fluorobenzo[1,2,4]triazin-3-ilo	1.220	7-fluorobenzo[1,2,4]triazin-3-ilo
1.221	6-clorobenzo[1,2,4]triazin-3-ilo	1.222	7-clorobenzo[1,2,4]triazin-3-ilo
1.223	6-bromobenzo[1,2,4]triazin-3-ilo	1.224	7-bromobenzo[1,2,4]triazin-3-ilo
1.225	6-trifluorometilbenzo[1,2,4]-triazin-3-ilo	1.226	7-trifluorometilbenzo[1,2,4]triazin-3-ilo

La Tabla 2 cubre los compuestos del siguiente tipo

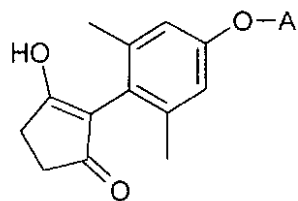
164



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

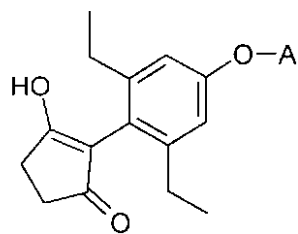
La Tabla 3 cubre los compuestos del siguiente tipo

5



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

10 La Tabla 4 cubre los compuestos del siguiente tipo

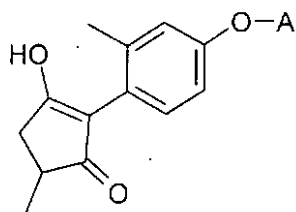


en donde A es como se define en la Tabla 1.

15

La Tabla 5 cubre los compuestos del siguiente tipo

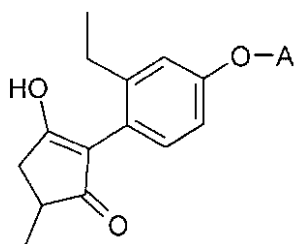
165



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

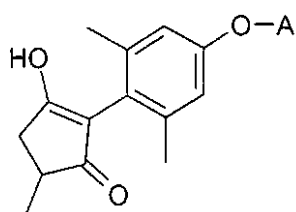
5

La Tabla 6 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

La Tabla 7 cubre los compuestos del siguiente tipo

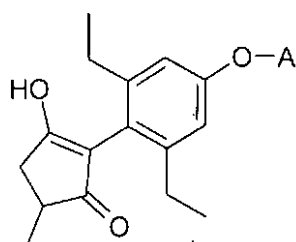


15

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

166

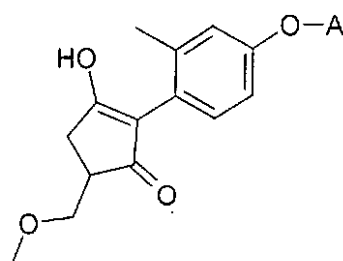
La Tabla 8 cubre los compuestos del siguiente tipo



5

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

La Tabla 9 cubre los compuestos del siguiente tipo



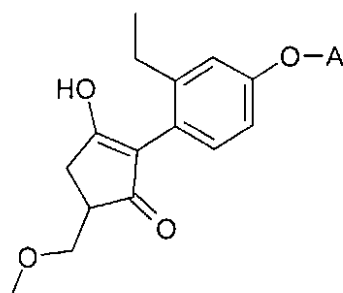
10

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

La Tabla 10 cubre los compuestos del siguiente tipo

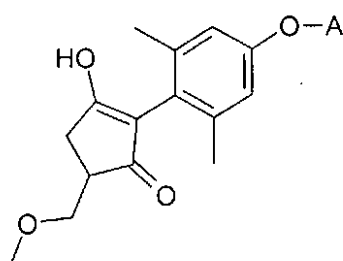
15

167



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

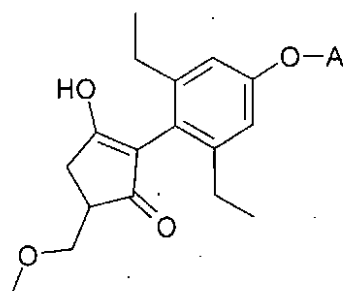
5 La Tabla 11 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

