



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-100863-00000-0000

Fecha: 2011-08-09 15:02:10

Dep. 2020 DIP. NUEVASOR

Tra. 11 PATENTEINII

Eve: 378 FASEIACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 174

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PCT
SOLICITUD

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N°

11-100863

54. TÍTULO

HERBICIDAS NOVEDOSOS.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

A01N 35/06

71. SOLICITANTE

Syngenta Limited

DOMICILIO

Guildford, Surrey, Reino Unido de la Gran Bretaña

74. APODERADO

DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C.

22-08-2011



**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/EP2010/050491 Fecha 18 de enero de 2010

Publicación Internacional No. WO 2010/102848 A1 Fecha 16 de septiembre de 2010

6

TITULO (54) HERBICIDAS NOVEDOSOS.

7

Clasificación Internacional (51) A01N 35/06

8

Prioridad

SI

☒

NO

☐

(33) País de Origen
REINO UNIDO

(32) Fecha

22 de enero de 2009

(31) Número de Solicitud

0901086.9

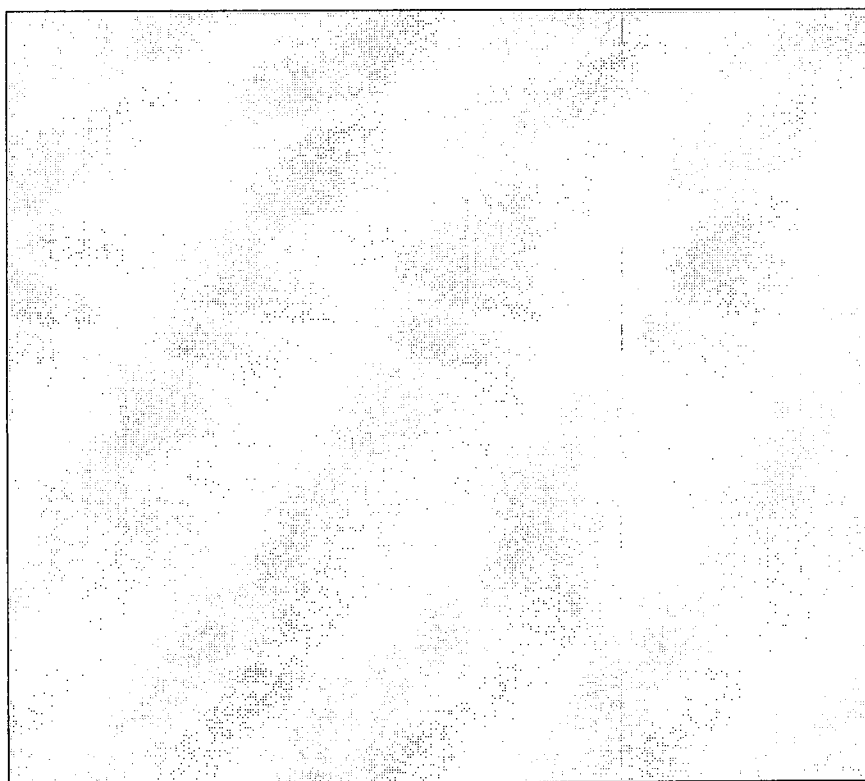
9 Comprobante de pago No. 11-68304 // 11-68381 // 11-68533 // 11-68554

Fecha 14 de julio de 2011

Recibido: 11/2011-08-11 / 14/11/2011

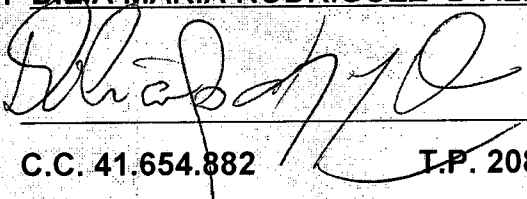
- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☒ Declaraciones Regla 4.17
- ☒ 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'ALEMAN

FIRMA: 

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

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0068304

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.	DETALLE	CONCEPTO	VR. UNIDITARIO	VR. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	500.000.00	500.000.00
				<u>\$500.000.00</u>
				=====

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-100863- -00000-0000

Fecha: 2011-08-09 15:02:10 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 174

3

Sede Central: 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) 5070000 Fax: (571) 5070234 Línea: 010000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 14 de 2011 - 17:01:46

P-3010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0068381

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	VP. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	411701570	14/07/2011	92.500.000.00

*** Conceptos Pagados ***

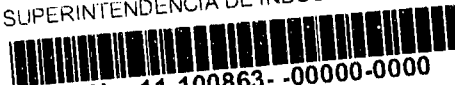
CANT.	PERIÓDICO	CONCEPTO	Vr. LINDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	200.000.00	200.000.00
				<u>\$200.000.00</u>
				=====

SON: **DOSCIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-100863- -00000-0000

Fecha: 2011-08-09 15:02:10 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 174

4

Sede Central: Carrera 12 No. 27 - 00 Pisos 2, 1, 5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Correo: (571) 5070000 Fax: (571) 5070204 Línea: 016000-010165 Call Center: (571) 6513240

Julio 14 de 2011 - 17:01:49

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0068533

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 ***

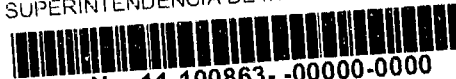
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	VR. UNDITARIO	VR. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	5.000.00	5.000.00
				\$5.000.00

SON: **CINCO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-100863- -00000-0000

Fecha: 2011-08-09 15:02:10
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACIONDep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 174

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) 5070000 Fax: (571) 5070204 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 14 de 2011 - 17:01:57

5

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0068554

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

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

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

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	1.000.00	1.000.00
				\$1.000.00

SON: **MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-100863-00000-0000

Fecha: 2011-08-09 15:02:10
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR. NUEVAS CR
Eve. 378 FASE NACIONAL I
Folios: 174

6

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

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5370000 Fax: (571) 5370282 Línea: 018000-910135 Call Center: (571) 6513240

Julio 14 de 2011 - 17:01:58

COLOMBIA

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

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

Clare Dowling

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

Syngenta Limited

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

Inglaterra y Gales

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en

Bracknell, Berkshire, Reino Unido.

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

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y 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

Clare Dowling
Firma / signature

Clare DOWLING, Authorised Signatory, Syngenta Limited

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned:- Clare DOWLING

legal representative(s) of:- SYNGENTA Limited

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

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

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

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take up awards and judgments and waive or renounce the rights granted by the arbitral award, conciliate and facts of the case.
- 7) To ratify or not the agency officiosa.
- 8) I (we), hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute the power of attorney and to revoke such substitutions.

Granted and signed at Bracknell, United Kingdom

on this 27th day of July 2009

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 _____
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 Cónsul 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)

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 Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

Para todos los demás países el Señor Cónsul 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 _____
in ENGLAND set her husband 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 Limited.

4. The mentioned juridical person with place of business in ENGLAND

is duly organized, has actual legal existence and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate purposes.

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

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

Notary Public

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

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is an INDIVIDUALS)

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

(name of the person who signs the Power of Attorney)

of legal age and domiciled at _____
signed in his presence the foregoing document: the grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

2. The grantor has executed the foregoing document in his capacity of _____
of the juridical person _____

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

For all other countries the Colombian Consul or before who it is granted must include in the certification (1) the legal existence of the corporation, 2) that the corporate purposes are being accomplished, 3) that the person of power of attorney is duly qualified and 4) 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

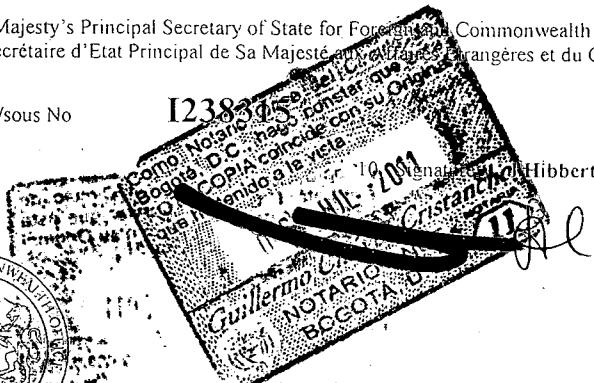
4. Bears the seal/stamp of **The Said Notary Public**
est revêtu du sceau/timbre de

5. at London/à Londres
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 Sa Majesté pour les Affaires Étrangères et du Commonwealth.

8. Number/sous No

9. Stamp:
timbre:



*For the Secretary of State / Pour le Secrétaire d'Etat

If this document is to be used in a country which is not party to the Hague Convention of 5 October 1961, it should be presented to the consular section of the mission representing that country. An apostille or legalisation certificate only confirms that the signature, seal or stamp on the document is genuine. It does not mean that the contents of the document are correct or that the Foreign & Commonwealth Office approves of the contents.

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

Jimena Escobar Uribe
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)

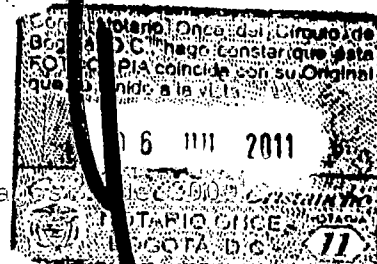
Reino Unido de la Gran Bretaña e Irlanda del Norte

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.

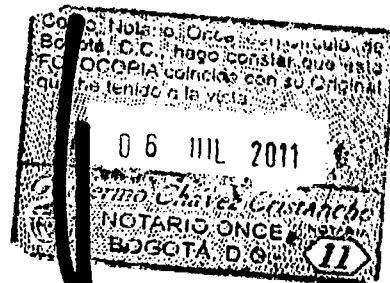
Jimena Escobar Uribe
JIMENA ESCOBAR URIBE
 Traductor e Intérprete Oficial
 Resolución No. 0369 Min. Justicia 1995

127114

JIMENA ESCOBAR

100 160 26 A 9 56

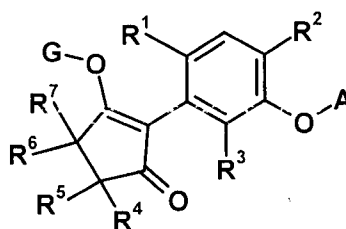
[Handwritten signature]



10

Resumen:

Los compuestos de la fórmula



5

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

11

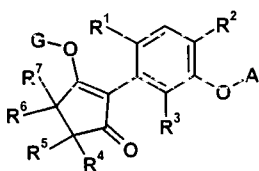
HERBICIDAS NOVEDOSOS

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 malezas, especialmente en cultivos de plantas útiles, o en la inhibición del crecimiento indeseado de plantas.

Se describen 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.

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



I,

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,

12

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

5 R^2 y R^3 son independientemente uno del otro hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, ciclopropilo, halometilo, haloetilo, vinilo, propenilo, etinilo, propinilo, halógeno, metoxi, etoxi, halometoxi o haloetoxi,

10 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 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, 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, heterociclioxi opcionalmente sustituido, heterocicliltio opcionalmente sustituido, heterociclilsulfinilo opcionalmente sustituido, heterociclilsulfonilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, heteroariloxi opcionalmente sustituido, heteroariltio opcionalmente sustituido, heteroarilsulfinilo opcionalmente sustituido, heteroarilsulfonilo opcionalmente sustituido, ciano o amino opcionalmente sustituido,

o R⁴ y R⁵, o R⁶ y R⁷ 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 R⁵ y R⁶, junto
 5 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 C₁-C₂ opcionalmente sustituido
 10 o mediante oxígeno, y

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

15 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, alcoxicarbonilo, alquilcarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo) es una cadena recta o ramificada y es, por ejemplo, metilo, etilo,
 20 *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.

25

Cuando están presentes, los sustituyentes opcionales en un grupo funcional alquilo (solos o como parte de un grupo más grande tal como
 como alcoxi, alcoxicarbonilo, alquilcarbonilo,

14

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), hidroxí, 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) (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 opcionalmente), cicloalquiltio C₃-C₇ (en donde el grupo cicloalquilo se sustituye opcionalmente con alquilo C₁-C₆ o halógeno), trialquilsilil (C₁-C₄)alquiltio (C₁-C₆), ariltio (en donde el grupo arilo se sustituye opcionalmente), alquilsulfonilo C₁-C₆, haloalquilsulfonilo C₁-C₆, alquilsulfinilo C₁-C₆, haloalquilsulfinilo C₁-C₆, arilsulfonilo (en donde el grupo arilo se sustituye opcionalmente), trialquilsililo (C₁-C₄), arildialquilsililo (C₁-C₄), alquildiarilsililo (C₁-C₄), triarilsililo, arilalquiltio (C₁-C₄)alquilo (C₁-C₄), ariloxialquilo (C₁-C₄), formilo, alquilcarbonilo C₁-C₁₀, HO₂C, alcóxicarbonilo C₁-C₁₀, aminocarbonilo, alquiloaminocarbonilo C₁-C₆, di(alquilo C₁-C₆)aminocarbonilo, N-(alquilo C₁-C₃)-N-(alcoxi C₁-C₃)aminocarbonilo, alquilocarboniloxi C₁-C₆, arilcarboniloxi (en donde el grupo arilo se sustituye opcionalmente), dialquilaminocarboniloxi (C₁-C₆), alquiloiminoxí C₁-C₆, alqueniloxiimino C₃-C₆, 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 grupo arilo se sustituye opcionalmente), heteroariloxi, en donde el grupo heteroarilo se sustituye opcionalmente), heterocicliloxi (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 , alqueniloxycarbonilo C_3-C_6 , alquiniloxycarbonilo C_3-C_6 , ariloxycarbonilo (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.

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.

Los grupos haloalquilo son grupos alquilo que se sustituyen 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 , $(\text{CH}_3)_2\text{CF}$, CF_3CH_2 o CHF_2CH_2 .

5

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. Un grupo arilo preferido es fenilo.

10

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.

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, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-

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

1,2,3-triazinilo, 1,2,4-triazinilo, 1,3,5-triazinilo, benzofurilo, bencisofurilo, benzotienilo, bencisotienilo,

25 indolilo, isoindolilo, indazolilo, benzotiazolilo, bencisotiazolilo, benzoxazolilo, bencisoxazolilo,

bencimidazolilo, 2,1,3-benzoxadiazol, quinolinilo,

isoquinolinilo, cinnolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo,

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

El término "heterociclilo" preferiblemente se refiere a sistemas
5 de anillo no aromáticos preferiblemente monocíclicos o bicíclicos
que contienen hasta 7 átomos que incluyen 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 heterociclilo
incluyen alquilo C₁-C₆ y haloalquilo C₁-C₆ 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 C₁-C₃ así como también aquellos sustituyentes
opcionales dados anteriormente para un grupo funcional alquilo.

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

25

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), hidroxí, 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, alquilocarboniloxi 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),
 5 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 ciclizar para formar un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5,
 10 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),
 15 ariloxycarbonilamino (en donde el grupo arilo se sustituye por alquilo C₁-C₆ o halógeno), ariloxycarbonil-N-alquilamino (C₁-C₆), (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-
 20 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
 25 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-
 5 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).
- 10 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
 15 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
 20 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
 25 grupos alquilo C₁-C₆.

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 álcali y bases de metal alcalinotérreo, aminas, bases de amonio cuaternario o bases de sulfonio terciario.

- 5 Entre los formadores de sal de metal de transición, metal álcali 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.

10

- Ejemplos de aminas adecuadas para la formación de sal de amonio incluyen amoniaco así como también alquilaminas C_1-C_{18} primarias, secundarias y terciarias, hidroxialquilaminas C_1-C_4 y alcóxialquil-aminas C_2-C_4 , 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, 20 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*-25 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
 heterocíclicas, por ejemplo piridina, quinolina, isoquinolina,
 5 morfolino, piperidina, pirrolidina, indolina, quinuclidina y
 azepina; arilaminas primarias, por ejemplo anilinas,
 metoxianilinas, etoxianilinas, *o*-, *m*- y *p*-toluidinas, fenileno-
 diaminas, bencidinas, naftilaminas y *o*-, *m*- y *p*-cloroanilinas;
 pero especialmente trietil-amina, isopropilamina y di-
 10 isopropilamina.

Las bases de amonio cuaternarias preferidas adecuadas para la
 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
 15 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
 anión.

20 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
 de los otros alquilo C_1 - C_4 . Se prefiere especialmente hidróxido
 de trimetilsulfonio. Se pueden obtener bases de sulfonio
 25 adecuadas a partir de la reacción de los tioéteres, en particular
 dialquilsulfuros, con alquilhaluros, seguido por conversión en
 una base adecuada, por ejemplo un hidróxido, mediante reacciones
 de intercambio de anión.

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
5 correspondiente se deslocaliza en gran parte a través de la unidad $O-C=C-C=O$.

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

Los grupos G protectores se seleccionan para permitir su remoción mediante uno o una combinación de procesos físicos, químicos o bioquímicos para proporcionar compuestos de la Fórmula I en donde
15 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 llevan tales grupos G pueden ofrecer ciertas ventajas, tal como la penetración mejorada de la cutícula de las plantas tratadas,
20 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 la lixiviación reducida en los suelos.

25 El grupo protector G se selecciona preferiblemente de los grupos 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 ,

24

haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃,
 alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano o
 por nitro), heteroarilalquilo C₁-C₈ (en donde el heteroarilo se
 puede sustituir opcionalmente por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-
 5 C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃,
 alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano o
 por 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 CH₂-
 X^f-R^h en donde X^a, X^b, X^c, X^d, X^e y X^f son independientemente uno
 10 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,
 aminoalquilo C₁-C₁₀, alquilamino C₁-C₅alquilo (C₁-C₅),
 15 dialquilamino C₂-C₈alquilo (C₁-C₅), cicloalquilo C₃-C₇alquilo (C₁-
 C₅), alcoxi C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alqueniloxi C₃-C₅alquilo (C₁-C₅),
 C₃-oxialquilo(C₁-C₅), alquiltio C₁-C₅alquilo (C₁-C₅),
 alquilsulfinilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alquilsulfonilo C₁-C₅alquilo
 (C₁-C₅), alquilidenoaminoxi C₂-C₈alquilo (C₁-C₅), alquilcarbonilo
 20 C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alcoxicarbonilo 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-
 25 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 (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
 5 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 nitro,

10

R^b es alquilo C_1-C_{18} , alquenilo C_3-C_{18} , alquinilo C_3-C_{18} , haloalquilo C_2-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), dialquilamino C_2-C_8 alquilo (C_1-C_5), cicloalquilo C_3-C_7 alquilo (C_1-C_5),
 15 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), alcoxycarbonilo C_1-C_5 alquilo (C_1-C_5),
 20 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-C_6 alquilo (C_1-C_5), fenilalquilo (C_1-C_5) (en donde el fenilo se
 25 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 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
- 5 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,
- 10 R^c y R^d son cada uno independientemente uno del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₃-C₁₀, alquinilo C₃-C₁₀, haloalquilo C₂-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),
- 15 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), alquilidenoaminoxi C₂-C₈alquilo (C₁-C₅), alquilcarbonilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alcoxycarbonilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), aminocarbonilalquilo (C₁-C₅),
- 20 alquilaminocarbonilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), dialquilaminocarbonilo C₂-C₈alquilo (C₁-C₅), 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-
- 25 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-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
 fenilo sustituido por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-
 5 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,
 heteroarilamino o heteroarilamino sustituido por alquilo C₁-C₃,
 haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano
 10 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 por nitro, difenilamino o difenilamino
 15 sustituido por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃,
 haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o por 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 de O u S,

20

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),
 dialquilamino C₂-C₈alquilo (C₁-C₅), cicloalquilo C₃-C₇alquilo (C₁-
 25 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), alquilidenoaminoxi C₂-C₈alquilo (C₁-C₅), alquilcarbonilo

C_1-C_5 alquilo (C_1-C_5), alcóxicarbonilo 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-
 5 C_5)-*N*-(C_1-C_5)alquilaminoalquilo (C_1-C_5), trialquilsililo C_3-
 C_6 alquilo (C_1-C_5), fenilalquilo (C_1-C_5) (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 ,
 alquilsulfinilo C_1-C_3 , alquilsulfonilo C_1-C_3 , halógeno, ciano, o
 10 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
 15 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 por nitro,
 heteroarilamino o heteroarilamino sustituido por alquilo C_1-C_3 ,
 20 haloalquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , haloalcoxi C_1-C_3 , halógeno, ciano
 o por 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 ,
 25 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 C₃-C₇ o cicloalcoxi C₃-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
 5 C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, alquinilo C₂-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀, 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),
 10 alquiniloxi C₃-C₅alquilo (C₁-C₅), alquiltio C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alquilsulfinilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alquilsulfonilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alquilidenoaminoxi C₂-C₈alquilo (C₁-C₅), alquilcarbonilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alcoxicarbonilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), aminocarbonilalquilo (C₁-C₅), alquilaminocarbonilo C₁-C₅alquilo
 15 (C₁-C₅), dialquilaminocarbonilo C₂-C₈alquilo (C₁-C₅), 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,
 20 haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, 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
 25 C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano, o 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

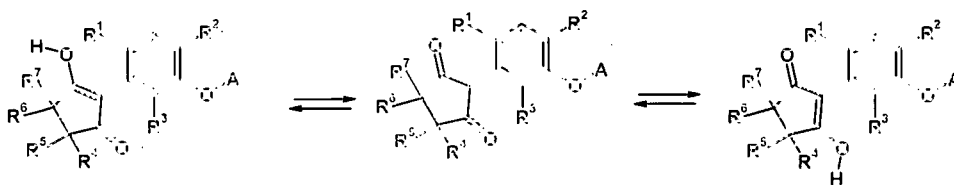
heteroarilo sustituido por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃,
 alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano o por nitro,
 heteroarilamino o heteroarilamino sustituido por alquilo C₁-C₃,
 haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, halógeno, ciano
 5 o por nitro, diheteroarilamino o diheteroarilamino 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
 10 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-C₇, haloalcoxi C₁-C₁₀,
 alquilamino C₁-C₅ o dialquilamino C₂-C₈, benciloxi o fenoxi, en
 donde los grupos fenilo y bencilo pueden a su vez ser sustituidos
 15 por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-
 C₃, halógeno, ciano o nitro, y

R^h es alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₃-C₁₀, alquinilo C₃-C₁₀,
 haloalquilo C₁-C₁₀, cianoalquilo C₁-C₁₀, nitroalquilo C₁-C₁₀,
 20 aminoalquilo C₂-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),
 alquilsulfinilo C₁-C₅alquilo (C₁-C₅), alquilsulfonilo C₁-C₅alquilo
 25 (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),

- 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-C_6 alquilo (C_1-C_5), fenilalquilo (C_1-C_5) (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 , alquilsulfinilo C_1-C_3 , alquilsulfonilo C_1-C_3 , halógeno, ciano o por 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 por nitro), fenoxialquilo (C_1-C_5) (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 , alquilsulfinilo C_1-C_3 , alquilsulfonilo C_1-C_3 , halógeno, ciano o por nitro), heteroariloxialquilo (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 por nitro), haloalquenilo C_3-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 o mediante nitro, o 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 por 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 definieron anteriormente.