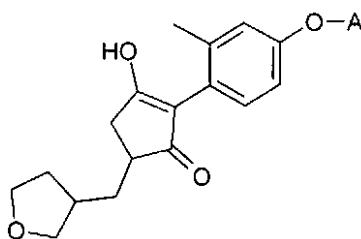
10

La Tabla 12 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

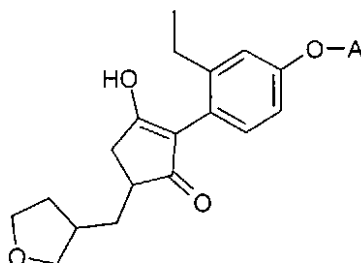
La Tabla 13 cubre los compuestos del siguiente tipo



5

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

La Tabla 14 cubre los compuestos del siguiente tipo

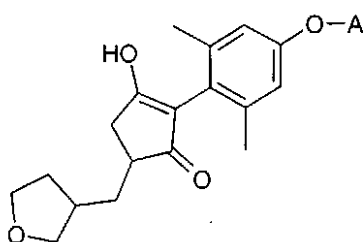


10

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

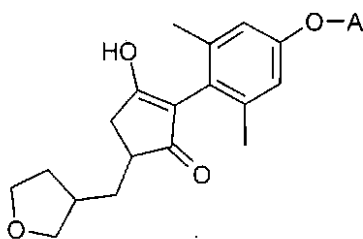
15 La Tabla 15 cubre los compuestos del siguiente tipo

169



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

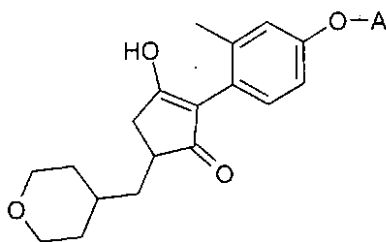
5 La Tabla 16 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

10

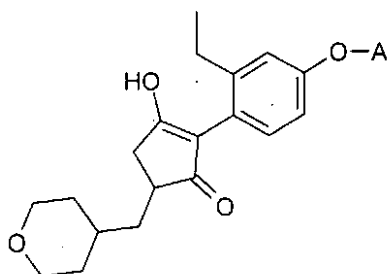
La Tabla 17 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

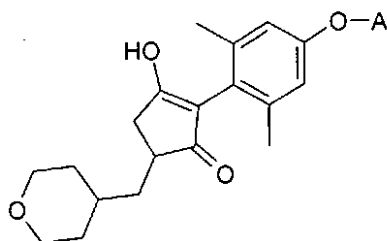
no

La Tabla 18 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

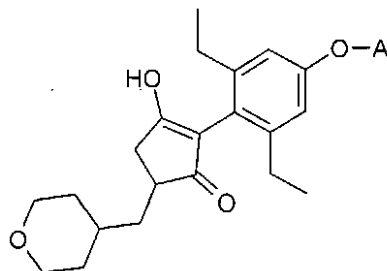
La Tabla 19 cubre los compuestos del siguiente tipo



10

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

La Tabla 20 cubre los compuestos del siguiente tipo



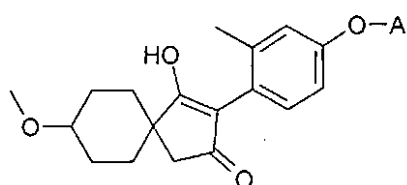
15

171

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

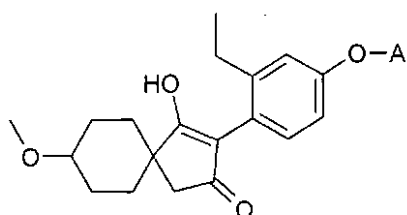
La Tabla 21 cubre los compuestos del siguiente tipo

5



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

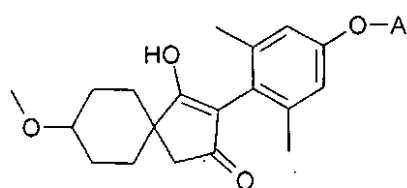
10 La Tabla 22 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

15

La Tabla 23 cubre los compuestos del siguiente tipo

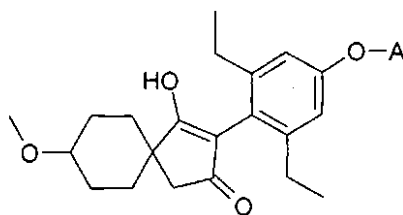


772

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

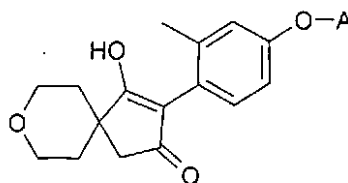
La Tabla 24 cubre los compuestos del siguiente tipo