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

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:



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, alquenilo C₂-C₄, haloalquenilo C₂-C₄, alquinilo 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 C_1-C_3 , alcoxicarbonilo C_1-C_4 , aminocarbonilo,
 alquilaminocarbonilo C_1-C_3 , di-alquilaminocarbonilo C_1-C_3 ,
 alquilaminocarbonilo C_1-C_3 , di-alquilaminocarbonilo C_1-C_3 ,
 aminotiocarbonilo, alquilaminotiocarbonilo C_1-C_3 ,
 5 dialquilaminotiocarbonilo C_1-C_3 , alquilcarbonilamino C_1-C_4 ,
 cicloalquilcarbonilamino C_3-C_6 , alcoxicarbonilamino C_1-C_4 ,
 alquiltiocarbonilamino C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_3 alquilo C_1-C_3 , alquilo
 C_1-C_6 tioalquilo C_1-C_6 , alquilo C_1-C_6 sulfinilalquilo C_1-C_6 ,
 alquilsulfonil C_1-C_6 alquilo C_1-C_6 , alquilsulfonilo C_1-C_3 ,
 10 haloalquilsulfonilo C_1-C_3 o dialquilaminosulfonilo C_1-C_6 , o 2
 sustituyentes sobre los átomos de carbono adyacentes de A juntos
 forman un alquilenos C_3-C_4 , 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 oxígeno.
- 15
- Más preferiblemente, A es fenilo, naftilo, piridilo, pirazinilo,
 pirimidinilo, piridazinilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo,
 cinnolinilo, quinolinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo o
 benzotriazinilo en cada caso sustituido por halógeno, metilo,
 20 etilo, trifluoro-metilo, metoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi,
 nitro o ciano.

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

25

Preferiblemente, R^2 y R^3 son independientemente uno de otro
 hidrógeno, metilo o halógeno, especialmente hidrógeno.

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
5 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
10 forman un carbociclo saturado o insaturado de cinco o seis miembros opcionalmente sustituido que se puentea opcionalmente por alquildilo C_1-C_2 o mediante oxígeno.

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

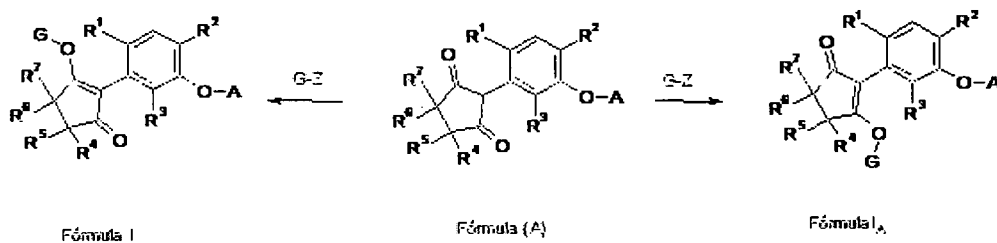
Particularmente los compuestos preferidos de la Fórmula (I) son
20 aquellos en donde R^1 es etilo o ciclopropilo, R^2 y R^3 son hidrógeno, R^4 , R^7 , R^5 y R^6 son hidrógeno, o R^4 y R^7 son hidrógeno y R^5 y R^6 , con los átomos a los cuales ellos se unen, forman un carbociclilo saturado de seis miembros que se puentea por alquildilo C_1-C_2 o mediante oxígeno, A es fenilo sustituido por
25 flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, metoxi, trifluorometoxi, ciano o nitro, o A es piridilo, pirimidinilo, pirazinilo, benzotiazolio, quinolinilo o quinoxalinilo en cada

caso sustituido por flúor, cloro, bromo, trifluoro-metilo, metoxi, o nitro, y G es hidrógeno.

Un compuesto de la Fórmula I en donde G es alquilo C₁-C₈,
 5 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, alquilo C₁-
 C₃sufinilo, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano o por nitro),
 heteroarilalquilo C₁-C₈ (en donde el heteroarilo se puede
 10 sustituir opcionalmente por alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃,
 alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, alquilo C₁-
 C₃sufinilo, alquilsulfonilo C₁-C₃, halógeno, ciano o por 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 CH₂-X^f-R^h en
 15 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 Fórmula
 (I) en donde G es H, con un reactivo G-Z, en donde G-Z es un
 agente alquilatante tal como un alquil haluro (la definición de
 20 haluros alquilo incluyen haluros alquilo C₁-C₈ simple tal como
 yoduro de metilo y yoduro de etilo, haluros alquilo sustituidos
 tal como éteres alquilo clorometilo, Cl-CH₂-X^f-R^h, en donde X^f es
 oxígeno, y sulfuros alquilo clorometilo Cl-CH₂-X^f-R^h, en donde X^f
 es azufre), un sulfonato alquilo C₁-C₈, o un di(alquil C₁-C₈)
 25 sulfato, o con un alquenil C₃-C₈ haluro, o con un alquinil C₃-C₈
 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,
 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 carbamoil, $Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d$ (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).



20

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.

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 y S. Albonico, Chem. Ind. (London), (1972), 425-426; H. Born et al., J. Chem. Soc., (1953), 1779-1782; M. G. Constantino et al., Synth. Commun., (1992), 22 (19), 2859-2864; Y. Tian et al., Synth. Commun., (1997), 27 (9), 1577-1582; S. Chandra Roy et al., Chem. Letters, (2006), 35 (1), 16-17; P. K. Zubaidha et al., Tetrahedron Lett., (2004), 45, 7187-7188.

10

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

15 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

20 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, piridinas u otras bases amina tal como 1,4-diazobicyclo[2.2.2]-

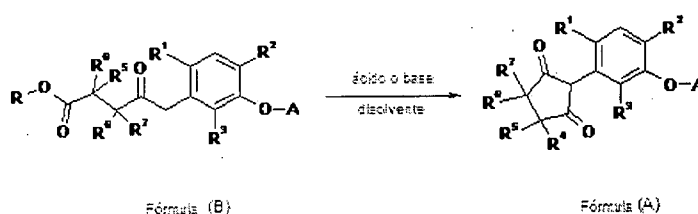
25 octano y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. Las bases preferidas incluyen trietilamina y piridina. Los disolventes adecuados para esta reacción se seleccionan por ser compatibles con los reactivos e incluyen éteres tal como tetrahidrofurano y 1,2-

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 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, diclorometano o acetonitrilo. Los procedimientos adecuados se describen, por ejemplo, por W. Zhang y G. Pugh, *Tetrahedron Lett.*, (1999), 40 (43), 7595-7598; T. Isobe y T. Ishikawa, *J. Org. Chem.*, (1999), 64 (19), 6984-6988 y K. Nicolaou, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, C. Matison, *J. Am. Chem. Soc.*, (2005), 127(24), 8872-8888.

La fosforilación de las 1,3-dionas cíclicas se puede efectuar 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 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 y K. Fields, *J. Org. Chem.*, (1981), 46, 197-201.

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 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 ciclar bajo condiciones ácidas, preferiblemente en la presencia de un 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.

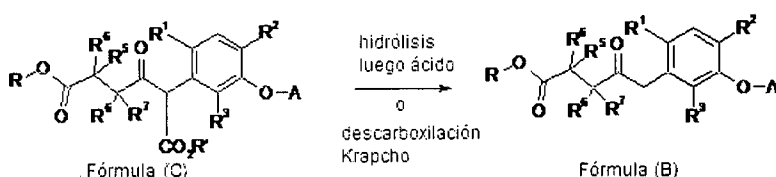


Un compuesto de la Fórmula (B) en donde R es alquilo (preferiblemente metilo o etilo) se pueden ciclar bajo condiciones ácidas o básicas, preferiblemente bajo condiciones básicas en la presencia de por lo menos un equivalente de una base fuerte tal como terc-butóxido de potasio, diisopropilamida de litio,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

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

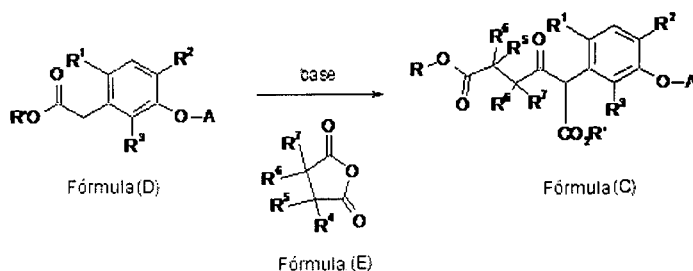
alquilo, bajo condiciones conocidas (por ejemplo mediante tratamiento con un alcohol, R-OH, en la presencia de un catalizador ácido).

- 5 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
- 10 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.
- 15 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 *terc*-butóxido de potasio,
- 20 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):

u1



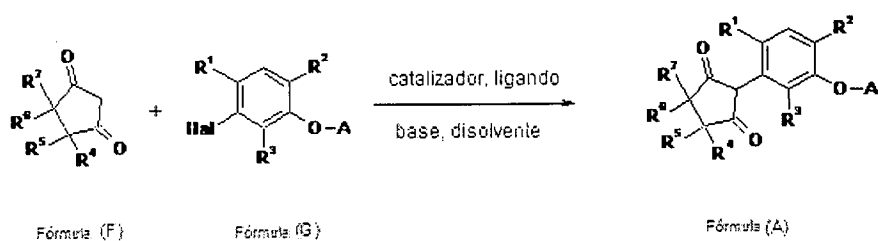
Se conocen los compuestos de la Fórmula (D), o se pueden hacer mediante métodos conocidos a partir de materiales de partida comercialmente disponibles (ver, por ejemplo, H. Ishibashi et al., Chem. Pharm. Bull., (1991), 39 (11), 2878-2882; R. Kirsten et al., EP338306 A2; W. Marshall, US3649679) o se pueden hacer mediante métodos similares para los compuestos conocidos. 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., J. Am. Chem. Soc., (2007), 129 (16), 4948-4960; J. Pohlmann et al., Bioorg. Med. Chem. Lett., (2005), 15(4), 1189-1192; L. Fieser y E. Martin., Org. Synth. Coll. Vol. II, (1943), 560-561).

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., J. Am. Chem. Soc., (2007), 129 (16), 4948-4960; J. Pohlmann et al., Bioorg. Med. Chem. Lett., (2005), 15(4), 1189-1192; L. Fieser y E. Martin., Org. Synth. Coll. Vol. II, (1943), 560-561).

En un método alternativo, se puede preparar un compuesto de la Fórmula (A) al acoplar en forma cruzada una diona de la Fórmula (F) con un haluro arilo de la Fórmula (G). Se conocen en la bibliografía acoplamientos similares (ver por ejemplo, S.

42

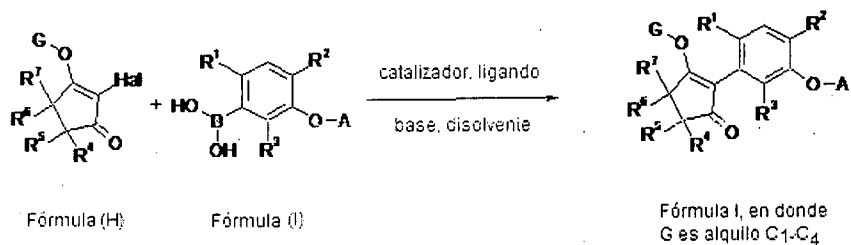
Buchwald *et al.*, J. Am. Chem. Soc. (2000), 122, 1360-1370; B. Hong *et al.* WO 2005/000233).



Se conocen los compuestos de la Fórmula (F), o se pueden hacer
 5 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
 10 (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).

15 En un método alternativo, un compuesto de la Fórmula I, en donde
 G es alquilo C_1-C_4 se puede preparar al hacer reaccionar un
 compuesto de la Fórmula (H) (en donde G es alquilo C_1-C_4 , y Hal es
 un halógeno, preferiblemente bromo o yodo), con un ácido
 arilborónico de la Fórmula (I) en la presencia de un catalizador
 20 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
 25 con respecto al compuesto (U)), y en un disolvente adecuado (por

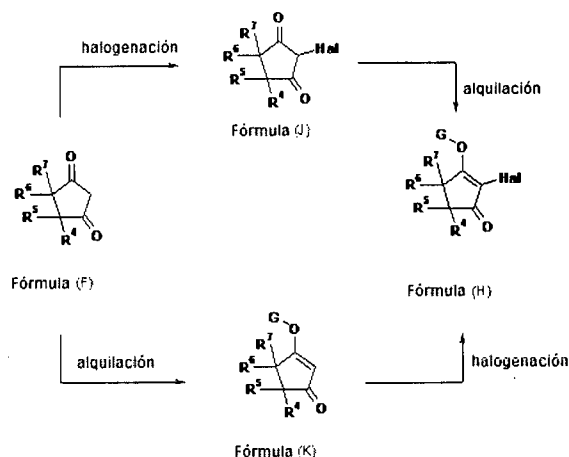
ejemplo tolueno), preferiblemente entre 25°C y 200°C. Se conocen en la bibliografía acoplamientos similares (ver por ejemplo, Y. Song, B. Kim y J.-N. Heo, Tetrahedron Letters (2005), 46 (36), 5987-5990).



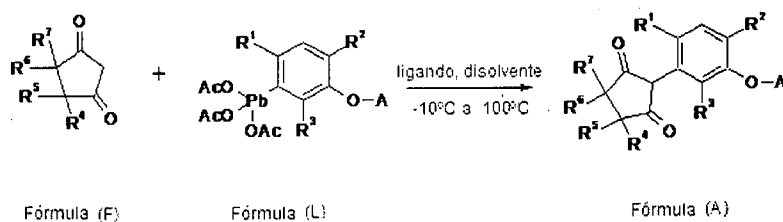
5

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

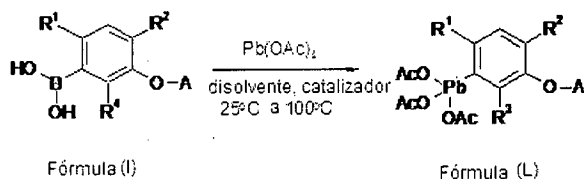
44



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 bibliografía (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 $40-90^{\circ}\text{C}$.



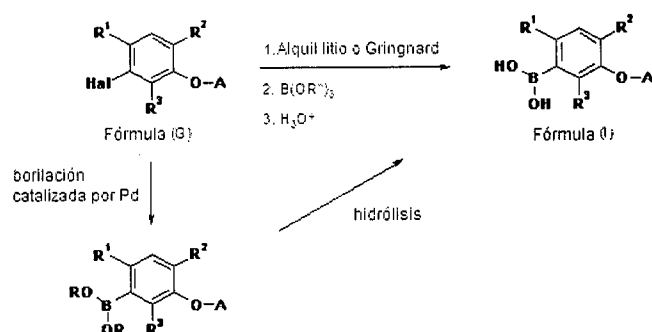
Un compuesto de la Fórmula (L) se puede preparar a partir de un compuesto de la Fórmula (I) mediante tratamiento con tetraacetato de plomo en un disolvente adecuado (por ejemplo cloroformo) de 25°C a 100°C (preferiblemente 25-50°C), y opcionalmente en la presencia de un catalizador tal como diacetato de mercurio, de acuerdo con los procedimientos descritos en la bibliografía (por ejemplo ver, M. Muehlebach et al., WO08/071405; K. Shimi, G. Boyer, J-P. Finet y J-P. Galy, Letters in Organic Chemistry, (2005), 2, 407-409; J. Morgan y J. Pinhey, J. Chem. Soc. Parkin Trans. 1; (1990), 3, 715-720).



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 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 dialquilboronato que se puede hidrolizar al ácido borónico

u6

deseado de la Fórmula (I) bajo condiciones ácidas. Alternativamente se puede lograr la misma transformación general 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. Miyauro, 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.

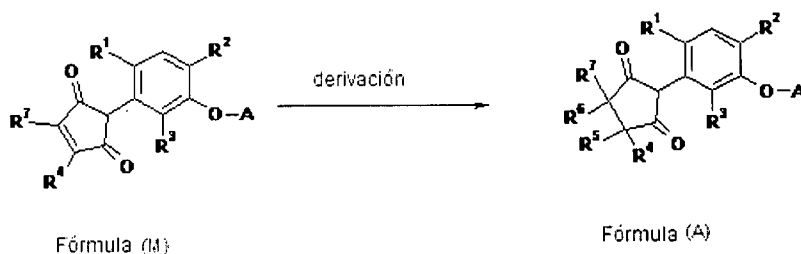


Se conocen los compuestos haluros arilo de la Fórmula (G) o se pueden hacer mediante métodos conocidos a partir de los compuestos conocidos (Ver, por ejemplo, R. Clark, J. Agric. Food Chem., (1996), 44 (11), 3643-3652; T. Okamoto y J. Bunnett, J. Am. Chem. Soc., (1956), 78, 5357-5362; H. Scarborough y J. Sweeten, J. Chem. Soc., (1934), 52-56).

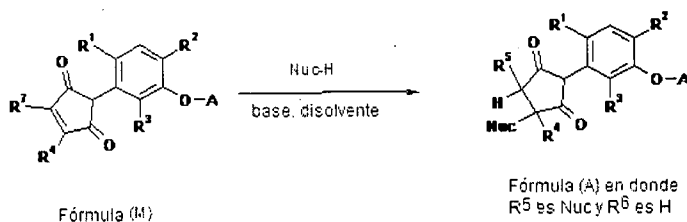
En un método adicional, se puede preparar un compuesto de la Fórmula (A) mediante la derivación de un compuesto de la Fórmula (M), que es un compuesto de la Fórmula I en donde G es hidrógeno y R⁵ y R⁶ juntos forman un enlace. Los compuestos de la Fórmula (M) son dionas cíclicas α,β insaturadas y experimenta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

47

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.



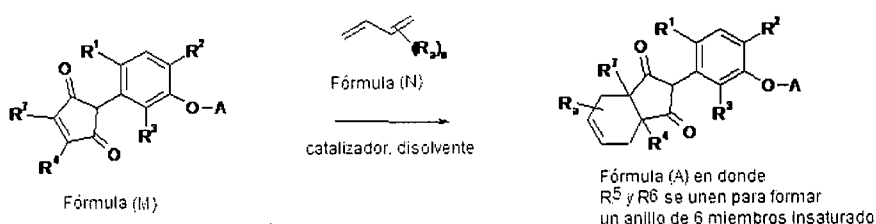
Los nucleófilos adecuados, Nuc-H, incluyen, pero no se limitan a, alquiltio C_1-C_6 opcionalmente sustituido, ariltio opcionalmente sustituido, heteroariltio opcionalmente sustituido, alcoholes alquilo C_1-C_6 opcionalmente sustituidos y alcoholes cíclicos C_3-C_7 opcionalmente sustituidos (que incluyen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

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).

48

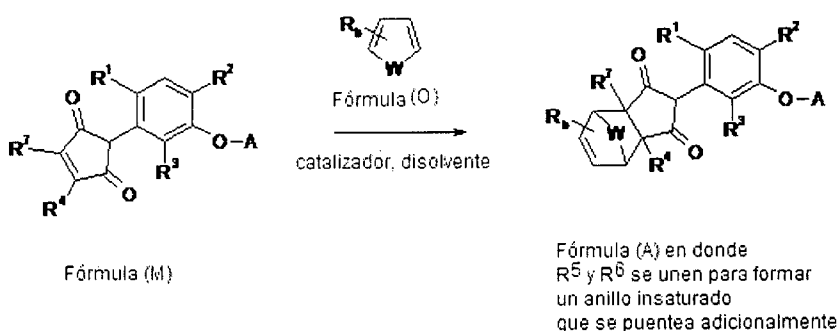
Por ejemplo, un compuesto de la Fórmula (M) se puede hacer reaccionar con un 1,3-dieno adecuado de la Fórmula (N), en donde R_a representa un sustituyente adecuado (tal como alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 o tri-alquil C_1-C_4 sililoxi), y n es 0,1 o 2, bajo

5 condiciones adecuadas para dar un compuesto de la Fórmula (A) en donde R^5 y R^6 junto con los átomos a los que ellos se unen forman un anillo de seis miembros insaturado.



10 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

15 hidrógeno), ciclopentadienos sustituidos, ciclohexa-1,3-dieno (W es $-CH_2-CH_2-$ y R_b es hidrógeno), ciclopentadienos sustituidos, furano (W es oxígeno y R_b es hidrógeno) y furanos sustituidos.



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

15

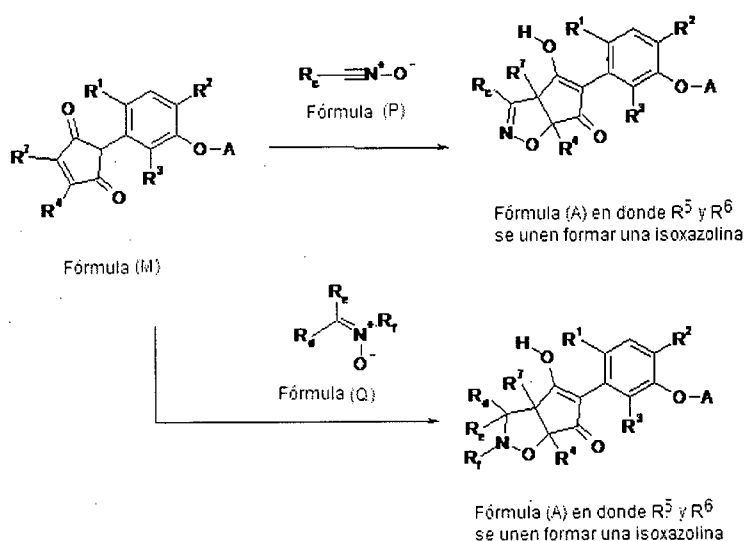
La reacción de los compuestos de la Fórmula (M) con los compuestos de la Fórmula (N) o con los compuestos de la Fórmula (O) proporciona los compuestos de la Fórmula (A) en donde R⁵ y R⁶ se unen para formar un anillo insaturado. Tales compuestos son alquenos, que pueden experimentar reacciones típicas de alquenos (por ejemplo reducción, halogenación o acoplamiento cruzado) para producir los compuestos adicionales de la Fórmula (A).

25

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 condiciones adecuadas. Por ejemplo, un compuesto de la Fórmula (M) puede reaccionar con un óxido de nitrilo de la Fórmula (P),

51

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 C_1-C_4), bajo condiciones apropiadas para dar los compuestos
 5 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.

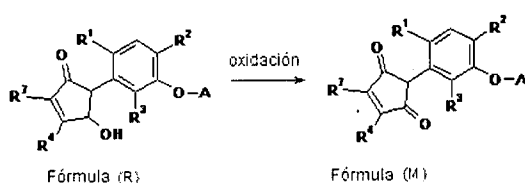


Las condiciones adecuadas para efectuar 3+2 cicloadiciones se
 10 describen, por ejemplo, por L. Deng y Y. Hu, Synth. Commun. (2007), 37, 157-163; E. Kantorowski et al., J. Org. Chem., (1998), 63, 5272-5274; y por V. Jäger y I. Müller, Tetrahedron (1985), 41 (17), 3519-3528.