5



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

10 La Tabla 25 cubre los compuestos del siguiente tipo

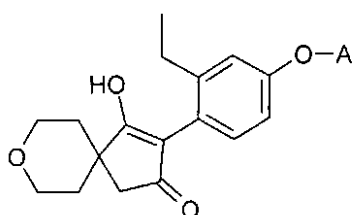


en donde A es como se define en la Tabla 1.

15

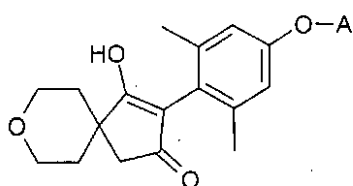
La Tabla 26 cubre los compuestos del siguiente tipo

173



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

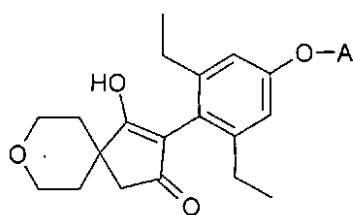
5 La Tabla 27 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

10

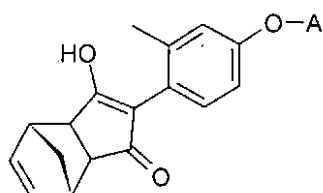
La Tabla 28 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

La Tabla 29 cubre los compuestos del siguiente tipo

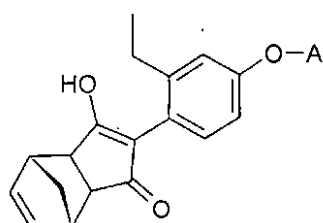
17m



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

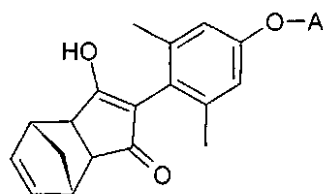
5

La Tabla 30 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

La Tabla 31 cubre los compuestos del siguiente tipo

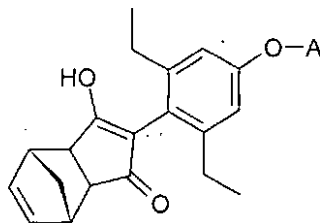


15

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

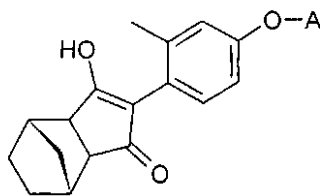
175

La Tabla 32 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

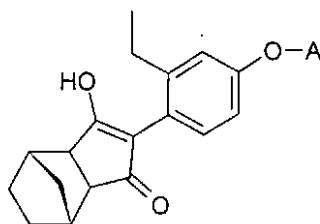
La Tabla 33 cubre los compuestos del siguiente tipo



10

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

La Tabla 34 cubre los compuestos del siguiente tipo

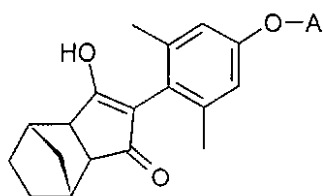


15

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

176

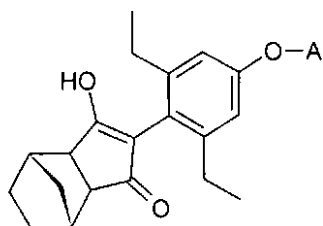
La Tabla 35 cubre los compuestos del siguiente tipo



5

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

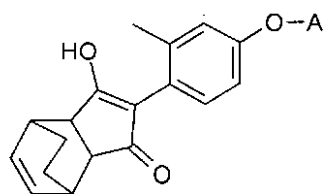
La Tabla 36 cubre los compuestos del siguiente tipo