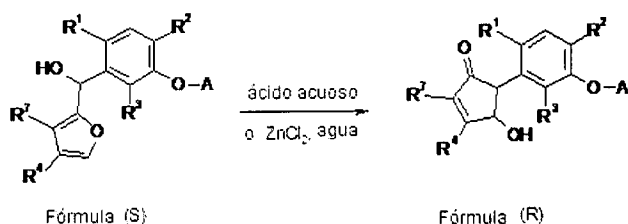
15 Un compuesto de la Fórmula (M), se puede preparar al oxidar un compuesto de la Fórmula (R) en un disolvente adecuado tal como tolueno, acetona, cloroformo, diclorometano o 1,4-dioxano. Es adecuado un amplio rango de oxidantes para efectuar esta transformación, que incluye oxidantes inorgánicos tal como
 20 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,-tris(acetiloxi)-1,1-dihidro-1,2-benciodoxol-3-(1H)-ona

(peryodinano 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 uso de trióxido de cromo en una mezcla de ácido sulfúrico y acetona (reactivo Jones).



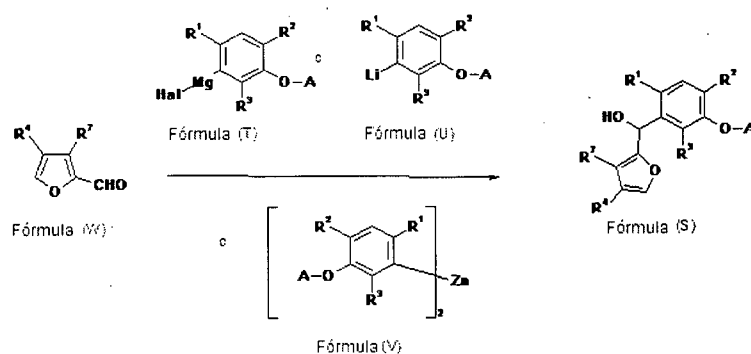
Un compuesto de la Fórmula (R) se puede preparar a partir de un compuesto de la Fórmula (S) mediante tratamiento con un catalizador ácido adecuado en la presencia de agua y opcionalmente en la presencia de un disolvente adecuado.



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

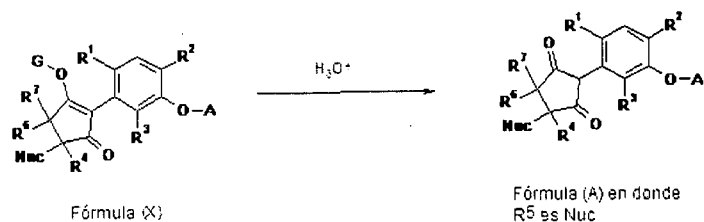
Lewis tal como cloruro de zinc de acuerdo con el procedimiento de G. Piancatelli et al., Tetrahedron, (1978), 34, 2775.

Un compuesto de la Fórmula (S) se puede preparar mediante la
 5 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 arilitio 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
 10 procedimientos conocidos (ver, por ejemplo G. Panda et al., Tetrahedron Lett., (2005), 46, 3097).

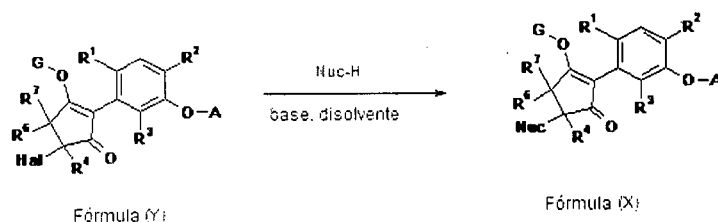


Los reactivos organometálicos de la Fórmula (T), fórmula (U) y
 fórmula (V) se pueden hacer mediante métodos conocidos a partir
 15 de un compuesto de la Fórmula (G).

En un método adicional, un compuesto de la Fórmula (A), en donde R⁵ es Nuc (y Nuc es como se definió previamente) se puede preparar mediante la hidrólisis de un compuesto de la Fórmula
 20 (X), que es un compuesto de la Fórmula I en donde G es alquilo C₁-C₄, bajo condiciones ácidas.



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.



10

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 en donde R^5 es H y G es alquilo C_1-C_4 , mediante halogenación.



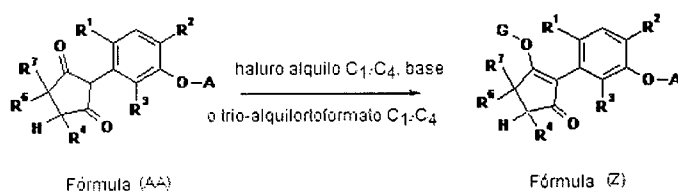
15 Por ejemplo, un compuesto de la Fórmula (Y) en donde Hal es cloro se puede preparar al hacer reaccionar un compuesto de la Fórmula (Z) con cloruro de cobre (II) y cloruro de litio de acuerdo con el procedimiento de E. Kosower et al., J. Org. Chem., (1963), 28, 630. Alternativamente un compuesto de la Fórmula (Y) en donde Hal

55

es bromo se puede preparar tratando un compuesto de la Fórmula (Z) con trifluorometanosulfonato dibutilborilo y *N*-bromosuccinimida, mediante métodos similares a aquellos descritos por P. Page et al., Tetrahedron (1995), 51 (4), 1285-1294).

5

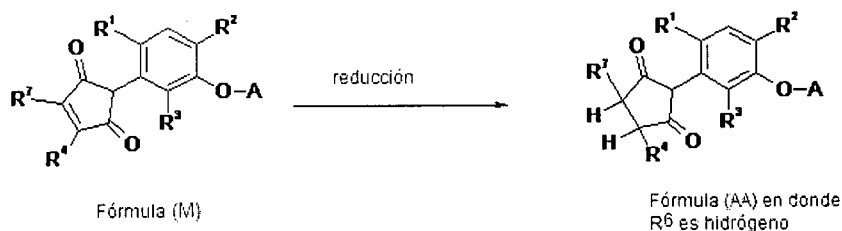
Un compuesto de la Fórmula (Z) se puede preparar mediante la reacción de un compuesto de la Fórmula (AA) con un alquilo C₁-C₄ haluro en la presencia de una base y un disolvente, o mediante la reacción con un tri-alquilortoformato C₁-C₄ bajo condiciones
10 similares a aquellas descritas para la preparación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



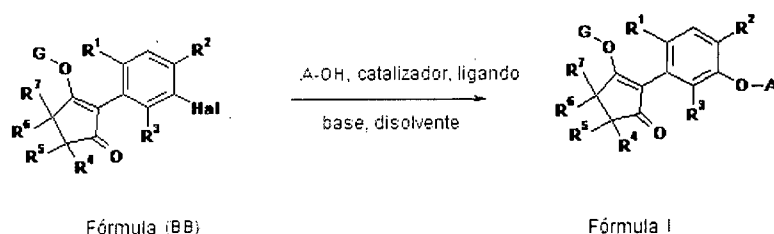
Un compuesto de la Fórmula (AA) es un compuesto de la Fórmula I, en donde R⁵ es hidrógeno, y se pueden hacer los métodos descrito
15 previamente para la preparación de un compuesto de la Fórmula (A).

Alternativamente, un compuesto de la Fórmula (AA) en donde R⁶ es hidrógeno se puede preparar mediante la reducción de un compuesto
20 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).

56



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, 499-505; 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.

57

Soc., (1997), 119, 10539-10540; G. Mann y J. Hartwig, Tetrahedron Lett., (1997), 38 (46), 8005-8008.

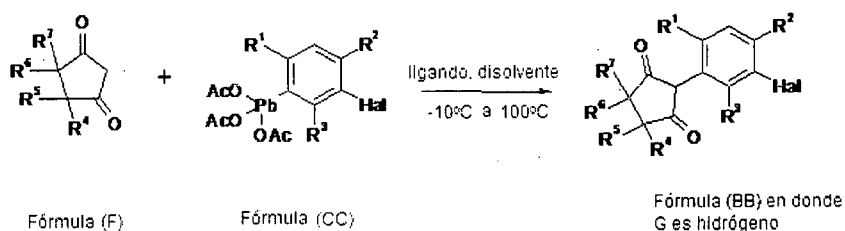
Los catalizadores adecuados incluyen catalizadores de paladio y
5 cobre tal como acetato paladio (II),
bis(dibencilidenoacetona)paladio(II), polvo de cobre, acetato de
cobre (II), cloruro de cobre (I), bromuro de cobre (I), bromuro
de cobre (II), yoduro de cobre (I), óxido de cobre (I), sulfato
de cobre (II), trifluorometanosulfonato de cobre (I) y
10 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-
hidroxiquinolina, L-prolina, ácido 1-naftoico, trifenilfosfina,
15 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, salicilaldoxima, 2-(N,N-
dimetilamino)-2'-di-terc-butilfosfinobifenilo, neocuproina, fenil
monoéster de ácido pirrolidina-2-fosfiónico, 2,2,6,6-
tetrametilheptane-3,5-diona, bromuro tetrabutilamonio, 2,2-
bipiridina o 1,10-fenantrolina. Las bases adecuadas son carbonato
20 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
sistemas de disolvente mezclados tal como tolueno /
tetrahidrofurano y 1,4-dioxano / agua.

25

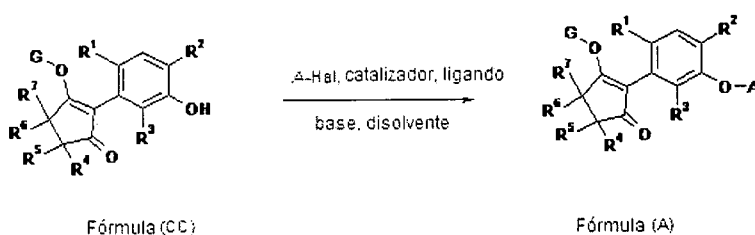
Se prefiere el uso de catalizadores de yoduro de cobre (I) y
trifluorometanosulfonato de cobre (II).

58

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 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.



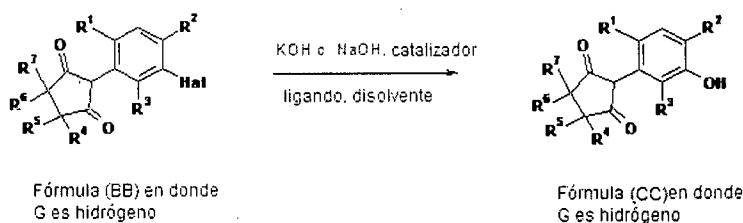
En un método adicional, un compuesto de la Fórmula I se puede preparar al hacer reaccionar un compuesto de la Fórmula (CC) con un haluro arilo- o heterarilo de la Fórmula A-Hal, en donde Hal representa flúor, cloro, bromo o yodo bajo condiciones apropiadas.



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
 5 carbonato de cesio, sin la necesidad de un catalizador y un ligando.

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



En un método, un compuesto de la Fórmula (BB), en donde G es hidrógeno, se desprotona con una base (tal como un reactivo Grignard o reactivo de alquilitio), y luego se trata con un
 15 reactivo alquilitio para efectuar el intercambio de metal-halógeno. Las especies organometálicas resultantes luego se pueden convertir en un compuesto de la Fórmula (CC) mediante tratamiento con un trialquilborato tal como trimetil borato seguido por oxidación (por ejemplo mediante peróxido de
 20 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 (CC), en
 25 donde G es hidrógeno, se puede preparar a partir de un compuesto

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 (CC), 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 palado (por ejemplo bis(dibencilideno-

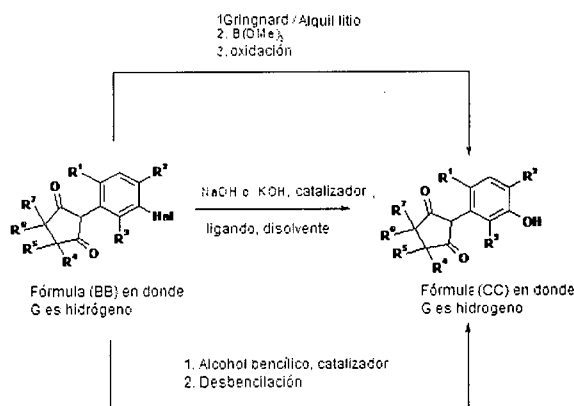
acetona)paladio (II), y en la presencia de un ligando fosfina

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

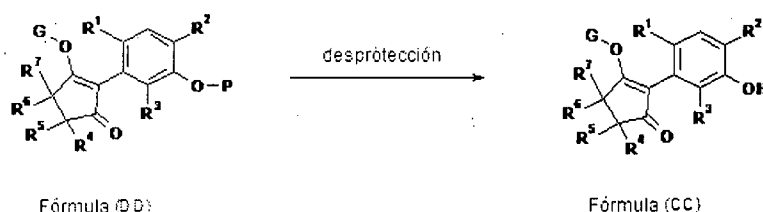
15 la Fórmula (CC), en donde G es hidrógeno, se puede preparar al tratar un compuesto de la Fórmula (BB), en donde G es hidrógeno, mediante tratamiento con una solución acuosa de hidróxido de sodio en la presencia de un catalizador de cobre adecuado (por ejemplo yoduro de cobre (I)) y un ligando adecuado (tal como L-

20 prolina), bajo las condiciones descritas, por ejemplo, por C. Kormos y N. Leadbeater, Tetrahedron (2006), 62 (19), 4728-4732 .



En un tercer método para un compuesto de Fórmula (CC), en donde G es hidrógeno, un compuesto de la Fórmula (BB), en donde G es hidrógeno, se puede tartar con alcohol bencílico en la presencia de un catalizador de cobre adecuado, seguido por desbencilación bajo condiciones conocidas (por ejemplo mediante hidrogenólisis catalítica).

En un método adicional, un compuesto de la Fórmula (CC) se puede preparar mediante la desprotección de un compuesto de la Fórmula (DD), 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 (DD) se pueden preparar mediante uno o más de los métodos similares a aquellos descritos anteriormente 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 (CC), se han designado particularmente como intermediarios en la síntesis de los compuestos de la Fórmula I.

62

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
5 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
10 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,
15 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, dispersiones aceitosas, suspoemulsiones, suspensiones en cápsula,
20 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 y Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5ta Edición, 1999. El ingrediente activo se
25 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.

63

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
5 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,
10 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
15 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 microcápsulas tienen usualmente un diámetro de 0.1 a 500 micras.
20 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, en la forma de partículas finas en dispersión sólida o líquida o
25 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,

64

poliéster, poliamidas, poliureas, poliuretano, resinas aminoplásticas o almidón químicamente modificado u otros polímeros que se conocen por la persona experta en la técnica a este respecto.

5

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

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

Otras formas de formulaciones de liberación controlada son gránulos o polvos en los que se dispersa el ingrediente activo o
20 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, polivinil pirrolidonas alquilatadas, copolímeros de polivinil
25 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

65

polietileno oxidizada, ceras de éster como ceras montan, ceras de origen natural como cera carnauba, cera candelilla, cera de abejas etc.

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

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

10

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 aromáticos con rangos de ebullición entre 140 y 320 °C conocidos

- 15 bajo varios nombres comerciales como Solvesso®, Shellsol A®, Caromax®, Hidrosol®, portadores parafínicos y isoparafínicos tal

como aceites de parafina, aceites minerales, disolventes de hidrocarburo desaromatizados con rangos de ebullición entre 50 y 320 °C conocidos por ejemplo bajo la marca Exxsol®, disolventes

- 20 de hidrocarburo no desaromatizados con rangos de ebullición entre

100 y 320 °C conocidos bajo la marca Varsol®, disolventes isoparafínicos con rangos de ebullición entre 100 y 320 °C conocidos bajo las marcas como Isopar® o Shellsol T®,

hidrocarburos tal como ciclo-hexano, tetrahidronaftaleno

- 25 (tetralin), decahidronaftaleno, alfa-pinena, d-limoneno,

hexadecano, isooctano, disolventes de éster tal como acetato de etilo, n/i-butil acetato, amil acetato, i-bornil acetato, 2-etilhexil acetato, ésteres alquilo C₆ - C₁₈ de ácido acético

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
25 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

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, 5 -tris-alkuil fosfatos C_3-C_{18} , alquilaril fosfatos, bis-octil-octil fosfonatos.

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

10

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 15 caliza, carbonato de calcio, bentonita, montomorilonita de 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 20 utilizar fertilizantes granulados o en polvo como portadores sólidos.

Se puede utilizar ventajosamente un gran número de sustancias activas de superficie en formulaciones sólidas o en formulaciones 25 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

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 o calcio; productos de adición de óxido de alquifenol-alquilenos, tal como etoxilatos nonilfenol; productos de adición de alcohol-óxido de alquilenos, tal como etoxilato de alcohol tridecilo; jabones, tal como estearato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonatos, tal como dibutilnaftalenosulfonato de 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 y Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981.

20

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, absorbedores de luz, auxiliares de mezcla, anti-espumantes, agentes complejantes, sustancias que modifican el pH o neutralizantes y reguladores, inhibidores de corrosión, fragancias, agentes humectantes, mejoradores de absorción,

69

micronutrientes, plastificantes, deslizante, lubricantes, dispersantes, agentes de pegajosidad, anti-congelantes, microbiocidas, agentes de compatibilidad y solubilizantes y también fertilizantes sólidos y líquidos.

5

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

10

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

15 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

20 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

25 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

70

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 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 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 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 comercialmente disponibles son los tipos Genapol (Clariant). También se prefieren tensoactivos de silicona, especialmente heptametiltrisiloxanos modificados con polialquil-óxido, que

71

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
5 aceite que consisten de mezclas de aceites o aceites minerales o derivados de las mismas con los tensoactivos son TURBOCHARGE®, ADIGOR® (ambos (Syngenta Crop Protection AG), ACTIPRON® (BP Oil UK Limited), AGRI-DEX® (Helena Chemical Company).

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

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

25

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

72

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®,
5 COURIER® o EMERALD®).

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
10 sea apropiado para la forma física del compuesto activo.

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
15 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.

20 El índice de aplicación de los compuestos de la Fórmula I puede variar dentro de límites amplios y depende de la naturaleza del 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
25 el pasto que se va a controlar, las condiciones climáticas 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

X3

de manera general en un índice de 1- 2000 g/ha, preferiblemente 1- 1000 g / ha y más preferiblemente a 1- 500 g / ha.

Las formulaciones preferidas tienen especialmente las siguientes

5 composiciones representativas:

(% = porcentaje en peso):

Concentrados emulsificables:

- 10 ingrediente activo: 1 a 95 %, preferiblemente 60 a 90 %
agentes activos de superficie: 1 a 30 %, preferiblemente 5 a 20 %
disolventes como portador líquido:

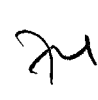
15 Polvos:

- ingrediente activo: 0.1 a 10 %, preferiblemente 0.1 a 5 %
portadores sólidos: 99.9 a 90 %, preferiblemente 99.9 a 99 %

Concentrados de suspensión:

- 20 ingrediente activo: 5 a 75 %, preferiblemente 10 a 50 %
agua: 94 a 24 %, preferiblemente 88 a 30 %
agentes activos de superficie: 1 a 40 %, preferiblemente 2 a 30 %

25 Polvos humectables:

- ingrediente activo: 0.5 a 90 %, preferiblemente 1 a 80 %
agentes activos de superficie: 0.5 a 20 %, preferiblemente 1 a 15 %
- 

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

Gránulos:

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

5 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 %

agentes activos de superficie: 0.5 a 80 %,

10 preferiblemente 5 a 30 %

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

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

15

<u>Fl. 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				

75

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

- 5 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 %	-

76

El ingrediente activo se mezcla vigorosamente con los adyuvantes y la mezcla se muele vigorosamente en un molino adecuado, produciendo polvos humectables que se pueden diluir con agua para dar suspensiones de cualquier concentración deseada.

5

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

(diámetro 0.1 - 1 mm)

Por ejemplo CaCO_3 o SiO_2

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

10

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

(diámetro 0.1 - 1 mm)

por ejemplo CaCO_3 o SiO_2

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.

15

<u>F6. Gránulos extrudidos</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 %

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.

5

<u>F7. Gránulos dispersables</u> <u>en agua</u>	a)	b)	c)	d)
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 %	

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.

10

<u>F8. Polvos</u>	a)	b)	c)
ingrediente activo	0.1 %	1 %	5 %
talco	39.9 %	49 %	35 %

78

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.

5

<u>F9. Concentrados de suspensión</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente activo	3 %	10 %	25 %	50 %
propilenglicol	5 %	5 %	5 %	5 %
nonilfenol poliglicoléter	-	1%	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-Bencisotiazolin-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 %

El ingrediente activo finamente molido se mezcla íntimamente con los adyuvantes, produciendo un concentrado de suspensión del que se pueden preparar las suspensiones de cualquier concentración deseada mediante dilución con agua.

10

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, maíz, colza, remolacha, caña de azúcar, soya, algodón, girasol, maní y cultivos de plantación.

15

79

El término "cultivos" se entiende que también incluye cultivos que se han presentado tolerantes a los herbicidas o clases de 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 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 malezas 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, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, 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.

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 algodonnero) y también papas Bt (resistentes a escarabajo Colorado). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt-176 de

80

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 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), Yield 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"). 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 contiene los llamados rasgos de salida (por ejemplo sabor mejorado, estabilidad de almacenamiento, contenido nutricional).

20

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

25 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 la fórmula I es uno de aquellos compuestos enumerados en las

81

Tablas 1 a 39 adelante. Las siguientes mezclas del compuesto de la Fórmula I son especialmente importantes:

compuesto de la Fórmula I + acetoclor, compuesto de la Fórmula I
5 + 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
Fórmula I + alloxidim, compuesto de la Fórmula I + alcohol alilo,
compuesto de la Fórmula I + ametrin, compuesto de la Fórmula I +
10 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,
compuesto de la Fórmula I + anilofos, compuesto de la Fórmula I +
asulam, compuesto de la Fórmula I + atraton, compuesto de la
15 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
la Fórmula I + benfluralin, compuesto de la Fórmula I +
benfuresato, compuesto de la Fórmula I + bensulfurón, compuesto
20 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 +
benzobiciclon, compuesto de la Fórmula I + benzofenap, compuesto
de la Fórmula I + bifenox, compuesto de la Fórmula I + bilanafos,
25 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 +
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
5 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
10 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
15 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 +
20 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
25 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 + cihalofof, compuesto de la Fórmula I + cihalofof-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

82

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 +
5 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
10 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,
15 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
20 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 +
25 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, 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 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 + hexacipona, 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-metil-sodio, 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

86

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,

87

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, 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 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 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 + 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 + propaquitafop, 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
Fórmula I + propizamida, compuesto de la Fórmula I +
5 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
I + pirazosulfurón, compuesto de la Fórmula I + pirazosulfurón-
10 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,
compuesto de la Fórmula I + piriminobac, compuesto de la Fórmula
15 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
+ quinoclamina, compuesto de la Fórmula I + quizalofop, compuesto
20 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
25 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 + sulfentrazona, compuesto de la
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
 5 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
 10 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 +
 15 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
 20 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 +
 25 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 +
 5 topramezona (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]-
 10 biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona.

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.

15

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 + aminopirralid, compuesto de la Fórmula I + beflubutamid, compuesto
 20 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 +
 25 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

a1

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 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, 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 + 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) + 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 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
5 (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) +
fluroxipir, compuesto de la Fórmula (I) + flurtamona, compuesto
10 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
Fórmula (I) + mesosulfurón-metilo, compuesto de la Fórmula (I) +
metsulfurón, compuesto de la Fórmula (I) + metsulfurón-metilo,
15 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
de la Fórmula (I) + pirasulfotol, compuesto de la Fórmula (I) +
piroxasulfona (KIH-485), compuesto de la Fórmula (I) +
20 piroxsulam, compuesto de la Fórmula (I) + sulfosulfurón,
compuesto de la Fórmula (I) + tifensulfurón, compuesto de la
Fórmula (I) + tifensulfurón-metilo, compuesto de la Fórmula (I) +
tralcoxidim, compuesto de la Fórmula (I) + triasulfurón,
compuesto de la Fórmula (I) + tribenurón, compuesto de la Fórmula
25 (I) + tribenurón-metilo, compuesto de la Fórmula (I) +
trifluralin, compuesto de la Fórmula (I) + trinexapac-etilo y el
compuesto de la Fórmula (I) + tritosulfurón se prefieren
particularmente.

qu

Para aplicaciones arroz, se prefieren las siguientes mezclas:

compuesto de la Fórmula (I) + azimsulfurón, compuesto de la
 Fórmula (I) + bensulfurón, compuesto de la Fórmula (I) +
 5 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,
 compuesto de la Fórmula (I) + butaclor, compuesto de la Fórmula
 (I) + cafenstrol, compuesto de la Fórmula (I) + cinosulfurón,
 10 compuesto de la Fórmula (I) + clomazona, compuesto de la Fórmula
 (I) + clomeprop, compuesto de la Fórmula (I) + ciclosulfamurón,
 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) + daimurón, compuesto de la Fórmula
 15 (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
 de la Fórmula (I) + fenoxaprop-P, compuesto de la Fórmula (I) +
 fenoxaprop-P-etilo, compuesto de la Fórmula 1 + fenoxasulfona
 20 (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) +
 glifosato, compuesto de la Fórmula (I) + halosulfurón, compuesto
 de la Fórmula (I) + halosulfurón-metilo, compuesto de la Fórmula
 25 (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 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 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 Fórmula (I) + peñoxsulam, 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) + 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 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, 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 (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 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 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, 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 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,

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
5 particularmente.

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
10 es uno de aquellos compuestos en enumerados en las Tablas 1 a 39
adelante. Las siguientes mezclas con protectores, especialmente,
entran en consideración:

compuesto de la Fórmula I + cloquintocet-mexilo, compuesto de la
15 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
20 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,
25 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 + ciprosulfamida,

compuesto de la Fórmula I + anhídrido naftálico, compuesto de la
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
5 Fórmula I + R-29148 y compuesto de la Fórmula I + PPG-1292.
También se puede observar un efecto protector para las mezclas
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.

10

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),
15 Vol. 130 pp. 1497-1505 y referencias allí, el PPG-1292 se conoce
de WO09211761 y N-(2-metoxibenzoil)-4-
[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida se conoce de
EP365484.

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

25 El índice de aplicación del protector se relaciona con el
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

99

protector/ha, y generalmente de 0.001 a 2 kg de herbicida/ha, pero preferiblemente de 0.005 a 1 kg/ha.

Las composiciones herbicidas de acuerdo con la invención son
5 adecuadas para todos los métodos de aplicación habituales en la agricultura, tal como, por ejemplo, aplicación pre-emergencia, aplicación post-emergencia y recubrimiento de semillas. Dependiendo del uso pretendido, se pueden utilizar protectores para pretratar el material de semilla de la planta de cultivo
10 (recubrimiento de semillas o plántulas) o introducir en el suelo antes o después de siembra, seguido por la aplicación (no protector) 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
15 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
20 (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
25 recubrimiento 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 100 a 1000 ppm.

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

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

10

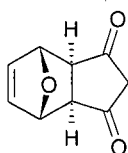
Ejemplos de Preparación:

- Aquellos expertos en la técnica apreciarán que ciertos compuestos descritos adelante son β -cetoenoles, y como tal pueden existir
- 15 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 y Sons. Los compuestos mostrados adelante, y en la Tabla T1 se bosquejan como un tautómero enol único arbitrario, pero se debe inferir que
- 20 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 son la mezcla de tautómeros. Adicionalmente, algunos de los compuestos mostrados adelante se bosquejan como enantiómeros
- 25 únicos para los propósitos de simplicidad, pero a menos que se especifique como enantiómeros únicos, estas estructuras se deben 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.

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

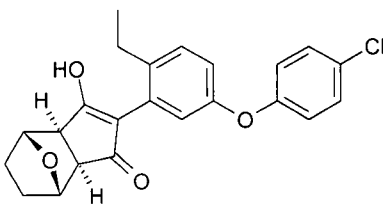
Etapa 1: Preparación de meso-(1R,2S,6R,7S)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-eno-3,5-diona.



Se agrega furano (13.9 ml, 0.19 mol) a ciclopenteno-1,4-diona (18.4 g, 0.19 mol) y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 5 días. La mezcla se diluye con metanol y la meso-(1R,2S,6R,7S)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-eno-3,5-diona se recolecta mediante filtración, y se utiliza sin purificación adicional en la siguiente etapa.

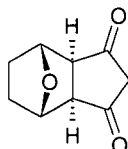
20 Ejemplo 1

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



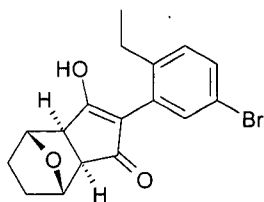
102

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



5 Se disuelve *meso*-(1R,2S,6R,7S)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-eno-3,5-diona (2.1 g, 12.8 mmol), en metanol caliente (180 ml) y la mezcla se le permite enfriar a temperatura ambiente. La mezcla luego se hidrogena en la presencia de 5% de paladio sobre carbono (aproximadamente 50 mg) a 3.5 bar durante 4 horas. El catalizador
10 se remueve mediante filtración a través de tierra diatomácea y el filtrado se concentra bajo presión reducida para proporcionar *meso*-(1R,2S,6R,7S)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano-3,5-diona.

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



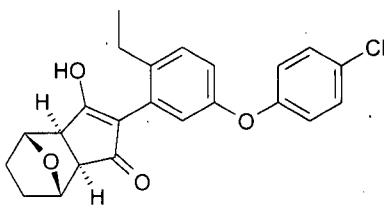
Se agrega triacetato 5-Bromo-2-etilfenilado (13.0 g, 9.0 mmol) en forma de porciones, durante 20 minutos, a una solución de *meso*-(1R,2S,6R,7S)-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano-3,5-diona (1.0 g, 6.0 mmol) y 4-dimetilaminopiridina (3.67 g, 30 mmol) en tolueno (10 ml) y cloroformo (40 ml) y la mezcla se agita a 80°C durante 4 horas. La mezcla se enfría a temperatura ambiente, se agrega ácido clorhídrico acuoso al 2M (40 ml) y la mezcla se agita

103

vigorosamente durante 15 minutos. La mezcla se filtra a través de tierra diatomácea, se lava la torta de filtro con diclorometano (40 ml). La fase orgánica se recolecta, y la fase acuosa se extrae con diclorometano. Las soluciones orgánicas se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtran y el filtrado se evapora bajo presión reducida. El residuo se purifica mediante cromatografía de columna sobre gel de sílice para dar meso-(1R,2S,6R,7S)-4-[5-bromo-2-etilfenil]-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]-decano-3,5-diona.

10

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



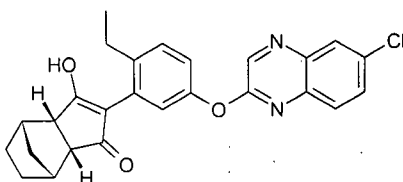
Una mezcla de meso-(1R,2S,6R,7S)-4-[5-bromo-2-etilfenil]-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]-decano-3,5-diona (100 mg, 0.29 mmol), 4-cloropfenol (44 mg, 0.34 mmol), carbonato de cesio (187 mg, 0.57 mmol) y trifluorometanolsulfonato de cobre (II) (5 mg, 0.01 mmol) en 1,2-dimetoxietano (3 ml) se calienta a 150 °C bajo irradiación por microondas durante 30 minutos. La mezcla se enfría a temperatura ambiente, se vierte en ácido clorhídrico acuoso al 2M y se extrae con acetato de etilo. El extracto orgánico se lava con solución salina, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra y el filtrado se evapora bajo presión reducida. El residuo se purifica mediante HPLC de fase inversa preparativo

104

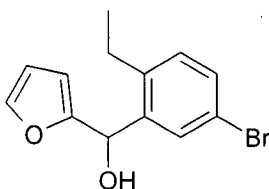
para dar meso-(1R,2S,6R,7S)-4-[5-(4-clorofenoxi)-2-etilfenil]-10-oxatriciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano-3,5-diona.

Ejemplo 2

- 5 Preparación de meso-(3aS,4S,7R,7aR)-2-[5-(6-cloroquinoxalin-2-iloxi)-2-etilfenil]hexahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona



Etapa 1: Preparación de (5-bromo-2-etilfenil)furan-2-ilmetanol



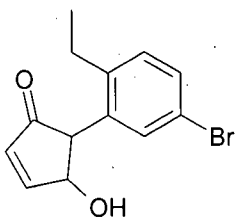
10

- Se disuelve 4-Bromo-2-yodoetil benceno (50.0 g, 160.8 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (250 ml) y se enfría a -70°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Se agrega en forma de gotas cloruro isopropilmagnesio (solución al 2M en THF, 100 ml, 200 mmol) con
- 15 agitación vigorosa durante 40 minutos, manteniendo la temperatura interna por debajo de -60°C mediante enfriamiento externo. Cuando se completa la adición, la reacción se agita a -70°C durante 20 minutos luego se le permite calentar a temperatura ambiente durante 1h 20 minutos. La mezcla de reacción luego se enfría a -
- 20 70°C y una solución de 2-furaldehído (16 ml, 18.6 g, 190 mmol) en tetrahidrofurano (50 ml) se agrega en forma de gotas durante 40 minutos. En la terminación de la adición, la reacción se le permite calentar a temperatura ambiente y se agita a temperatura

105

5

10

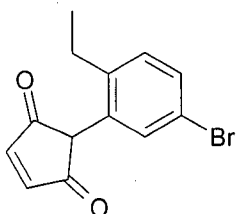


15

20

25

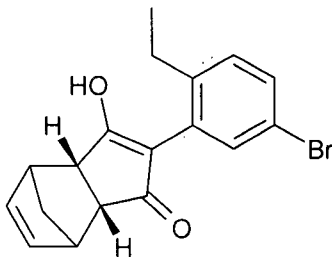
Etapa 3: Preparación de 2-(5-bromo-2-etilfenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona



5

Se agrega reactivo de Jones (75 ml de 1.67 de solución M, 125 mmol) en forma de gotas durante 30 minutos a una solución fría (baño de hielo) de 5-(5-bromo-4-etilfenil)-4-hidroxyciclopent-2-enona (33 g, 117 mmol) en acetona (400 ml). La mezcla se agita durante 20 minutos, luego el baño frío se remueve y la mezcla se agita durante 1 hora a temperatura ambiente. Se agrega isopropanol (150 ml) a la suspensión amarilla y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla se diluye con acetato de etilo y se lava con solución salina, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra y el filtrado se evapora bajo presión reducida para dar 2-(5-bromo-2-etilfenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona (32.17g).

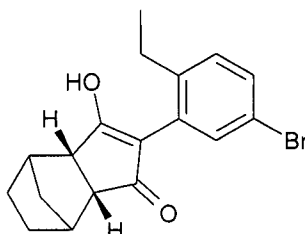
Etapa 4: Preparación de *meso*-(3a*S*,7a*R*)-2-(5-bromo-2-etilfenil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona



107

Se craquea dicitopentadieno (25 ml) mediante calentamiento a 180°C, de acuerdo con los procedimientos conocidos (Elements of Organometallic Chemistry, F R Hartley, página 92-94) y ciclopentadieno (aproximadamente 10 ml), se destila en un matraz de recolección que contiene 2-(5-bromo-2-etilfenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona (2.6 g, 9.2 mmol), s enfría en un baño de hielo-sal. La mezcla de reacción resultante se agita a 0-5°C durante 2 horas, luego a temperatura ambiente durante 18 horas. Se agrega iso-hexano (250 mL) a la mezcla de reacción y el sólido blanco resultante se filtra y se lava con iso-hexano para dar meso-(3aS,7aR)-2-(5-bromo-2-etilfenil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona (2.99 g) que se utiliza sin purificación adicional en la siguiente etapa.

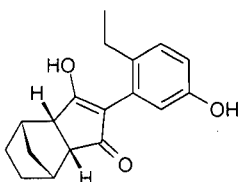
Etapa 5: Preparación de meso-(3aS,7aR)-2-(5-bromo-2-etilfenil)-hexahidro-4,7-metano-indeno-1,3-diona



Se disuelve meso-(3aS,7aR)-2-(5-Bromo-2-etilfenil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona (2.99 g, 8.67 mmol) en metanol (400 ml) y se hidrogena en dos porciones en la presencia de 5% de paladio sobre carbono (aproximadamente 200 mg) a 3.5 bar durante 2 horas. El catalizador se remueve mediante filtración a través de tierra diatomácea y el filtrado se concentra bajo presión reducida para dar meso-(3aS,7aR)-2-(5-bromo-2-etilfenil)-hexahidro-4,7-metano-indeno-1,3-diona (2.98 g).

108

Etapa 6: Preparación de meso-(3aS,4S,7R,7aR)-2-(2-etil-5-hidroxifenil)hexahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona

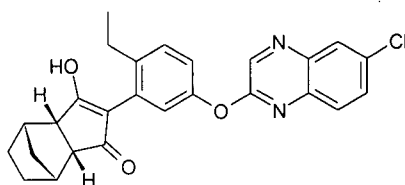


5

A una solución de meso-(3aS,4S,7R,7aR)-2-(5-bromo-2-etilfenil)hexahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona (1.0 g, 2.9 mmol), yoduro de cobre (I) (108 mg, 0.57 mmol) y L-prolina (33 mg, 0.28 mmol) se agrega una solución de hidróxido de sodio acuoso al 1M (8.9 ml, 8.9 mmol), y la mezcla se calienta a 200°C durante 2 horas bajo irradiación por microondas. Después de enfriar a temperatura ambiente la mezcla se diluye con acetato de etilo luego se acidifica con ácido clorhídrico al 2M y se filtra a través de tierra diatomácea (se lava con acetato de etilo adicional). La fase acuosa se extrae adicionalmente en acetato de etilo (x3) y los extractos orgánicos combinados se lavan con solución salina, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran y el filtrado se concentra bajo presión reducida. El residuo se purifica mediante cromatografía de columna flash sobre gel de sílice (eluyente de diclorometano/metanol) para proporcionar meso-(3aS,4S,7R,7aR)-2-(2-etil-5-hidroxifenil)hexahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona.

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

109

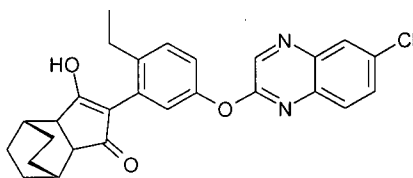


A una mezcla de meso-(3aS,4S,7R,7aR)-2-(2-etil-5-hidroxifenil)hexahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona (30 mg, 0.28 mmol) y carbonato de potasio anhidro (90 mg, 0.56 mmol) se agrega una solución de 2,6-dicloroquinoxaline (67 mg, 0.34 mmol) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (2.0 ml), y la mezcla se calienta a 140°C durante 40 minutos bajo irradiación por microondas. Después de la acidificación con ácido clorhídrico acuoso al 2M la mezcla se diluye con diclorometano luego se filtra (se lava con diclorometano adicional). La fase orgánica se concentra bajo presión reducida y el residuo se purifica mediante HPLC de fase inversa preparativo para proporcionar meso-(3aS,4S,7R,7aR)-2-[5-(6-cloroquinoxalin-2-iloxi)-2-etilfenil]hexahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona.

Ejemplo 3

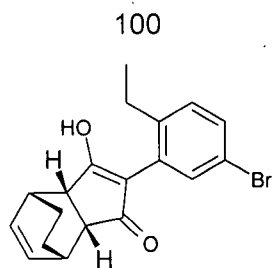
Preparación de 2-[5-(6-cloroquinoxalin-2-iloxi)-2-etilfenil]hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona

20



Etapa 1: Preparación de meso-(3aS,4R,7S,7aR)-2-(5-bromo-2-etilfenil)-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-etano-indeno-1,3-diona

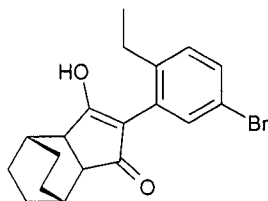
110



Se agrega Yoduro de magnesio (897 mg, 3.22 mmol) a una solución de 2-(5-bromo-2-etilfenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona (3.00 g, 10.7 mmol) en 1,3-ciclohexadieno (10 ml, 108 mmol), y la mezcla se calienta a 80°C durante 17 horas. La mezcla se enfría a temperatura ambiente y el disolvente se evapora bajo presión reducida. La trituración con iso-hexano da *meso*-(3aS,4R,7S,7aR)-2-(5-bromo-2-etilfenil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-etano-indeno-1,3-diona (4.638 g) as a white solid.

10

Etapa 2: Preparación de 2-(5-Bromo-2-etilfenil)-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona



Se disuelve *meso*-(3aS,4R,7S,7aR)-2-(5-Bromo-2-etilfenil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-etano-indeno-1,3-diona (3.87 g, 10.8 mmol) en una mezcla de metanol (135 ml) y acetato de etilo (45 ml) y se hidrogena sobre 10% de paladio sobre carbono a 25°C y 30 bar bajo condiciones de flujo continuo (utilizando un H-cube® suministrado por ThalesNano Nanotechnology Inc. a CatCart® cartucho de 10% de paladio sobre carbono, y un índice de flujo de 1.0 ml/ minuto). El disolvente se evapora y el residuo se purifica mediante cromatografía de columna sobre gel de sílice,

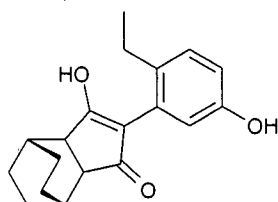
20

111

para dar 2-(5-bromo-2-etilfenil)-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona (2.484 g) como un sólido blancuzco.

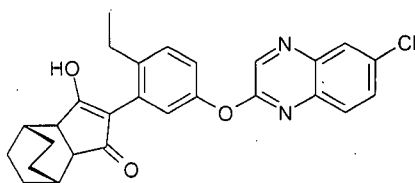
Etapa 3: Preparación de 2-(2-etil-5-hidroxifenil)hexahidro-4,7-

5 etanoindeno-1,3-diona



A una solución de 2-(5-bromo-2-etilfenil)-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona (1.01 g, 2.8 mmol), yoduro de cobre (I) (108 mg, 0.57 mmol) y L-prolina (33 mg, 0.28 mmol) se
 10 agrega una solución de hidróxido de sodio acuoso al 1M (8.8 mL, 8.8 mmol), y la mezcla luego se calienta a 200°C durante 150 minutos bajo irradiación por microondas. Después de enfriar a temperatura ambiente la mezcla se diluye con acetato de etilo y luego se acidifica con ácido clorhídrico al 2M y se filtra a
 15 través de tierra diatomácea (se lava con acetato de etilo adicional). La fase acuosa se extrae en acetato de etilo (x3) y los extractos orgánicos combinados se lavan con solución salina, se secan sobre sulfato de magnesio, se filtran y el filtrado se concentra bajo presión reducida. El residuo se purifica mediante
 20 cromatografía de columna flash sobre gel de sílice (eluyente de acetato de etilo/iso-hexano) para proporcionar 2-(2-etil-5-hidroxifenil)hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona.

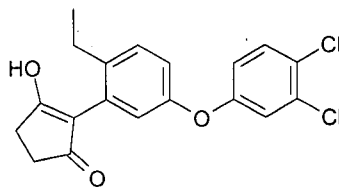
Etapa 4: Preparación de 2-[5-(6-cloroquinoxalin-2-iloxi)-2-etilfenil]hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona
 25



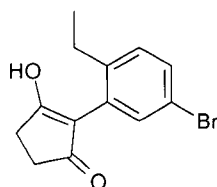
A una mezcla de 2-(2-etil-5-hidroxifenil)hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona (83 mg, 0.28 mmol) y carbonato de potasio anhidro (90 mg, 0.56 mmol) se agrega una solución de 2,6-
 5 dicloroquinoxalina (67 mg, 0.34 mmol) en dimetilformamida anhidra (2.0 ml), y la mezcla se calienta a 140°C durante 40 minutos bajo irradiación por microondas. La mezcla se acidifica con ácido clorhídrico acuoso al 2M y se diluye con diclorometano luego se
 10 filtra. La fase orgánica se concentra bajo presión reducida y el residuo se purifica mediante HPLC de fase inversa preparativo para proporcionar 2-[5-(6-cloroquinoxalin-2-iloxi)-2-etilfenil]hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona.

Ejemplo 4

15 Preparación de 2-[5-(3,4-diclorofenoxi)-2-etilfenil]ciclopentano-1,3-diona

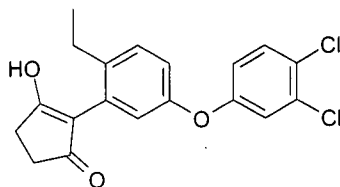


Etapa 1: Preparación de 2-(5-bromo-2-etilfenil)ciclopentano-1,3-
 20 diona



A una suspensión de polvo de zinc (13.9 g, 214 mmol) en ácido acético (270 ml) se agrega una solución de 2-(5-bromo-2-etilfenil)ciclopent-4-eno-1,3-diona (8.544 g, 31 mmol) en ácido acético (70 ml). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 18 horas, luego se filtra a través de tierra diatomácea y se lava con ácido acético y se concentra bajo presión reducida. El aceite crudo se azeotropa con tolueno (x 2) luego se concentra *in vacuo* y se purifica mediante cromatografía de columna flash sobre gel de sílice para proporcionar 2-(5-bromo-2-etilfenil)ciclopentano-1,3-diona.