10

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

La Tabla 37 cubre los compuestos del siguiente tipo

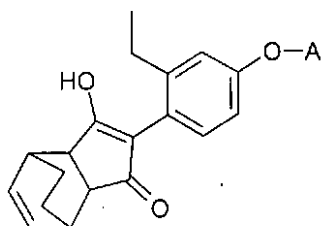


15

177

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

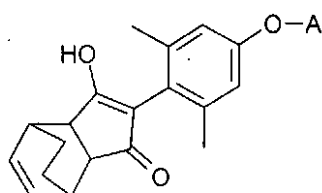
La Tabla 38 cubre los compuestos del siguiente tipo



5

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

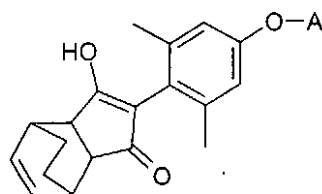
La Tabla 39 cubre los compuestos del siguiente tipo



10

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

15 La Tabla 40 cubre los compuestos del siguiente tipo

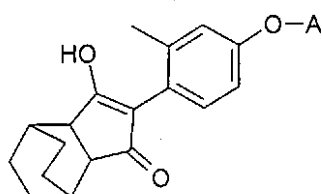


178

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

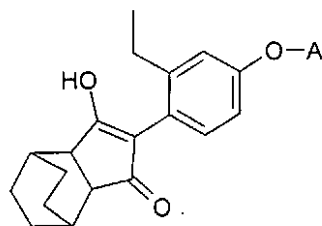
La Tabla 41 cubre los compuestos del siguiente tipo

5



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

10 La Tabla 42 cubre los compuestos del siguiente tipo

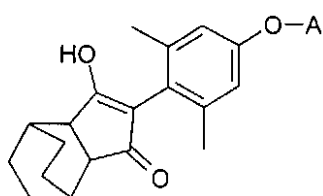


en donde A es como se define en la Tabla 1.

15

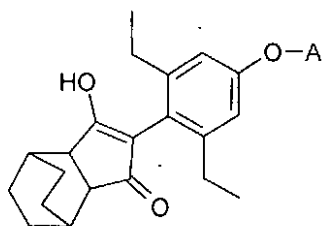
La Tabla 43 cubre los compuestos del siguiente tipo

179



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

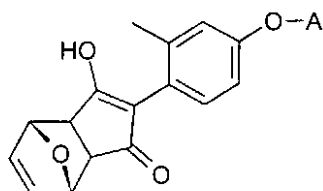
5 La Tabla 44 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

10

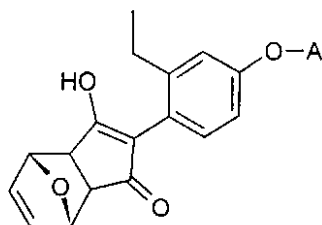
La Tabla 45 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

La Tabla 46 cubre los compuestos del siguiente tipo

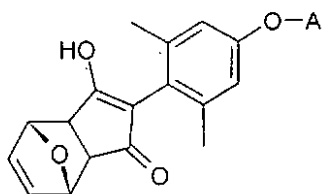
180



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

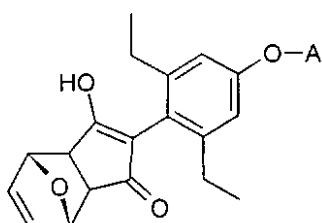
5

La Tabla 47 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

La Tabla 48 cubre los compuestos del siguiente tipo

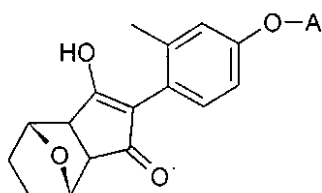


15

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

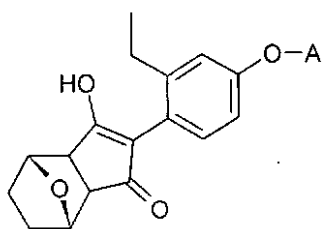
181

La Tabla 49 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

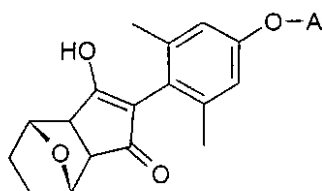
La Tabla 50 cubre los compuestos del siguiente tipo



10

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

La Tabla 51 cubre los compuestos del siguiente tipo

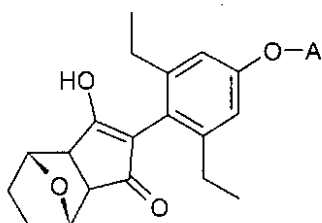


15

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

182

La Tabla 52 cubre los compuestos del siguiente tipo



5

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

Ejemplos Biológicos

- 10 Las semillas de una variedad de especies de pruebas se siembran en suelo estándar en materas. Después de cultivo durante un día (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 de luz; 65 % de humedad), las plantas se
- 15 rocían con una solución de rociado acuosa derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en solución de acetona / agua (50:50) que contiene 0.5% de Tween 20 (polioxietileno monolaurato sorbitan, CAS RN 9005-64-5). Las plantas de prueba luego se hacen crecer en un invernadero bajo condiciones
- 20 controladas en un invernadero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65 % de humedad) y se hidrata dos veces diariamente. Después de 13 días para pre y post-emergencia, se evalúa la prueba (100 =

183

daño total a la planta; 0 = sin daño a la planta).

Plantas de prueba:

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

Actividad Pre-Emergencia

Número de Compuesto	Índice g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-1	250	20	20	30	0
A-2	250	60	30	30	0
A-3	250	80	80	90	30
A-4	250	80	100	90	70
A-5	250	50	40	60	30
A-6	250	80	70	70	30
A-7	250	90	70	100	90
A-8	250	30	40	40	0
A-9	250	60	20	50	0
A-10	250	20	10	10	0
A-11	250	100	90	70	90
A-12	250	70	40	60	10
A-13	250	60	60	70	0
A-14	250	70	40	80	0
A-15	250	90	60	70	70
A-16	250	0	0	10	0
A-17	250	0	0	30	0
A-18	250	0	10	40	0
A-19	250	0	0	10	0
A-20	250	20	40	60	0
A-21	250	30	10	50	0
A-22	250	80	50	90	50
A-23	250	90	30	90	20

184

Número de Compuesto	Índice g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-24	250	80	100	70	60
A-25	250	80	40	70	30
A-26	250	100	90	100	60
A-32	250	10	0	50	0
A-34	250	70	80	70	30
A35	250	0	0	70	0
A-37	250	0	10	90	10
A-38	250	70	80	100	0
P-3	250	90	100	100	90
P-4	250	90	80	100	70

Actividad Post-Emergencia

Número de Compuesto	Índice g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-1	250	70	70	100	80
A-2	250	80	90	100	90
A-3	250	90	100	100	90
A-4	250	100	100	100	90
A-5	250	70	60	90	50
A-6	250	70	90	90	70
A-7	250	100	100	100	90
A-8	250	80	80	90	40
A-9	250	60	60	90	40
A-10	250	30	10	40	0
A-11	250	90	90	100	90
A-12	250	70	80	100	70
A-13	250	60	80	50	30
A-14	250	70	70	80	30
A-15	250	90	90	100	90
A-16	250	0	30	60	0
A-17	250	10	10	40	10
A-18	250	10	30	70	30
A-19	250	0	10	60	10
A-20	250	30	50	70	20
A-21	250	0	10	70	0

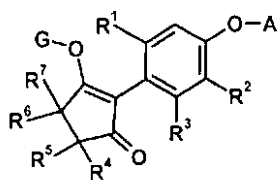
185

Número de Compuesto	Índice g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-22	250	100	100	90	100
A-23	250	50	60	70	80
A-24	250	90	80	90	80
A-25	250	80	90	70	70
A-26	250	100	100	90	70
A-32	250	0	0	0	0
A-34	250	70	80	80	60
A35	250	20	0	80	0
A-37	250	40	50	80	60
A-38	250	80	90	100	80
P-3	250	100	90	100	100
P-4	250	70	90	90	60

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

- 5 1. Un compuesto de la Fórmula I



(I),

en donde

10

A es un anillo o heteroanillo mono o bicíclico que contiene un heteroátomo seleccionado de nitrógeno, oxígeno y azufre, y que se sustituye o no se sustituye,