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



15

A una mezcla de 2-(5-bromo-2-etilfenil)ciclopentano-1,3-diona (0.200 g, 0.71 mmol), 3,4-diclorofenol (0.577 g, 3.56 mmol), carbonato de cesio (0.502 g, 1.42 mmol), triflato de cobre (13 mg, 0.04 mmol) y tamices moleculares 5Å activados (en polvo) (0.400 g) se agrega tolueno anhidro (2.5 ml). La mezcla de reacción se purga con nitrógeno luego se calienta a 160°C durante 1 hora bajo irradiación por microondas. Después de enfriar a temperatura ambiente se agrega diclorometano y la mezcla se apaga con ácido clorhídrico acuoso al 2M luego se filtra. La fase orgánica se concentra bajo presión reducida para dar un aceite crudo que se purifica mediante HPLC de fase inversa preparativo

25

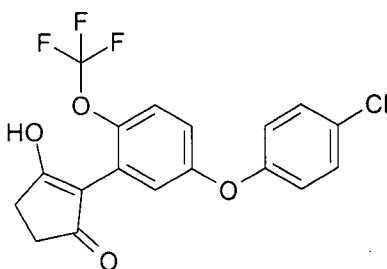
114

para proporcionar 2-[5-(3,4-diclorofenoxi)-2-etilfenil]ciclopentano-1,3-diona.

Ejemplo 5

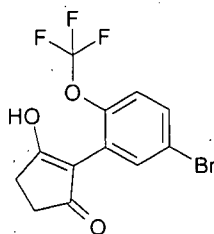
5

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



Etapa 1: Preparación de 2-(5-bromo-2-trifluorometoxifenil)ciclopentano-1,3-diona

10



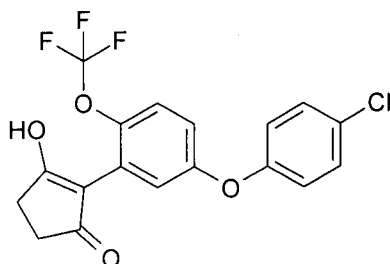
15

20

A una solución de 5-bromo-2-trifluorometoxibenzaldehído (2.0 g, 7.43 mmol) en diclorometano anhidro (40 ml) a temperatura ambiente se agrega éterato de trifluoruro de boro (1.13 ml, 8.92 mmol) luego 1,2-bis(trimetilsiloxi)ciclobuteno (2.86 ml, 11.2 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 23 horas, seguido por la adición de agua destilada (1.2 ml) y éterato de trifluoruro de boro adicional (14.1 ml, 112 mmol). Después de agitación durante 24 horas a temperatura ambiente la mezcla de reacción luego se apaga con solución de cloruro de amonio acuosa saturada (50 ml) y se extrae con diclorometano (2 x 50 ml). El producto crudo se extrae en solución de carbonato de

potasio acuosa al 0.5 M (x3), luego la fase acuosa se acidifica a pH 1 con ácido clorhídrico concentrado. La extracción final con diclorometano (x3) se sigue mediante lavado con solución salina luego se seca sobre sulfato de magnesio. La filtración luego de
 5 concentración *in vacuo* da un producto crudo que se purifica mediante HPLC de fase inversa preparativo para proporcionar 2-(5-bromo-2-trifluorometoxifenil)ciclopentano-1,3-diona.

Etapa 2: Preparación de 2-[5-(4-clorofenoxi)-2-trifluorometoxifenil]ciclopentano-1,3-diona
 10



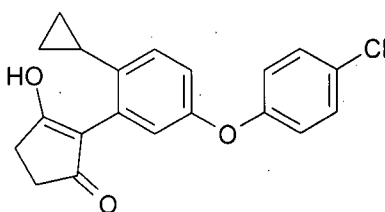
A una mezcla de 4-clorofenol (0.473 g, 3.69 mmol), carbonato de cesio (0.521 g, 1.48 mmol), triflato de cobre (0.013 g, 0.04 mmol) y tamices moleculares 5 Å en polvo (0.400 g) se agrega una
 15 solución de 2-(5-bromo-2-trifluorometoxifenil)ciclopentano-1,3-diona (0.249 g, 0.74 mmol) en tolueno anhidro (3.5 ml). La mezcla se enjuaga con nitrógeno y se calienta a 160°C durante 1 hora bajo radiación por microondas, luego durante 1h adicional a 170°C. Después de enfriar a temperatura ambiente el producto
 20 crudo se somete a partición entre diclorometano (5 ml) y ácido clorhídrico al 2M (5 ml), y la fase orgánica se separa luego se concentra *in vacuo*. El residuo luego se purifica mediante cromatografía de columna flash sobre gel de sílice (eluyente de acetato de etilo/iso-hexano) para proporcionar 2-[5-(4-

clorofenoxi)-2-trifluorometoxifenil]ciclopentano-1,3-diona como un sólido blanco.

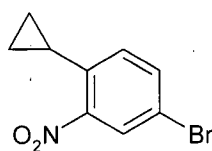
Ejemplo 6

5

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



10 Etapa 1: Preparación de 5-bromo-2-ciclopropilnitrobenzenceno



A una mezcla de 4-bromo-1-iodo-2-nitrobenzenceno (21.1g, 0.064mol) (se describe en Synthesis, (2008), (13), 2039-2044), ácido ciclopropil borónico (7.2g, 0.083mol), triciclohexil fosfino (1.7g, 0.0064mol) y fosfato de potasio (50.0g, 0.24mol) se agrega tolueno (255ml) y agua destilada (23ml). La mezcla agitada se desgasifica luego se enjuaga con nitrógeno (ciclo repetido x 3), seguido por la adición de acetato de paladio (II) (0.70g, 0.0032mol) y se calienta a 100°C durante la noche. Después de enfriar a temperatura ambiente la mezcla se apaga con agua destilada y se extrae con acetato de etilo (x 3). Todas las fracciones orgánicas se combinan, se lavan con agua destilada luego solución salina, y se secan sobre sulfato de magnesio. La

117

concentración *in vacuo* proporciona una mezcla aproximada 6:4 de 5-bromo-2-ciclopropilnitrobenceno y 4-bromo-1-iodo-2-nitrobenceno (11.9g) como un aceite café. A esta mezcla cruda luego se agrega ácido ciclopropil borónico adicional (1.8g, 0.021mol),

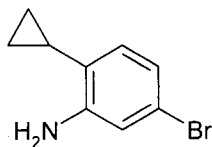
5 triciclohexilfosfino (0.43g, 0.0016mol), acetato de paladio (0.18g, 0.0008mol), fosfato de potasio (12.5g, 0.06mol), tolueno (65ml) y agua (6ml). Después de calentar a 100°C durante la noche a la suspensión se le permite enfriar a temperatura ambiente y la mezcla se apaga con agua destilada y se extrae con acetato de

10 etilo (x 3). Todas las fracciones orgánicas se combinan, se lavan con agua destilada luego solución salina, y se secan sobre sulfato de magnesio. La concentración *in vacuo* proporciona un producto crudo que se purifica mediante cromatografía de columna flash sobre gel de sílice para dar una mezcla de 5-bromo-2-

15 ciclopropilnitrobenceno, 3-bromo-nitrobenceno y 2,5-diciclopropil-nitrobenceno que se utiliza en la siguiente etapa sin purificación adicional.

Etapa 2: Preparación de 5-bromo-2-ciclopropilanilina

20

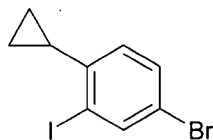


Se agrega cloruro de estaño (II) (16.0g, 0.10mol) en una porción a una solución de 5-bromo-2-ciclopropilnitrobenceno crudo (8.68g) en etanol (190ml) y agua (1.9ml). La mezcla de reacción se agita

25 a temperatura ambiente durante la noche, seguido por la adición de cloruro de estaño adicional (II) (28g, 0.175mol) y agitación

adicional durante la noche. Después de concentración *in vacuo* se agrega hielo, y la solución se basifica con hidróxido de sodio acuoso al 2M. Después de extracción con acetato de etilo (x 2) la fase orgánica se lava de nuevo con hidróxido de sodio acuoso al 2M, luego también agua destilada y solución salina. Después de secado sobre sulfato de magnesio la solución se concentra *in vacuo* para dar un aceite café que se purifica mediante cromatografía de columna flash sobre gel de sílice (eluyente 9:1 isohexano/acetato de etilo) para proporcionar 5-bromo-2-ciclopropilanilina como un aceite café.

Etapas 4: Preparación de 5-bromo-2-ciclopropiliodobenceno

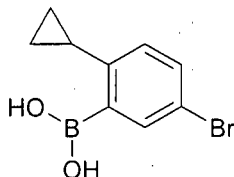


Se agrega 5-Bromo-2-ciclopropilanilina (4.74g) a una solución de monohidrato de ácido *para*-tolueno sulfónico (12.2g, 0.064mol) en acetonitrilo (130ml), seguido por agitación durante 10 minutos a temperatura ambiente. La suspensión luego se enfría a 10°C y una solución mezclada de nitrito de sodio (8.9g, 0.054mol) y yoduro de potasio (3.1g, 0.044mol) en agua (16ml) se agrega en forma de gotas durante 30 minutos. Una vez se completa la adición la mezcla de reacción se le permite agitar a 10°C durante 20 minutos y luego a temperatura ambiente durante 4 horas. La mezcla de reacción se basifica a pH 9-10 con bicarbonato de sodio acuoso, seguido por la adición de acetato de etilo y 10% de metabisulfito de sodio acuoso. Las fases se separan y la capa acuosa se extrae de nuevo con acetato de etilo (x 2). Los orgánicos se combinan, se lavan con solución salina, se secan sobre sulfato de magnesio

luego se concentran *in vacuo* para dar el producto crudo que se purifica mediante cromatografía de columna flash sobre gel de sílice (eluyente de isohexano) para proporcionar 5-bromo-2-ciclopropiliodobenceno como un aceite incoloro.

5

Etapa 5: Preparación de ácido 5-bromo-2-ciclopropilfenil borónico

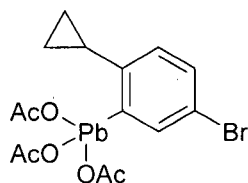


A una solución de 5-bromo-2-ciclopropiliodobenceno (5.67g, 0.018mol) en tetrahidrofurano anhidro (32ml) a -78°C se agrega
 10 cloruro isopropilmagnesio (9.5ml, 0.019mol, solución al 2M en THF) en tal un índice con el fin de mantener una temperatura por debajo de -60°C . Una vez se completa la adición la mezcla de reacción se agita durante 20 minutos a esta temperatura y luego se le permite calentar a temperatura ambiente y Se agita durante
 15 2 horas adicionales. La solución luego se enfría de nuevo a -78°C y se agrega en forma de gotas triisopropilborato (8.3ml, 0.036mol). Después de agitación a esta temperatura durante 10 minutos la solución se le permite calentar a temperatura ambiente y se agita durante 2 horas adicionales. Después de apagar con
 20 ácido clorhídrico acuoso al 2M (20ml) la mezcla de reacción se diluye con agua destilada luego se extrae con acetato de etilo (x 3). Las fracciones orgánicas se combinan, se lavan con agua destilada y solución salina, luego se secan sobre sulfato de magnesio y se concentra *in vacuo*. El sólido crudo se azeotropa
 25 con tolueno (x 3) luego se tritura con isohexano para

120

proporcionar ácido 5-bromo-2-ciclopropilfenil borónico como un sólido crema.

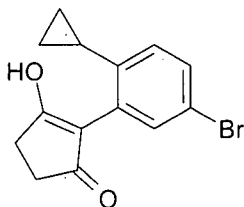
Etapa 6: triacetato de plomo 5-bromo-2-ciclopropilfenilo



5

A una solución de acetato de plomo (IV) (4.0g, 0.0089mol) y acetato de mercurio (II) (139mg, 0.45mmol) en cloroformo (12ml) a 50°C se agrega ácido 5-bromo-2-ciclopropilfenil borónico (2.0g, 0.0083mol), y la solución se calienta a esta temperatura durante 10 5 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente la suspensión se enfría adicionalmente a 0°C y carbonato de potasio anhidro (1.8g) se agrega con agitación rápida durante 2 minutos. La mezcla de reacción luego se filtra (se lava con cloroformo adicional), y el filtrado se concentra a la mitad de su volumen 15 original y el producto crudo se precipita con hexanos. La concentración adicional luego de filtración proporciona triacetato de plomo 5-bromo-2-ciclopropilfenilo como un sólido beige.

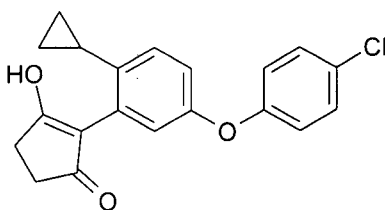
20 Etapa 7: Preparación de 2-(5-bromo-2-ciclopropilfenil)ciclopentano-1,3-diona



121

A una solución de ciclopentano-1,3-diona (0.57g, 0.0058mol) y *N,N*-dimetilaminopiridina (3.64g, 0.030mol) en cloroformo (33ml) se agrega tolueno (9ml) luego triacetato de plomo 5-bromo-2-ciclopropilfenil (3.77g, 0.0065mol). Esta solución se calienta a 80°C durante 20 horas luego se enfría a temperatura ambiente y se diluye con diclorometano y ácido clorhídrico acuoso al 2M. La suspensión bifásica resultante se filtra a través de tierra diatomácea y las dos fases se separan. La capa orgánica se lava adicionalmente con ácido clorhídrico acuoso al 2M y la fase acuosa se extrae de nuevo con diclorometano. Todas las fracciones orgánicas se combinan, se lavan con solución salina, se secan sobre sulfato de magnesio luego se concentran *in vacuo*. El producto crudo finalmente se purifica mediante cromatografía de columna flash sobre gel de sílice (eluyente deisohexano/acetato de etilo) para proporcionar 2-(5-bromo-2-ciclopropilfenil)ciclopentano-1,3-diona como un sólido amarillo pálido.

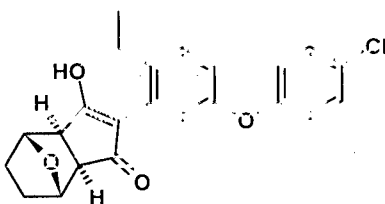
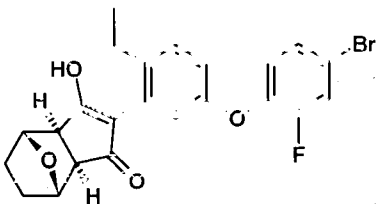
Etapa 8: Preparación de 2-[5-(4-clorofenoxi)-2-ciclopropilfenil]ciclopentano-1,3-diona



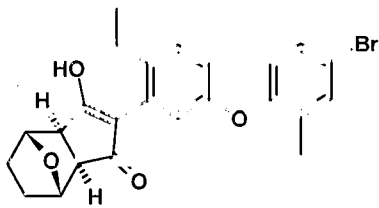
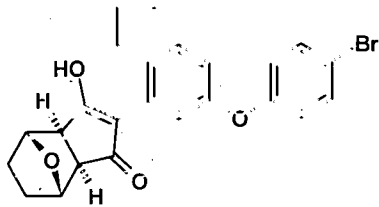
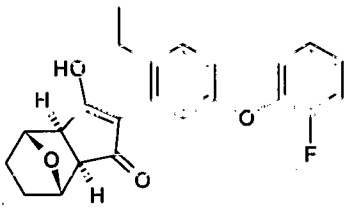
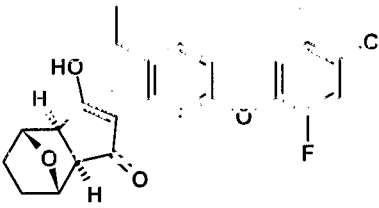
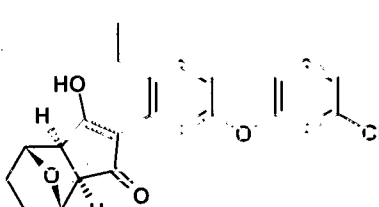
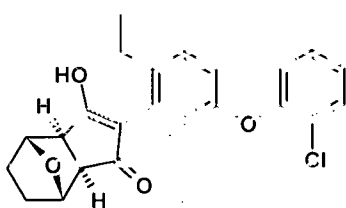
A una mezcla de 2-(5-bromo-2-ciclopropilfenil)ciclopentano-1,3-diona (0.254g, 0.062mmol), 4-clorofenol (0.400g, 3.11mmol), fluoruro de cesio (0.440g, 1.25mmol) y triflato de cobre (II)

(11mg, 0.03mmol) se agregan tamices moleculares 4Å en polvo (0.40g) y tolueno anhidro (3.5ml). Esta mezcla luego se calienta a 160°C durante 1 hora bajo irradiación por microondas, se le permite enfriar a temperatura ambiente luego se apaga con ácido clorhídrico al 2M. La mezcla de reacción se extrae con diclorometano (x 3), luego los orgánicos combinados se lavan con solución salina, se secan sobre sulfato de magnesio y se concentran *in vacuo*. El producto crudo se purifica mediante HPLC de fase inversa preparativo para proporcionar 2-[5-(4-clorofenoxi)-2-ciclopropilfenil]ciclopentano-1,3-diona como un sólido blanco.

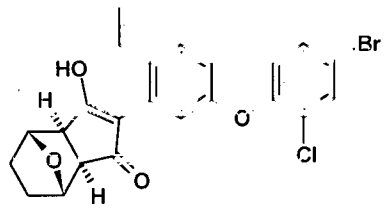
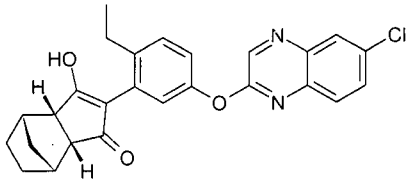
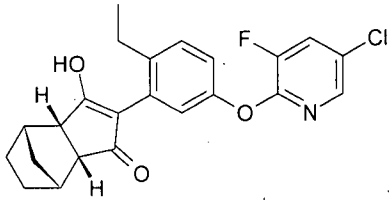
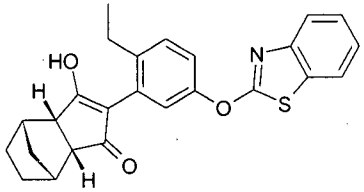
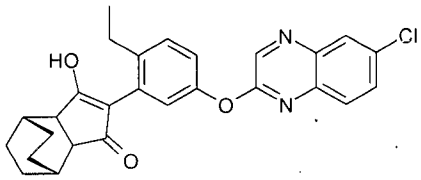
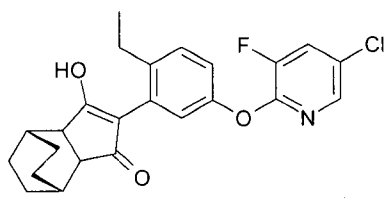
Los compuestos adicionales en la Tabla T1 adelante se preparan mediante métodos similares utilizando los materiales de partida apropiados.

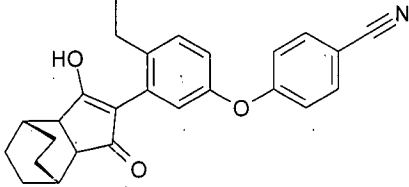
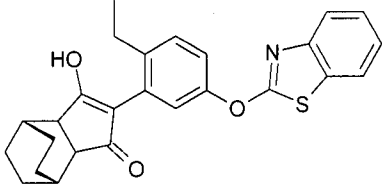
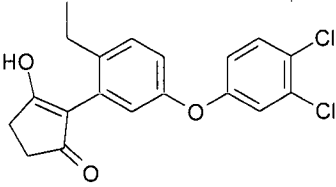
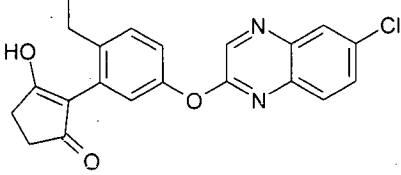
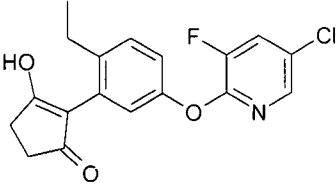
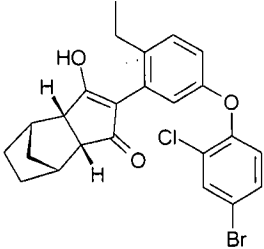
número de compuesto	Estructura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que se indique) u otros datos físicos
A-1		CDCl ₃ + 2 gotas d ₆ -DMSO δ 7.23 (m, 3H), 6.94 (m, 2H), 6.88 (dd, 1H), 6.73-6.80 (br. m, 1H), 4.68 (m, 2H), 2.73 (br. m, 2H), 2.50 (q, 2H), 1.82 (m, 2H), 1.56 (m, 2H), 1.12 (t, 3H).
A-2		CDCl ₃ + 2 gotas d ₆ -DMSO δ 7.31 (m, 1H), 7.20 (m, 2H), 6.95 (m, 1H), 6.86 (dd, 1H), 6.79-6.71 (br. m, 1H), 4.68 (m, 2H), 2.92-2.54 (br. m, 2H), 2.49 (q, 2H), 1.88-1.75

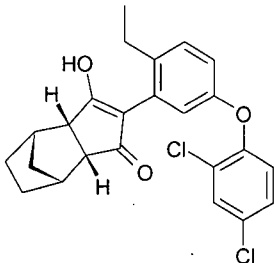
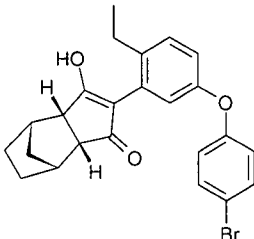
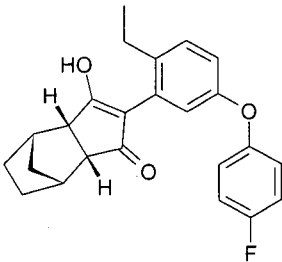
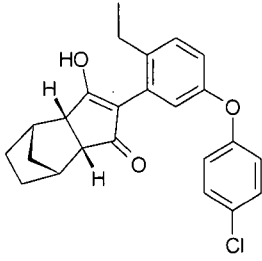
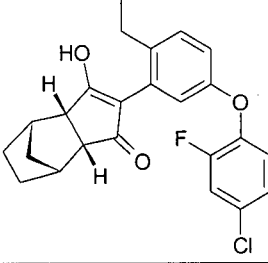
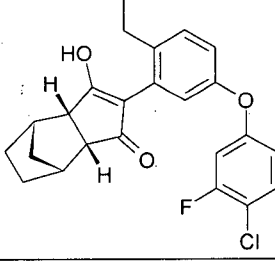
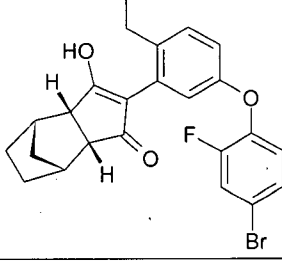
123