15

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

20

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

187

R^4 , R^5 , R^6 , y R^7 son independientemente uno del otro
 hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_6 opcionalmente sustituido,
 cicloalquilo C_3-C_7 opcionalmente sustituido, alquenilo C_2-C_6
 5 opcionalmente sustituido, cicloalquenilo C_5-C_7 opcionalmente
 sustituido, alquinilo C_2-C_6 opcionalmente sustituido, alcoxi
 C_1-C_6 opcionalmente sustituido, cicloalquiloxi C_3-C_7
 opcionalmente sustituido, alquiltio C_1-C_6 opcionalmente
 sustituido, alquilsulfinilo C_1-C_6 opcionalmente sustituido,
 10 alquilsulfonilo C_1-C_6 opcionalmente sustituido, arilo
 opcionalmente sustituido, ariloxi opcionalmente sustituido,
 ariltio opcionalmente sustituido, arilsulfinilo
 opcionalmente sustituido, arilsulfonilo opcionalmente
 sustituido, heterociclilo opcionalmente sustituido,
 15 heterocicliloxi opcionalmente sustituido, heterocicliltio
 opcionalmente sustituido, heterociclilsulfinilo
 opcionalmente sustituido, heterociclilsulfonilo
 opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente
 sustituido, heteroariloxi opcionalmente sustituido,
 20 heteroariltio opcionalmente sustituido, heteroarilsulfinilo
 opcionalmente sustituido, heteroarilsulfonilo opcionalmente
 sustituido, ciano o amino opcionalmente sustituido, o R^4 y
 R^5 , o R^6 y R^7 junto con los átomos a los que ellos se unen
 forman un carbociclilo o heterociclilo saturado o no

saturado opcionalmente sustituido que contiene uno o dos heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, o R^5 y R^6 , junto con los átomos a los que ellos se unen forman un carbociclilo o heterociclilo saturado o no saturado
 5 opcionalmente sustituido que contiene uno o dos heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, y cuyo carbociclilo se puede puentear adicionalmente mediante alquidiilo C_1-C_2 opcionalmente sustituido o mediante oxígeno,
 y

10

G es hidrógeno o un metal agrícolamente aceptable, sulfonio, grupo protector o amonio.

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

20

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde A se sustituye por halógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alquenilo C_2-C_4 , haloalquenilo C_2-C_4 , alquinilo C_2-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 , alquiltio C_1-C_4 , alquilsulfinilo C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_4 , haloalquiltio C_1-C_4 , haloalquilsulfinilo C_1-C_4 , haloalquilsulfonilo C_1-C_4 , nitro, ciano, cicloalquilo C_3-C_6 , alquilocarbonilo C_1-C_3 ,

189

alcoxycarboniloi C₁-C₄, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo
 C₁-C₃, di-alquilaminocarbonilo C₁-C₃, alquilaminocarboniloxi
 C₁-C₃, di-alquilaminocarboniloxi C₁-C₃, aminotiocarbonilo,
 alquilaminotiocarbonilo C₁-C₃, dialquilaminotiocarbonilo C₁-
 5 C₃, alquilcarbonilamino C₁-C₄, cicloalquilcarbonilamino C₃-C₆,
 alcoxycarbonilamino C₁-C₄, alquiltiocarbonilamino C₁-C₄,
 alcoxí C₁-C₃alquilo C₁-C₃, alquilo C₁-C₆tioalquilo C₁-C₆,
 alquilo C₁-C₆sulfinilalquilo C₁-C₆, alquilsulfonyl C₁-
 C₆alquilo C₁-C₆, alquilsulfonyloxi C₁-C₃,
 10 haloalquilsulfonyloxi C₁-C₃ o dialquilaminosulfonylo C₁-C₆, o
 2 sustituyentes sobre los átomos de carbono adyacentes de A
 juntos forman a alquilenos C₃-C₄, en donde 1 o 2 grupos
 metileno se sustituyen opcionalmente por halógeno, o en
 donde 1 o 2 de estos grupos metileno se reemplazan por
 15 oxígeno.

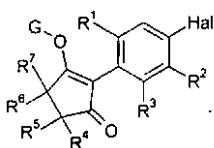
4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 2, en donde A
 es fenilo, naftilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo,
 piridazinilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, cinnolinilo,
 20 quinolinilo, quinazolinilo, quinoxalinylo o benzotriazinilo
 en cada caso sustituido por halógeno, metilo, etilo,
 trifluorometilo, 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, halometoxi o haloetoxi.

5 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*-propilo, ciclopropilo,
10 halógeno, halometoxi o haloetoxi.

8. Un proceso para la preparación de un compuesto de la Fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, en donde G es hidrógeno, que comprende hacer reaccionar un compuesto de la
15 Fórmula (BB)

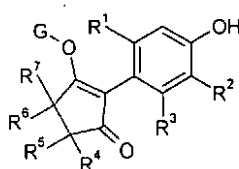


(BB),

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

191

9. Un proceso para la preparación de un compuesto de la Fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, en donde G es hidrógeno, que comprende hacer reaccionar un compuesto de la Fórmula (DD)

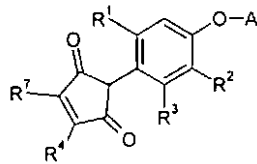


(DD),

en donde y R^1 a R^7 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 la presencia de una base y un disolvente, y en la presencia o ausencia de un catalizador y un ligando.

10. Un proceso para la preparación de un compuesto de la Fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, en donde G es hidrógeno y R^5 y R^6 , junto con los átomos a los que ellos se unen forman un carbociclilo no saturado opcionalmente sustituido que se puentea adicionalmente mediante alquidiilo C_1-C_2 opcionalmente sustituido o oxígeno, que comprende hacer reaccionar un compuesto de la Fórmula (M)

192



(M),

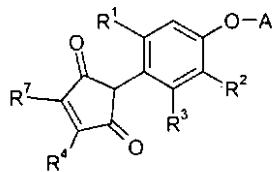
en donde A, R^1 a R^4 y R^7 son como se define en la
 5 reivindicación 1, con un compuesto de la Fórmula (O)



(O),

en donde W es alquildilo C_1-C_2 opcionalmente sustituido o
 10 oxígeno y R_b es hidrógeno o un sustituyente, en la presencia
 de un catalizador y un disolvente.

11. Un compuesto de la Fórmula (M)

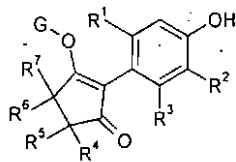


(M),

en donde A, R^1 a R^4 y R^7 son como se define en la
 reivindicación 1.

193

12. Un compuesto de la Fórmula (CC)



(DD).

5

en donde G y R¹ a R⁷ son como se define en la reivindicación 1.

10

13. Una composición herbicida, que, además de comprender adyuvantes de formulación, comprende una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de la Fórmula I.

15

14. Una composición herbicida de acuerdo con la reivindicación 13, que, además de comprender adyuvantes de formulación, comprende una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de la Fórmula I, opcionalmente un herbicida adicional y opcionalmente un protector.

20

15. Un método para controlar pastos y malezas en cultivos de plantas útiles, que comprende aplicar una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de la Fórmula I, o

194

de una composición que comprende tal un compuesto, a las plantas o al sitio de las mismas.

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



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

(10) International Publication Number
WO 2010/089210 A1

(51) International Patent Classification:

C07C 49/753 (2006.01) C07D 215/227 (2006.01)
C07C 45/64 (2006.01) C07D 213/643 (2006.01)
C07D 231/20 (2006.01) A01N 43/08 (2006.01)
C07D 241/44 (2006.01) A01N 43/40 (2006.01)
C07D 277/56 (2006.01) A01N 43/42 (2006.01)
C07D 309/04 (2006.01) A01N 43/56 (2006.01)
C07D 405/12 (2006.01) A01N 43/60 (2006.01)
C07D 493/08 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/EP2010/050758

(22) International Filing Date:

25 January 2010 (25.01.2010)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

0901834.2 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).

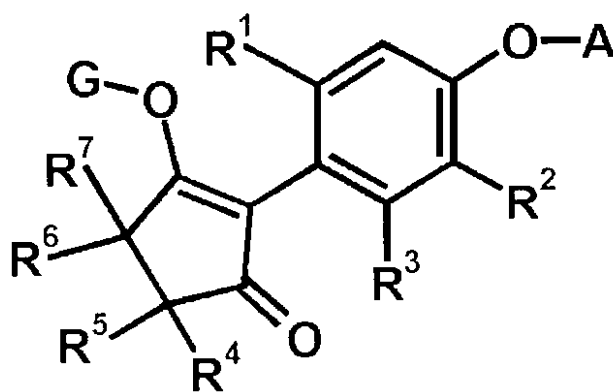
Declarations under Rule 4.17:

— 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),

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

196

WO 2010/089210 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 ☐