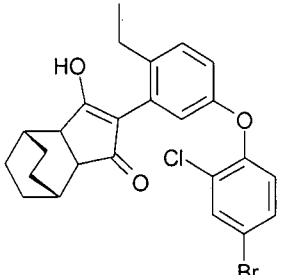
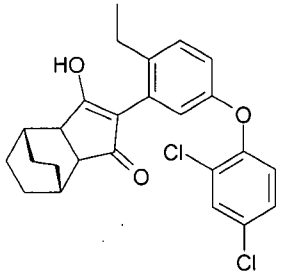
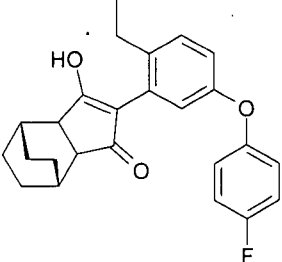
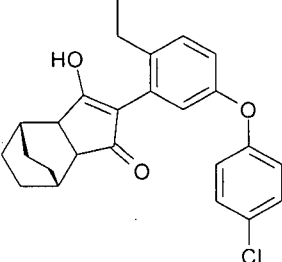
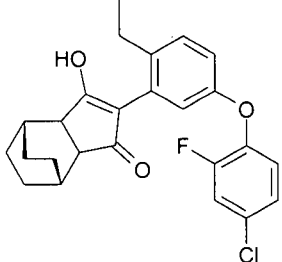
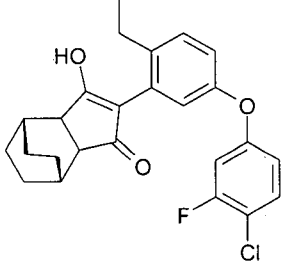
número de compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
		(m, 2H), 1.56 (dd, 2H), 1.11 (t, 3H).
A-3		$d_4\text{-MeOH}$ δ 7.39 (m, 1H), 7.25 (dd, 1H), 7.21 (d, 1H), 6.79 (m, 2H), 6.56-6.52 (br m, 1H), 4.58 (t, 2H), 2.81 (s, 2H), 2.43 (q, 2H), 2.22 (s, 3H), 1.83-1.76 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 1.06 (t, 3H).
A-4		$d_4\text{-MeOH}$ δ 7.43 (m, 2H), 7.25 (dd, 1H), 6.93-6.86 (m, 3H), 6.65 (d, 1H), 4.58 (t, 2H), 2.82 (s, 2H), 2.43 (q, 2H), 1.83-1.76 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 1.08 (t, 3H).
A-5		$d_4\text{-MeOH}$ δ 7.25-7.14 (m, 2H), 7.14-7.03 (m, 3H), 6.84 (dd, 1H), 6.60 (br s, 1H), 4.58 (m, 2H), 2.81 (s, 2H), 2.43 (q, 2H), 1.83-1.75 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 1.06 (t, 3H).
A-6		$d_4\text{-MeOH}$ δ 7.30 (m, 1H), 7.24 (d, 1H), 7.13 (m, 1H), 7.06 (t, 1H), 6.87 (m, 1H), 6.61 (s, 1H), 4.58 (m, 2H), 2.82 (s, 2H), 2.44 (q, 2H), 1.85-1.75 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 1.07 (t, 3H).
A-7		$d_4\text{-MeOH}$ δ 7.37-7.27 (m, 2H), 7.08 (m, 1H), 7.01 (m, 1H), 6.94 (m, 2H), 6.71 (m, 1H), 4.62 (t, 2H), 2.86 (s, 2H), 2.49 (q, 2H), 1.87-1.78 (m, 2H), 1.67 (m, 2H), 1.12 (t, 3H).
A-8		$d_4\text{-MeOH}$ δ 7.48 (m, 1H), 7.31-7.23 (m, 2H), 7.11 (m, 1H), 7.04 (m, 1H), 6.86 (m, 1H), 6.63 (br s, 1H), 4.62 (m, 2H), 2.85 (s, 2H), 2.48 (q, 2H), 1.86-1.78 (m, 2H), 1.67 (m, 2H), 1.10 (t, 3H).

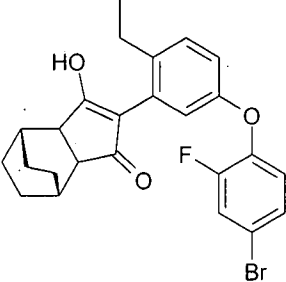
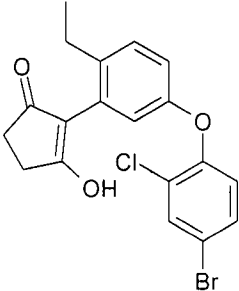
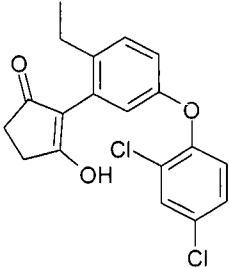
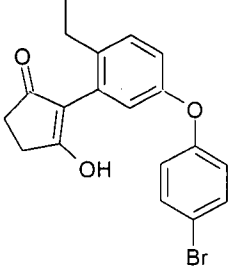
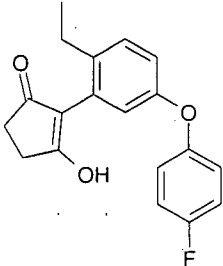
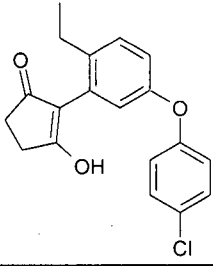
124

número de compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A-9		$\text{d}_6\text{-DMSO}$ δ 7.79 (d, 1H), 7.46 (dd, 1H), 7.17 (d, 1H), 6.90 (d, 1H), 6.81 (dd, 1H), 6.47 (d, 1H), 4.43 (s, 2H), 2.67 (s, 2H), 2.33 (q, 2H), 1.59 (m, 2H), 1.47 (m, 2H), 0.96 (t, 3H).
A-10		$\text{d}_4\text{-MeOH}$ δ 8.72 (s, 1H), 8.03 (d, 1H), 7.73 - 7.66 (m, 2H), 7.38 (d, 1H), 7.19 (dd, 1H), 6.93 (d, 1H), 3.05 (s, 2H), 2.63 - 2.57 (m, 4H), 1.77 - 1.75 (m, 1H), 1.68 - 1.66 (m, 1H), 1.53 - 1.47 (br. m, 2H), 1.42 - 1.32 (br. m, 2H), 1.18 (t, 3H).
A-11		$\text{d}_4\text{-MeOH}$ δ 7.86 (d, 1H), 7.82 (dd, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.04 (dd, 1H), 6.77 (d, 1H), 3.04 (s, 2H), 2.62 (s, 2H), 2.56 - 2.54 (m, 2H), 1.77 - 1.74 (m, 1H), 1.68 - 1.65 (m, 1H), 1.53 - 1.51 (br. m, 2H), 1.36 - 1.35 (br. m, 2H), 1.14 (t, 3H).
A-12		$\text{d}_4\text{-MeOH}$ δ 7.74 (d, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.41 - 7.37 (m, 2H), 7.30 - 7.24 (m, 2H), 7.00 (d, 1H), 3.04 (s, 2H), 2.62 - 2.57 (m, 4H), 1.76 - 1.73 (m, 1H), 1.67 - 1.64 (m, 1H), 1.52 (br. d, 2H), 1.37 (br. d, 2H), 1.67 (t, 3H).
A-13		$\text{d}_4\text{-MeOH}$ δ 8.74 (s, 1H), 8.05 (d, 1H), 7.24 - 7.68 (m, 2H), 7.41 (d, 1H), 7.22 (dd, 1H), 6.97 (d, 1H), 2.79 (s, 2H), 2.60 (q, 2H), 2.09 (s, 2H), 1.78 - 1.71 (m, 4H), 1.61 - 1.59 (br. m, 2H), 1.45 - 1.43 (br. m, 2H), 1.19 (t, 3H).
A-14		$\text{d}_4\text{-MeOH}$ δ 7.89 (d, 1H), 7.83 (dd, 1H), 7.34 (d, 1H), 7.07 (dd, 1H), 6.82 (d, 1H), 2.79 (s, 2H), 2.56 (q, 2H), 2.09 (s, 2H), 1.80 - 1.69 (m, 4H),

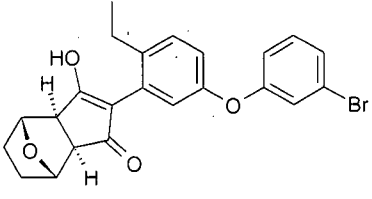
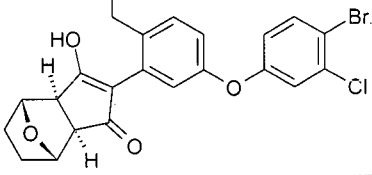
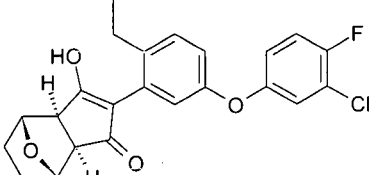
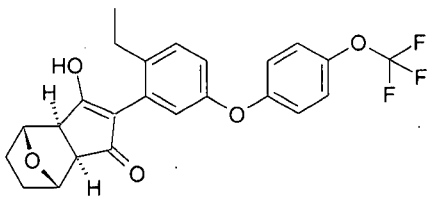
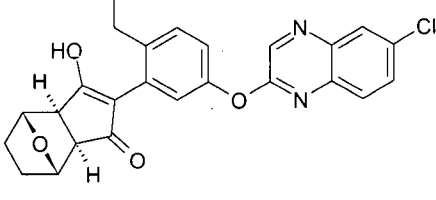
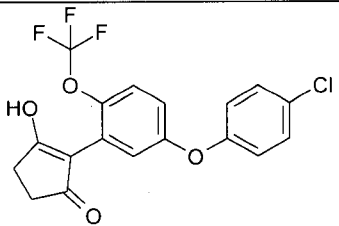
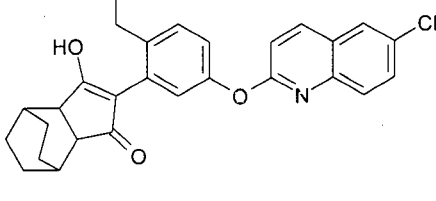
número de compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
		1.59 (br. d, 2H), 1.45 (br. d, 2H), 1.15 (t, 3H).
A-15		d_4 -MeOH δ 7.73 - 7.67 (m, 2H), 7.36 (d, 1H), 7.14 - 7.10 (m, 2H), 7.04 - 6.99 (m, 1H), 6.75 (d, 1H), 6.04 (br. s, 1H), 2.79 (s, 2H), 2.57 (q, 2H), 2.09 (s, 2H), 1.78 - 1.71 (br. m, 4H), 1.59 - 1.57 (br. m, 2H), 1.45 - 1.42 (br. m, 2H), 1.15 (t, 3H).
A-16		d_4 -MeOH δ 7.78 (d, 1H), 7.63 (d, 1H), 7.44 - 7.40 (m, 2H), 7.33 - 7.28 (m, 2H), 7.03 (s, 1H), 2.80 (s, 2H), 2.57 (q, 2H), 2.10 (s, 2H), 1.78 - 1.71 (br. m, 4H), 1.60 (br. d, 2H), 1.45 (br. d, 2H), 1.18 (t, 3H).
A-17		δ 7.33 (d, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.09 (d, 1H), 6.92 (dd, 1H), 6.85 (dd, 1H), 6.74 (d, 1H), 2.63 (s, 4H), 2.48 (q, 2H), 1.12 (t, 3H).
A-18		δ 8.71 (d, 1H), 8.03 (t, 1H), 7.67 - 7.58 (m, 2H), 7.37 (d, 1H), 7.12 - 7.09 (m, 1H), 6.92 (d, 1H), 2.61 (s, 4H), 2.56 - 2.50 (m, 2H), 1.15 (td, 3H).
A-19		δ 7.74 (d, 1H), 7.53 (dd, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.03 (dd, 1H), 6.84 (d, 1H), 2.61 (s, 4H), 2.49 (q, 2H), 1.12 (t, 3H).
A-20		LCMS (Método B): t_r = 1.80 mins, MH^+ = 473.0

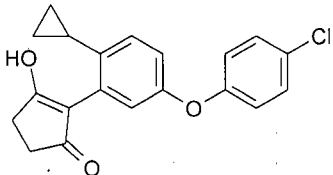
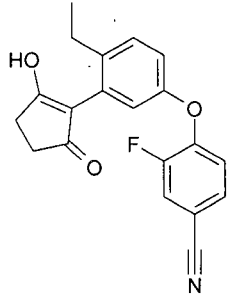
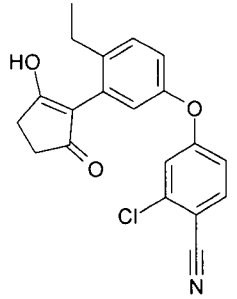
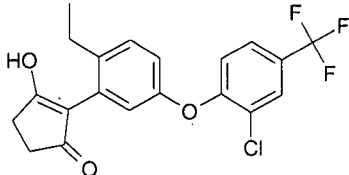
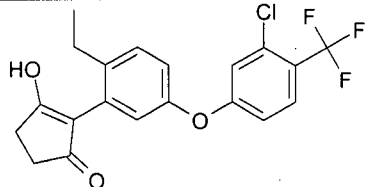
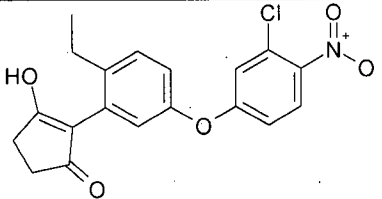
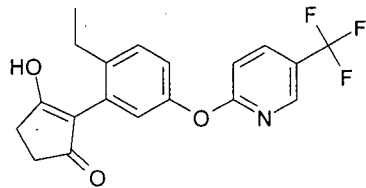
número de compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A-21		LCMS (Método B): $t_r = 1.76$ mins, $\text{MH}^+ = 429.1$
A-22		LCMS (Método B): $t_r = 1.71$ mins, $\text{MH}^+ = 439.1$
A-23		LCMS (Método B): $t_r = 1.59$ mins, $\text{MH}^+ = 379.2$
A-24		LCMS (Método B): $t_r = 1.68$ mins, $\text{MH}^+ = 395.1$
A-25		LCMS (Método B): $t_r = 1.68$ mins, $\text{MH}^+ = 413.1$
A-26		LCMS (Método B): $t_r = 1.71$ mins, $\text{MH}^+ = 413.1$
A-27		LCMS (Método B): $t_r = 1.71$ mins, $\text{MH}^+ = 457.1$

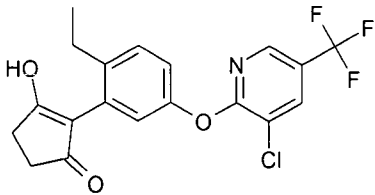
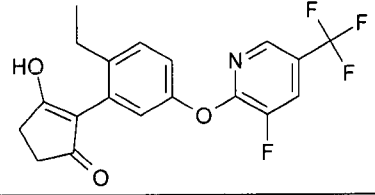
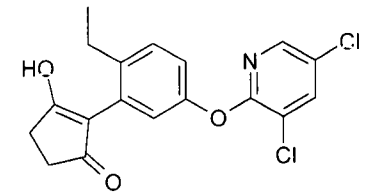
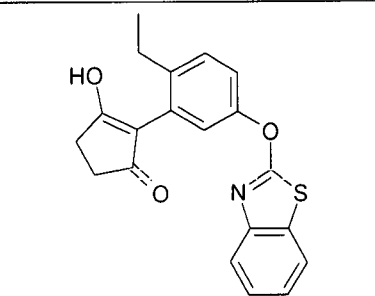
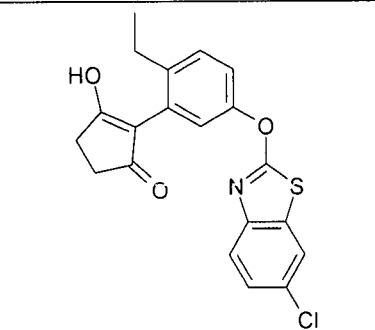
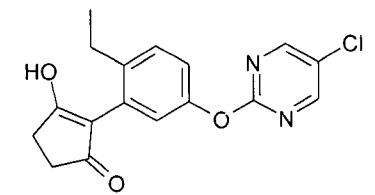
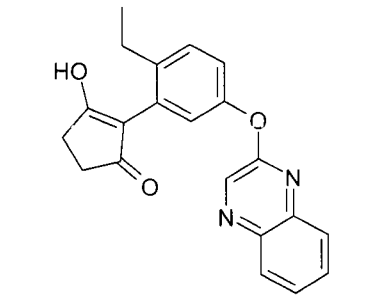
número de compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A-28		δ 7.61 - 7.59 (m, 1H), 7.35 - 7.28 (m, 2H), 6.95 - 6.83 (m, 3H), 6.71 (br. s, 1H), 2.51 (q, 2H), 2.15 (br. s, 1H), 1.74 - 1.54 (m, 8H), 1.14 (t, 3H).
A-29		LCMS (Método B): t_r = 1.86 mins, MH^+ = 443.1
A-30		LCMS (Método B): t_r = 1.67 mins, MH^+ = 393.2
A-31		LCMS (Método B): t_r = 1.76 mins, MH^+ = 409.1
A-32		LCMS (Método B): t_r = 1.77 mins, MH^+ = 427.1
A-33		LCMS (Método B): t_r = 1.80 mins, MH^+ = 427.1

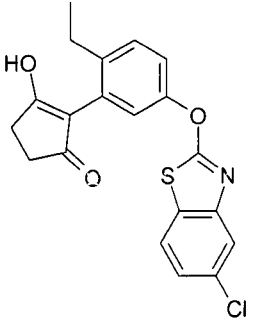
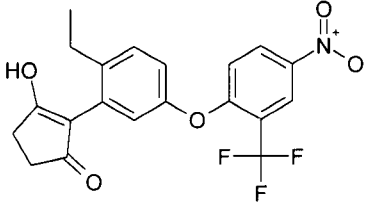
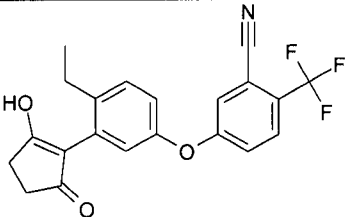
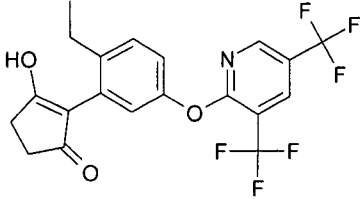
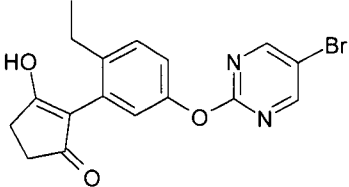
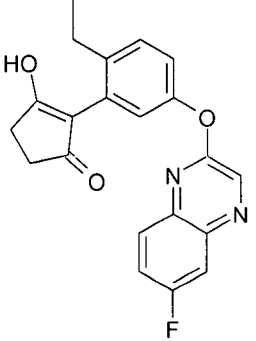
número de compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A-34		LCMS (Método B): $t_r = 1.80$ mins, $\text{MH}^+ = 471.1$
A-35		LCMS (Método B): $t_r = 1.63$ mins, $\text{MH}^+ = 409.0$
A-36		LCMS (Método B): $t_r = 1.60$ mins, $\text{MH}^+ = 363.0$
A-37		LCMS (Método B): $t_r = 1.63$ mins, $\text{MH}^+ = 373.0$
A-38		LCMS (Método B): $t_r = 1.44$ mins, $\text{MH}^+ = 313.1$
A-39		LCMS (Método B): $t_r = 1.52$ mins, $\text{MH}^+ = 329.1$

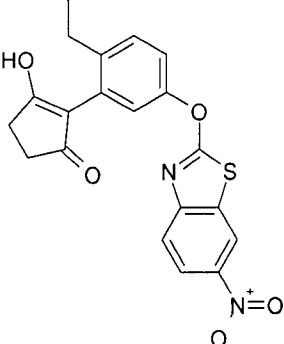
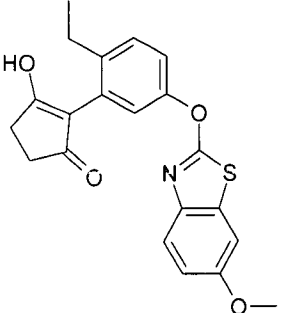
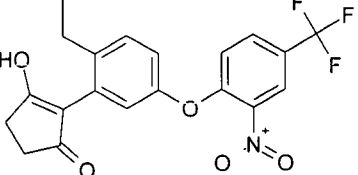
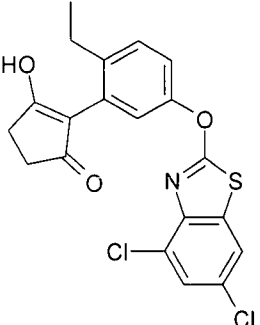
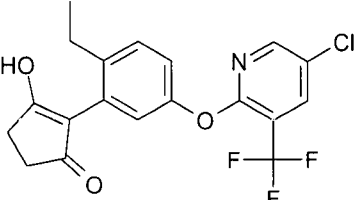
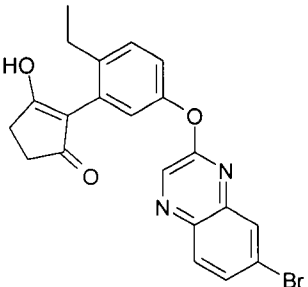
número de compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A-40		LCMS (Método B): $t_r = 1.54$ mins, $\text{MH}^+ = 347.1$
A-41		LCMS (Método B): $t_r = 1.56$ mins, $\text{MH}^+ = 347.1$
A-42		LCMS (Método B): $t_r = 1.56$ mins, $\text{MH}^+ = 391.0$
A-43		d_4 -MeOH δ 8.25 (d, 1H), 7.89 (d, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.61 (dd, 1H), 7.37 (d, 1H), 7.20 (d, 1H), 7.12 (dd, 1H), 6.90 (d, 1H), 2.65 (s, 4H), 2.54 (q, 2H), 1.15 (t, 3H).
A-44		d_4 -MeOH δ 7.52 (d, 1H), 7.28 - 7.24 (m, 2H), 7.00 (d, 1H), 6.86 (dd, 1H), 6.62 (d, 1H), 4.60 - 4.59 (m, 2H), 2.84 (s, 2H), 2.46 (q, 2H), 1.82 - 1.80 (m, 2H), 1.68 - 1.64 (m, 2H), 1.08 (t, 3H).
A-45		δ 7.30 - 7.25 (m, 2H), 6.95 (dd, 1H), 6.79 (dd, 1H), 6.72 (dt, 2H), 4.68 - 4.67 (m, 2H), 2.78 (s, 2H), 2.46 (q, 2H), 1.85 - 1.82 (m, 2H), 1.59 - 1.55 (m, 2H), 1.11 (t, 3H).
A-46		δ 7.25 (d, 1H), 7.03 - 6.89 (m, 5H), 6.66 (br. s, 1H), 4.70 - 4.68 (m, 2H), 2.79 (br. s, 2H), 2.45 (q, 2H), 1.86 - 1.83 (m, 2H), 1.58 - 1.57 (m, 2H), 1.10 (t, 3H).

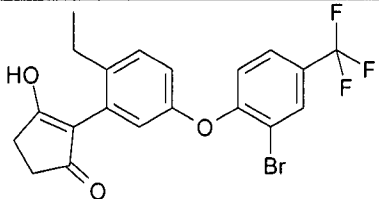
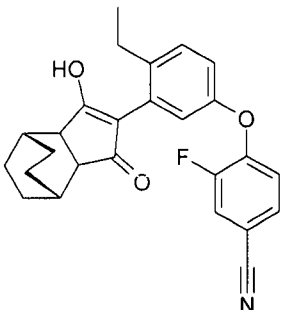
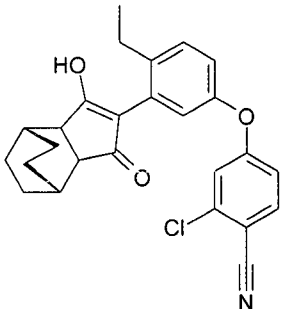
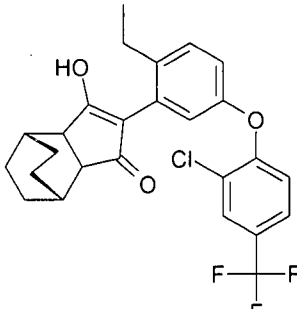
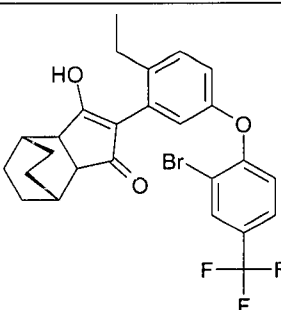
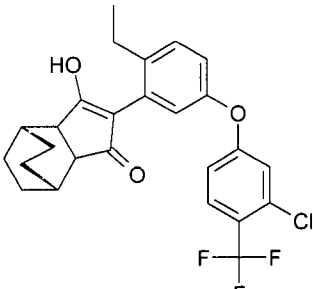
número de compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A-47		δ 7.25 - 7.12 (m, 3H), 6.95 - 6.89 (m, 2H), 6.75 - 6.70 (m, 1H), 4.67 - 4.66 (m, 2H), 2.77 (s, 2H), 2.46 (q, 2H), 1.84 - 1.81 (m, 2H), 1.56 - 1.54 (m, 2H), 1.11 (t, 3H).
A-48		LCMS (Método A): t_r = 1.71 mins, MH^+ = 475
A-49		δ 7.28 - 7.25 (m, 1H), 7.08 - 7.04 (m, 2H), 6.93 - 6.90 (m, 1H), 6.88 - 6.83 (m, 1H), 6.69 - 6.67 (m, 1H), 4.69 - 4.68 (m, 2H), 2.79 (br. s, 1H), 2.45 (q, 2H), 1.85 - 1.83 (m, 2H), 1.58 - 1.56 (m, 2H), 1.11 (t, 3H).
A-50		δ 7.30 - 7.28 (m, 1H), 7.17 (d, 2H), 7.00 (d, 2H), 6.96 (dd, 1H), 6.74 - 6.71 (m, 1H), 4.72 - 4.71 (m, 2H), 2.82 (br. s, 2H), 2.47 (q, 2H), 1.87 - 1.85 (m, 2H), 1.60 - 1.56 (m, 2H), 1.12 (t, 3H).
A-51		δ 8.73 (s, 1H), 8.07 (d, 1H), 7.95 (s, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.61 (dd, 1H), 7.39 (d, 1H), 7.12 (dd, 1H), 4.74 - 4.71 (br. m, 2H), 2.68 - 2.57 (br. m, 4H), 1.84 (br. app. s, 2H), 1.61 - 1.59 (br. m, 2H), 1.17 (t, 3H).
A-52		δ 7.33 - 7.29 (m, 3H), 7.13 (d, 1H), 7.00 - 6.95 (m, 3H), 2.68 (s, 4H).
A-53		d_4 -MeOH δ 8.26 (d, 1H), 7.90 (d, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.63 - 7.60 (m, 1H), 7.40 (d, 1H), 7.22 (d, 1H), 7.15 (dd, 1H), 6.90 (d, 1H), 2.79 (br. s, 2H), 2.59 (q, 2H), 2.09 (br. s, 2H), 1.78 - 1.71 (m, 4H).

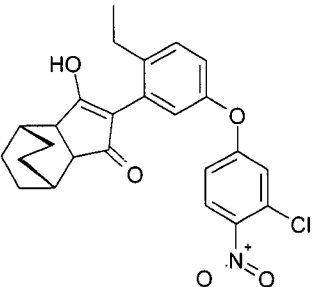
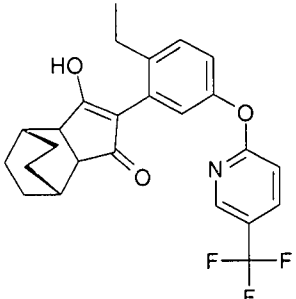
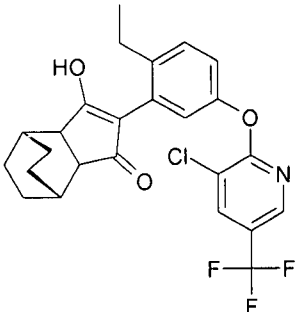
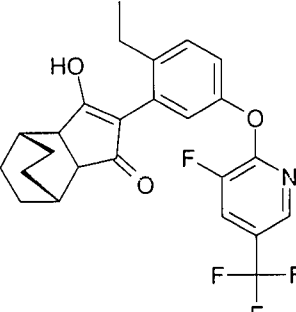
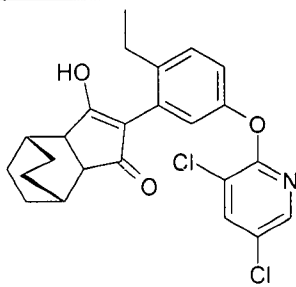
número de compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
		1.63 - 1.55 (br. m, 2H), 1.48 - 1.40 (br. m, 2H), 1.19 (t, 3H).
A-54		CDCl_3 + 2 gotas d_6 -DMSO: δ 7.24(d, 2H), 6.98-6.91(m, 3H), 6.82(dd, 1H), 6.78(s, 1H), 2.65-2.56(m, 4H), 1.89-1.80(m, 1H), 0.84-0.76(m, 2H), 0.58-0.52(m, 2H).
A-55		LCMS (Método B): t_r = 1.45 mins, MH^+ = 338.1
A-56		LCMS (Método B): t_r = 1.48 mins, MH^+ = 354.1
A-57		LCMS (Método B): t_r = 1.66 mins, MH^+ = 397.1
A-58		LCMS (Método B): t_r = 1.70 mins, MH^+ = 397.1
A-59		LCMS (Método B): t_r = 1.53 mins, MH^+ = 374.1
A-60		LCMS (Método B): t_r = 1.46 mins, MH^+ = 364.1

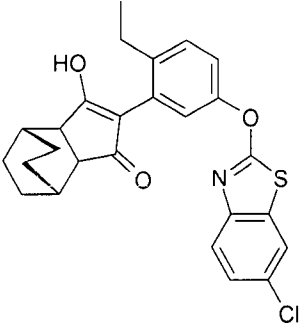
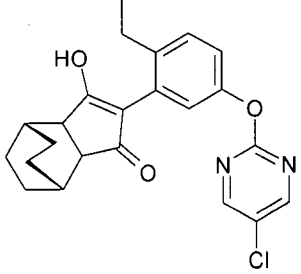
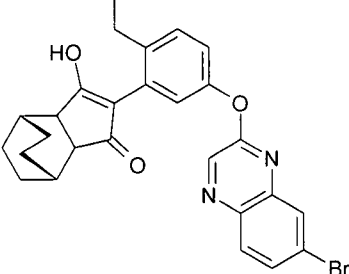
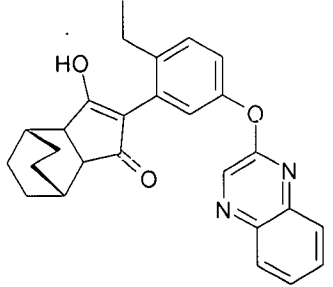
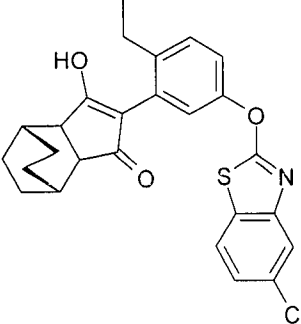
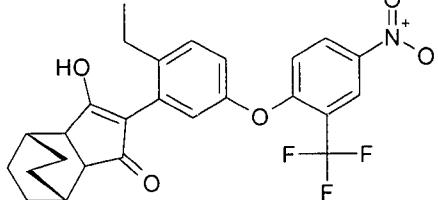
número de compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A-61		LCMS (Método B): $t_r = 1.52$ mins, $\text{MH}^+ = 398.1$
A-62		LCMS (Método B): $t_r = 1.51$ mins, $\text{MH}^+ = 382.1$
A-63		δ 7.86 (d, 1H), 7.72 - 7.72 (m, 1H), 7.25 (d, 1H), 6.99 (dd, 1H), 6.82 (d, 1H), 2.56 (s, 4H), 2.47 (q, 2H), 1.10 (t, 3H).
A-64		LCMS (Método B): $t_r = 1.46$ mins, $\text{MH}^+ = 352.1$
A-65		LCMS (Método B): $t_r = 1.60$ mins, $\text{MH}^+ = 386.1$
A-66		LCMS (Método B): $t_r = 1.25$ mins, $\text{MH}^+ = 331.1$
A-67		LCMS (Método B): $t_r = 1.36$ mins, $\text{MH}^+ = 347.1$

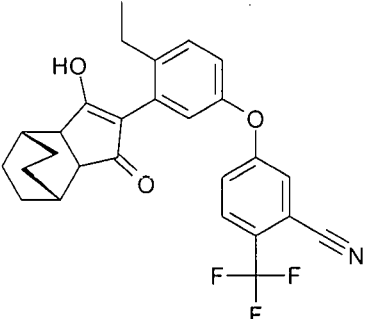
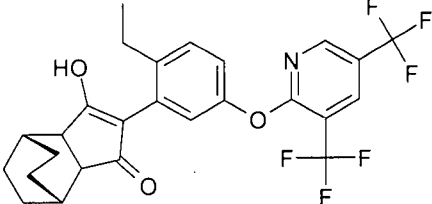
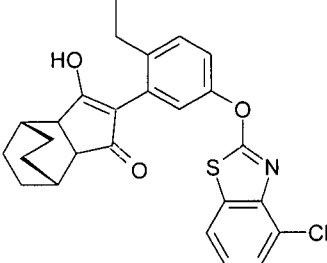
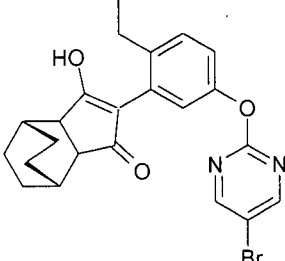
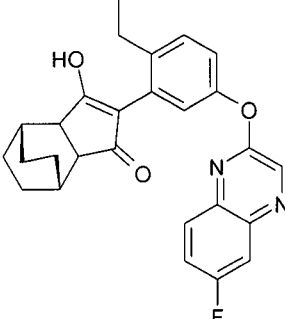
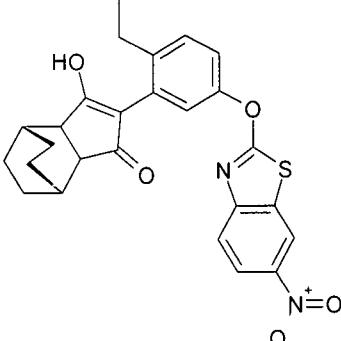
número de compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A-68		LCMS (Método B): $t_r = 1.54$ mins, $\text{MH}^+ = 386.1$
A-69		LCMS (Método B): $t_r = 1.54$ mins, $\text{MH}^+ = 408.1$
A-70		LCMS (Método B): $t_r = 1.56$ mins, $\text{MH}^+ = 388.1$
A-71		LCMS (Método B): $t_r = 1.63$ mins, $\text{MH}^+ = 432.1$
A-72		LCMS (Método B): $t_r = 1.26$ mins, $\text{MH}^+ = 375.0$
A-73		LCMS (Método B): $t_r = 1.41$ mins, $\text{MH}^+ = 365.1$

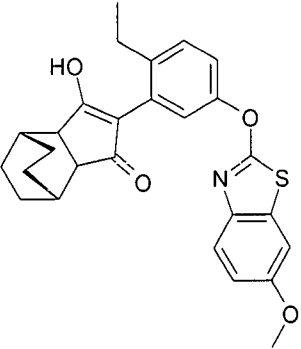
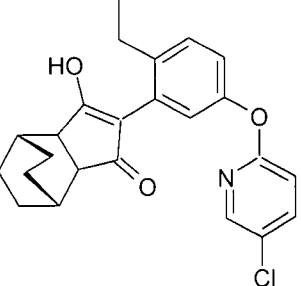
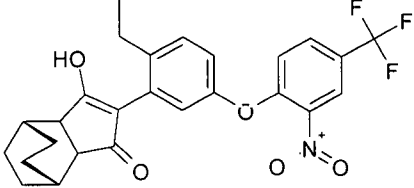
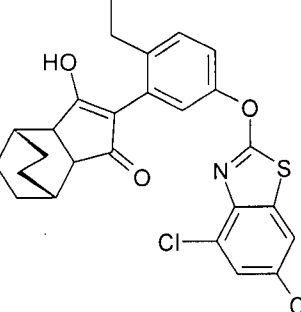
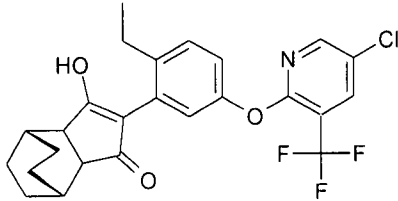
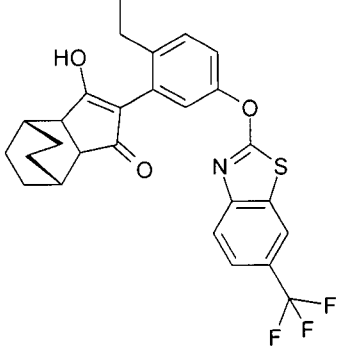
número de compuesto	Estructura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que se indique) u otros datos físicos
A-74		LCMS (Método B): $t_r = 1.46$ mins, $MH^+ = 397.1$
A-75		LCMS (Método B): $t_r = 1.48$ mins, $MH^+ = 382.1$
A-76		LCMS (Método B): $t_r = 1.52$ mins, $MH^+ = 408.1$
A-77		LCMS (Método B): $t_r = 1.64$ mins, $MH^+ = 420.0$
A-78		LCMS (Método B): $t_r = 1.56$ mins, $MH^+ = 398.1$
A-79		LCMS (Método B): $t_r = 1.47$ mins, $MH^+ = 427.0$

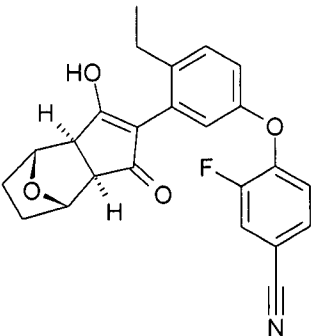
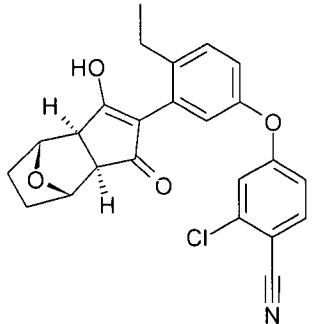
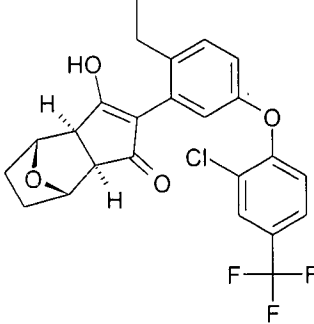
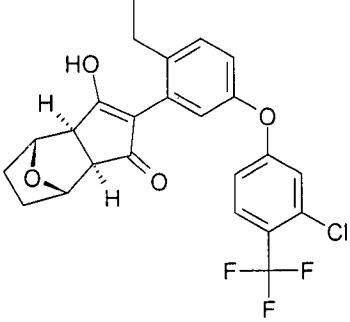
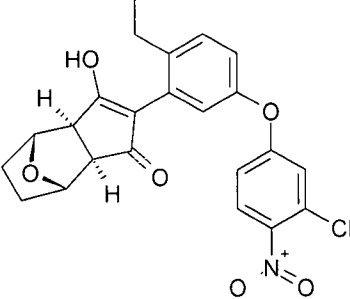
número de compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A-80		LCMS (Método B): $t_r = 1.64$ mins, $\text{MH}^+ = 441.0$
A-81		LCMS (Método B): $t_r = 1.78$ mins, $\text{MH}^+ = 418.2$
A-82		LCMS (Método B): $t_r = 1.71$ mins, $\text{MH}^+ = 434.1$
A-83		LCMS (Método B): $t_r = 1.87$ mins, $\text{MH}^+ = 477.1$
A-84		LCMS (Método B): $t_r = 1.89$ mins, $\text{MH}^+ = 521.1$
A-85		LCMS (Método B): $t_r = 1.89$ mins, $\text{MH}^+ = 477.1$

número de compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A-86		LCMS (Método B): $t_r = 1.74$ mins, $\text{MH}^+ = 454.1$
A-87		LCMS (Método B): $t_r = 1.69$ mins, $\text{MH}^+ = 444.2$
A-88		LCMS (Método B): $t_r = 1.73$ mins, $\text{MH}^+ = 478.1$
A-89		LCMS (Método B): $t_r = 1.72$ mins, $\text{MH}^+ = 462.2$
A-90		LCMS (Método B): $t_r = 1.74$ mins, $\text{MH}^+ = 444.1$

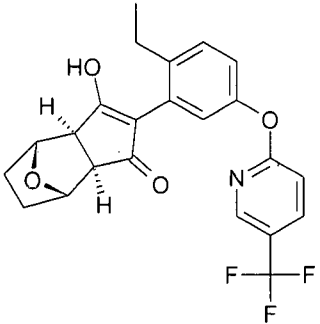
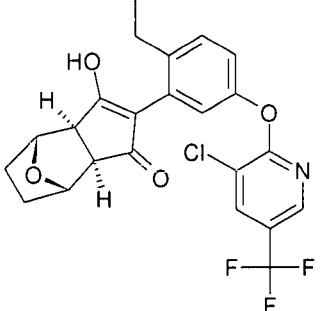
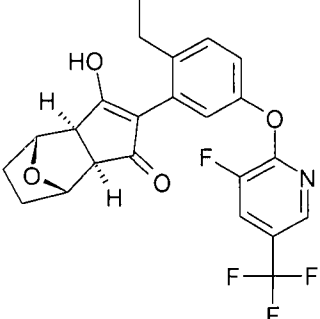
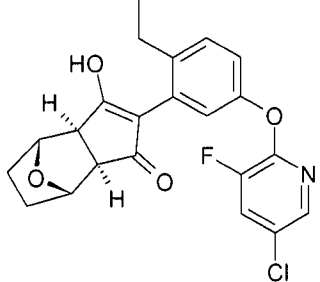
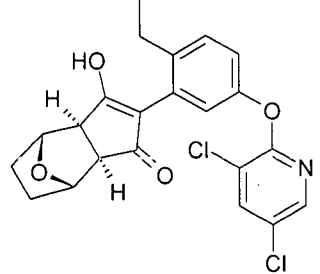
número de compuesto	Estructura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que se indique) u otros datos físicos
A-91		LCMS (Método B): t_r = 1.82 mins, MH^+ = 466.1
A-92		LCMS (Método B): t_r = 1.51 mins, MH^+ = 411.1
A-93		LCMS (Método B): t_r = 1.76 mins, MH^+ = 505.1
A-94		LCMS (Método B): t_r = 1.72 mins, MH^+ = 468.2
A-95		LCMS (Método B): t_r = 1.61 mins, MH^+ = 427.2
A-96		LCMS (Método B): t_r = 1.82 mins, MH^+ = 466.1

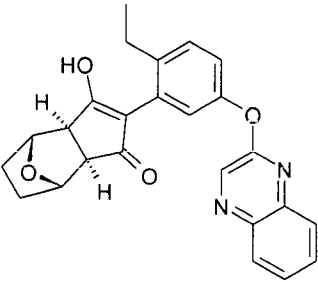
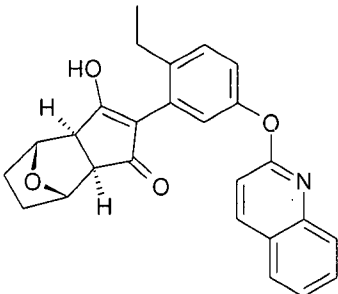
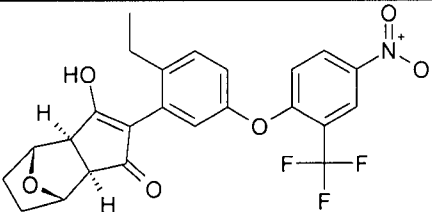
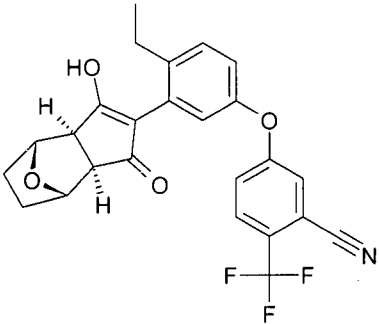
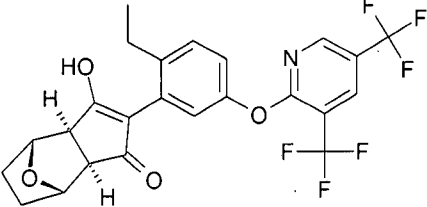
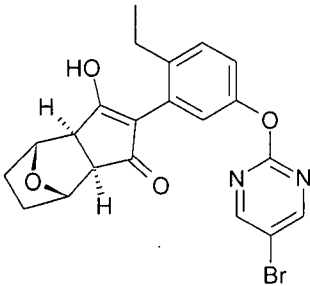
número de compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A-97		LCMS (Método B): $t_r = 1.77$ mins, $\text{MH}^+ = 488.2$
A-98		LCMS (Método B): $t_r = 1.76$ mins, $\text{MH}^+ = 468.2$
A-99		LCMS (Método B): $t_r = 1.81$ mins, $\text{MH}^+ = 512.2$
A-100		LCMS (Método B): $t_r = 1.76$ mins, $\text{MH}^+ = 466.1$
A-101		LCMS (Método B): $t_r = 1.52$ mins, $\text{MH}^+ = 455.1$
A-102		LCMS (Método B): $t_r = 1.66$ mins, $\text{MH}^+ = 445.2$

número de compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A-103		LCMS (Método B): $t_r = 1.72$ mins, $\text{MH}^+ = 477.1$
A-104		LCMS (Método B): $t_r = 1.71$ mins, $\text{MH}^+ = 462.2$
A-105		LCMS (Método B): $t_r = 1.77$ mins, $\text{MH}^+ = 488.2$
A-106		LCMS (Método B): $t_r = 1.91$ mins, $\text{MH}^+ = 500.1$
A-107		LCMS (Método B): $t_r = 1.77$ mins, $\text{MH}^+ = 478.1$
A-108		LCMS (Método B): $t_r = 1.84$ mins, $\text{MH}^+ = 500.1$

número de compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A-109		LCMS (Método B): $t_r = 1.31$ mins, $\text{MH}^+ = 406.1$
A-110		LCMS (Método B): $t_r = 1.37$ mins, $\text{MH}^+ = 422.1$
A-111		LCMS (Método B): $t_r = 1.52$ mins, $\text{MH}^+ = 465.1$
A-112		LCMS (Método B): $t_r = 1.54$ mins, $\text{MH}^+ = 465.1$
A-113		LCMS (Método B): $t_r = 1.41$ mins, $\text{MH}^+ = 442.1$

141

número de compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A-114		LCMS (Método B): $t_r = 1.34$ mins, $\text{MH}^+ = 432.1$.
A-115		LCMS (Método B): $t_r = 1.44$ mins, $\text{MH}^+ = 466.1$
A-116		LCMS (Método B): $t_r = 1.37$ mins, $\text{MH}^+ = 450.1$
A-117		LCMS (Método B): $t_r = 1.32$ mins, $\text{MH}^+ = 416.1$
A-118		LCMS (Método B): $t_r = 1.39$ mins, $\text{MH}^+ = 432.1$

número de compuesto	Estructura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que se indique) u otros datos físicos
A-119		LCMS (Método B): $t_r = 1.24$ mins, $\text{MH}^+ = 415.2$
A-120		LCMS (Método B): $t_r = 1.31$ mins, $\text{MH}^+ = 414.2$
A-121		LCMS (Método B): $t_r = 1.46$ mins, $\text{MH}^+ = 476.1$
A-122		LCMS (Método B): $t_r = 1.42$ mins, $\text{MH}^+ = 456.1$
A-123		LCMS (Método B): $t_r = 1.49$ mins, $\text{MH}^+ = 500.1$
A-124		LCMS (Método B): $t_r = 1.16$ mins, $\text{MH}^+ = 443.1$

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 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. Los compuestos caracterizados por HPLC-MS se analizan utilizando uno de los métodos descritos adelante.

10 Método A

Se analizan los compuestos caracterizados por HPLC-MS utilizando un HPLC Waters 2795 equipado con una columna Waters Atlantis dC18 (longitud de columna 20 mm, diámetro interno de columna 3 mm, tamaño de partícula 3 micras, temperatura 40 °C), disposición de fotodiodo Waters yd Micromass ZQ2000. El análisis se conduce utilizando un tiempo de serie de tres minutos, de acuerdo con la siguiente tabla de gradiente:

Time (mins)	Solvent A (%)	Solvent B (%)	Flow (ml / mn)
0.00	90.0	10.0	2.00
0.25	90.0	10.0	2.00
2.00	10.0	90.0	2.00
2.50	10.0	90.0	2.00
2.60	90.0	10.0	2.00
3.0	90.0	10.0	2.00

Disolvente A: H_2O que contiene 0.1% HCOOH

Disolvente B: CH_3CN que contiene 0.1% de HCOOH

144

Método B

Los compuestos caracterizados por HPLC-MS se analizan utilizando un inyector Waters 2777 con un HPLC microbomba 1525 equipado con una columna Waters Atlantis dC18 IS (longitud de columna 20 mm, diámetro interno de columna 3 mm, tamaño de partícula 3 micras), disposición de fotodiodo Waters 2996, Waters 2420 ELSD y Micromass ZQ2000. El análisis se conduce utilizando un tiempo de serie de tres minutos, de acuerdo con la siguiente tabla de gradiente:

Tiempo (mins)	Disolvente A (%)	Disolvente B (%)	Flujo (ml / mn)
0.00	95.0	5	1.300
2.50	0.0	100	1.300
2.80	0.00	100	1.300
2.90	95.0	5	1.300

Disolvente A: H₂O con 0.05% de TFA

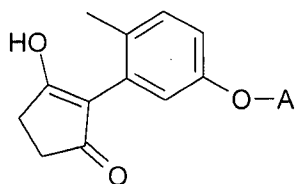
Disolvente B: CH₃CN con 0.05% de TFA

Los valores característicos obtenidos para cada compuestos son el tiempo de retención (t_r, registrada en minutos) y el ión molecular (típicamente el catión MH⁺), como se enumera en la Tabla T1.

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

145

La Tabla 1 cubre los compuestos del siguiente tipo



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-difluorometoxifenil	1.016	3-fluorofenilo
1.017	3-metoxifenilo	1.018	3-metilfenilo
1.019	3-nitrofenilo	1.020	3-trifluorometoxifenilo
1.021	3-trifluorometilfenilo	1.022	4-bromofenilo
1.023	4-clorofenilo	1.024	4-cianofenilo
1.025	4-difluorometoxifenilo	1.026	4-fluorofenilo
1.027	4-metanosulfonilo	1.028	4-metoxifenilo
1.029	4-metilfenilo	1.030	4-nitrofenilo
1.031	4-trifluorometoxifenilo	1.032	4-trifluorometilfenilo
1.033	4-bromo-2-clorofenilo	1.034	2,4-diclorofenilo
1.035	2-cloro-4-cianofenilo	1.036	2-cloro-4-difluorometoxifenilo
1.037	2-cloro-4-fluorofenilo	1.038	2-cloro-4-metoxifenilo
1.039	2-cloro-4-metilfenilo	1.040	2-cloro-4-nitrofenilo
1.041	2-cloro-4-trifluorometoxifenilo	1.042	2-cloro-4-trifluorometilfenilo
1.043	4-bromo-3-clorofenilo	1.044	3,4-diclorofenilo
1.045	3-cloro-4-cianofenilo	1.046	3-cloro-4-difluorometoxifenilo
1.047	3-cloro-4-fluorofenilo	1.048	3-cloro-4-metoxifenilo

Número de Compuesto	A	Número de Compuesto	A
1.049	3-cloro-4-metilfenilo	1.050	3-cloro-4-nitrofenilo
1.051	3-cloro-4-trifluorometoxifenilo	1.052	3-cloro-4-trifluorometilfenilo
1.053	2-bromo-4-clorofenilo	1.054	4-cloro-2-difluorometoxifenilo
1.055	4-cloro-2-cianofenilo	1.056	4-cloro-2-metoxifenilo
1.057	4-cloro-2-fluorofenilo	1.058	4-cloro-2-nitrofenilo
1.059	4-cloro-2-metilfenilo	1.060	4-cloro-2-trifluorometilfenilo
1.061	4-cloro-2-trifluorometoxifenilo	1.062	4-cloro-3-trifluorometoxifenilo
1.063	3-bromo-4-clorofenilo	1.064	4-cloro-3-difluorometoxifenilo
1.065	4-cloro-3-cianofenilo	1.066	4-cloro-3-metoxifenilo
1.067	4-cloro-3-fluorofenilo	1.068	4-cloro-3-nitrofenilo
1.069	4-cloro-3-metilfenilo	1.070	4-cloro-3-trifluorometilfenilo
1.071	4-bromo-2-fluorofenilo	1.072	2-difluoro-4-difluorometoxifenilo
1.073	4-ciano-2-fluorofenilo	1.074	2-fluoro-4-metoxifenilo
1.075	2,4-fluorofenilo	1.076	2-fluoro-4-nitrofenilo
1.077	2-fluoro-4-metilfenilo	1.078	2-fluoro-4-trifluorometilfenilo
1.079	2-fluoro-4-trifluorometoxifenilo	1.080	4-bromo-3-fluorofenilo
1.081	4-ciano-3-fluorofenilo	1.082	3-difluoro-4-difluorometoxifenilo
1.083	3,4-fluorofenilo	1.084	3-fluoro-4-metoxifenilo
1.085	3-fluoro-4-metilfenilo	1.086	3-fluoro-4-nitrofenilo
1.087	3-fluoro-4-trifluorometoxifenilo	1.088	3-fluoro-4-trifluorometilfenilo
1.089	4-cloro-2,3-difluorofenilo	1.090	4-cloro-2,5-difluorofenilo
1.091	4-cloro-2,6-difluorofenilo	1.092	4-cloro-3,5-difluorofenilo
1.093	2,4-dicloro-3-fluorofenilo	1.094	2,4-dicloro-5-fluorofenilo
1.095	2,4-dicloro-6-fluorofenilo	1.096	2,3,4-trifluorofenilo
1.097	2,4,6-trifluorofenilo	1.098	2,4,5-trifluorofenilo
1.099	3,4,5-trifluorofenilo	1.100	Pentafluorofenilo
1.101	2-bromo-4-cianofenilo	1.102	3-bromo-4-cianofenilo

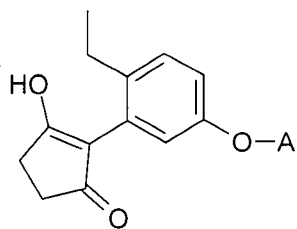
Número de Compuesto	A	Número de Compuesto	A
1.103	4-bromo-2-cianofenilo	1.104	4-bromo-3-cianofenilo
1.105	2-ciano-4-nitrofenilo	1.106	3-ciano-4-nitrofenilo
1.107	2-ciano-4-trifluorometilfenilo	1.108	3-ciano-4-trifluorometilfenilo
1.109	2,4-dicianofenilo	1.110	3,4-dicianofenilo
1.111	3-cloropiridin-2-ilo	1.112	4-cloropiridin-2-ilo
1.113	5-cloropiridin-2-ilo	1.114	6-cloropiridin-2-ilo
1.115	2-cloropiridin-3-ilo	1.116	4-cloropiridin-3-ilo
1.117	5-cloropiridin-3-ilo	1.118	6-cloropiridin-3-ilo
1.119	2-cloropiridin-4-ilo	1.120	3-cloropiridin-4-ilo
1.121	3,4-dicloropiridin-2-ilo	1.122	3,5-dicloropiridin-2-ilo
1.123	3,6-dicloropiridin-2-ilo	1.124	2,5-dicloropiridin-3-ilo
1.125	2,6-dicloropiridin-3-ilo	1.126	2,3-dicloropiridin-4-ilo
1.127	2,5-dicloropiridin-4-ilo	1.128	3,5,6-tricloropiridin-2-ilo
1.129	3-fluoropiridin-2-ilo	1.130	4-fluoropiridin-2-ilo
1.131	5-fluoropiridin-2-ilo	1.132	6-fluoropiridin-2-ilo
1.133	2-fluoropiridin-3-ilo	1.134	4-fluoropiridin-3-ilo
1.135	5-fluoropiridin-3-ilo	1.136	6-fluoropiridin-3-ilo
1.137	2-fluoropiridin-4-ilo	1.138	3-fluoropiridin-4-ilo
1.139	3,4-difluoropiridin-2-ilo	1.140	3,5-difluoropiridin-2-ilo
1.141	3,6-difluoropiridin-2-ilo	1.142	2,5-difluoropiridin-3-ilo
1.143	2,6-difluoropiridin-3-ilo	1.144	2,3-difluoropiridin-4-ilo
1.145	2,5-difluoropiridin-4-ilo	1.146	3,5,6-trifluoropiridin-2-ilo
1.147	3-trifluorometilpiridin-2-ilo	1.148	4-trifluorometilpiridin-2-ilo
1.149	5-trifluorometilpiridin-2-ilo	1.150	6-trifluorometilpiridin-2-ilo
1.151	2-trifluorometilpiridin-3-ilo	1.152	4-trifluorometilpiridin-3-ilo
1.153	5-trifluorometilpiridin-3-ilo	1.154	6-trifluorometilpiridin-3-ilo
1.155	2-	1.156	3-

Número de Compuesto	A	Número de Compuesto	A
	trifluorometilpiridin-4-ilo		trifluorometilpiridin-4-ilo
1.157	4-cloro-3-fluoropiridin-2-ilo	1.158	5-cloro-3-fluoropiridin-2-ilo
1.159	6-cloro-3-fluoropiridin-2-ilo	1.160	3-cloro-4-fluoropiridin-2-ilo
1.161	3-cloro-5-fluoropiridin-2-ilo	1.162	3-cloro-6-fluoropiridin-2-ilo
1.163	3-cloro-5-trifluorometilpiridin-2-ilo	1.164	3-fluoro-5-trifluorometilpiridin-2-ilo
1.165	6-fluoro-3,4,5-tricloropiridin-2-ilo	1.166	4-metil-3,5,6-trifluoropiridin-2-ilo
1.167	pirimidin-2-ilo	1.168	5-fluoropirimidin-2-ilo
1.169	5-cloropirimidin-2-ilo	1.170	5-bromopirimidin-2-ilo
1.171	6-cloropiridazin-3-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-	1.200	benzoxazol-2-ilo

Número de Compuesto	A	Número de Compuesto	A
	trifluorometilquinazolin-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
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

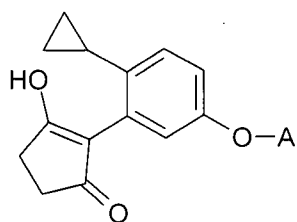
La Tabla 2 cubre los compuestos del siguiente tipo

140



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

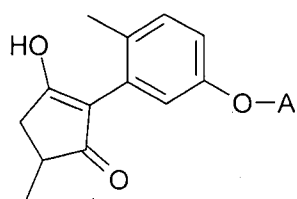
La Tabla 3 cubre los compuestos del siguiente tipo



5

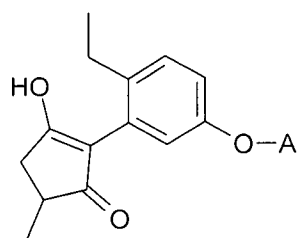
en donde A es como se define en la Tabla 1.

La Tabla 4 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

La Tabla 5 cubre los compuestos del siguiente tipo

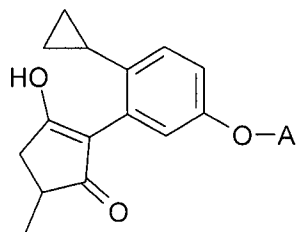


en donde A es como se define en la Tabla 1.

15

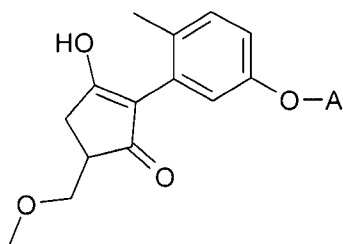
La Tabla 6 cubre los compuestos del siguiente tipo

151



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

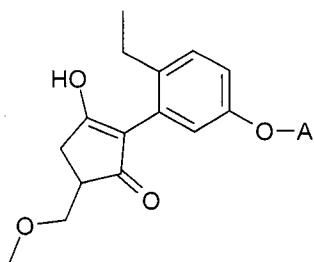
La Tabla 7 cubre los compuestos del siguiente tipo



5

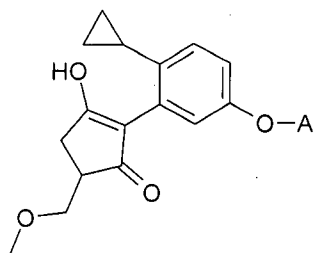
en donde A es como se define en la Tabla 1.

La Tabla 8 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

La Tabla 9 cubre los compuestos del siguiente tipo



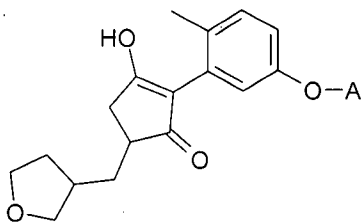
en donde A es como se define en la Tabla 1.

15

La Tabla 10 cubre los compuestos del siguiente tipo

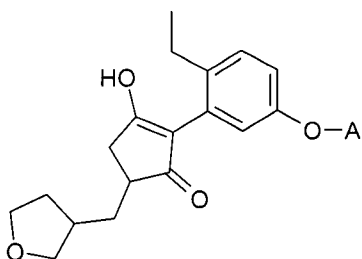
152

142



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

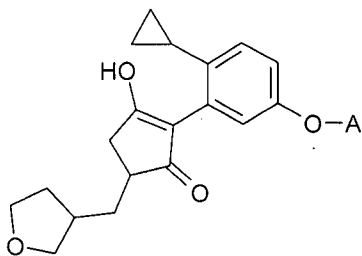
La Tabla 11 cubre los compuestos del siguiente tipo



5

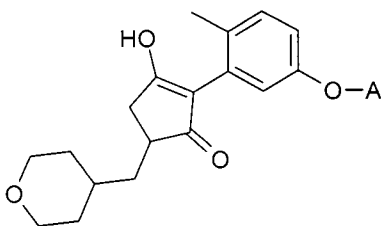
en donde A es como se define en la Tabla 1.

La Tabla 12 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

La Tabla 13 cubre los compuestos del siguiente tipo



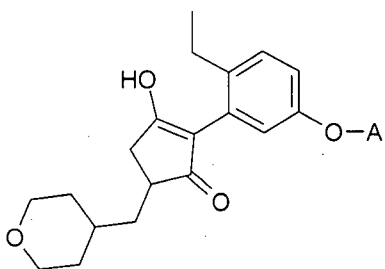
en donde A es como se define en la Tabla 1.

15

La Tabla 14 cubre los compuestos del siguiente tipo

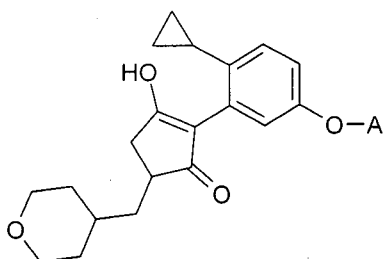
153

143



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

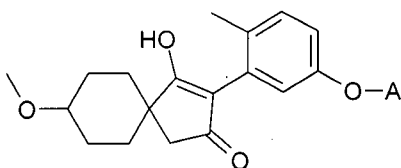
La Tabla 15 cubre los compuestos del siguiente tipo



5

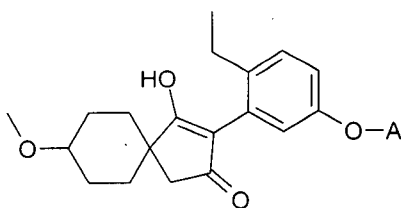
en donde A es como se define en la Tabla 1.

La Tabla 16 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

La Tabla 17 cubre los compuestos del siguiente tipo



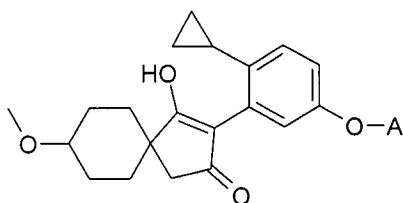
en donde A es como se define en la Tabla 1.

15

La Tabla 18 cubre los compuestos del siguiente tipo

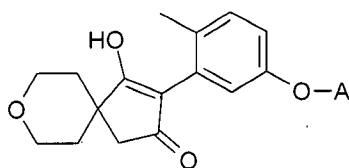
154

144



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

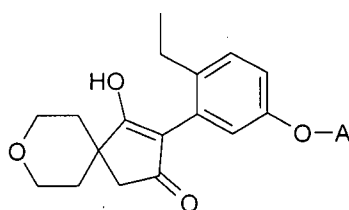
La Tabla 19 cubre los compuestos del siguiente tipo



5

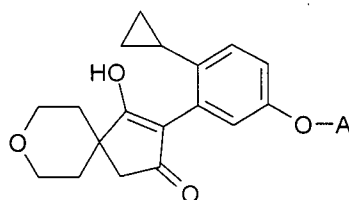
en donde A es como se define en la Tabla 1.

La Tabla 20 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

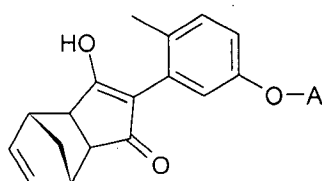
La Tabla 21 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

15

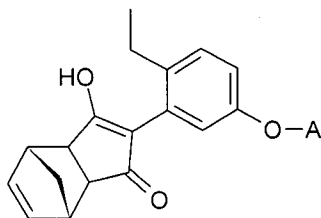
La Tabla 22 cubre los compuestos del siguiente tipo



155

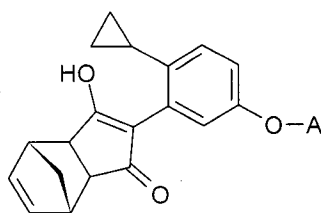
en donde A es como se define en la Tabla 1.

La Tabla 23 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

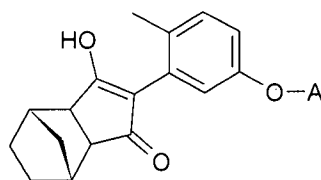
La Tabla 24 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

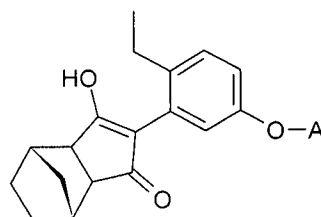
10

La Tabla 25 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

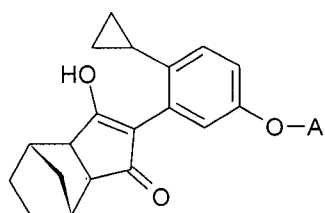
15 La Tabla 26 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

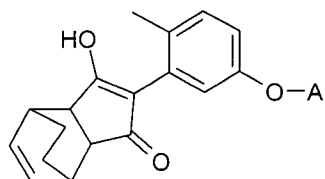
156

La Tabla 27 cubre los compuestos del siguiente tipo



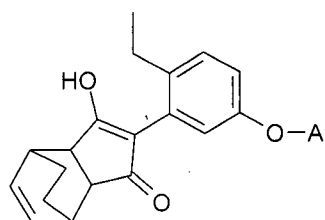
en donde A es como se define en la Tabla 1.

5 La Tabla 28 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

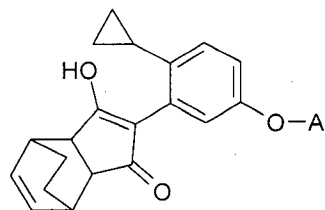
La Tabla 29 cubre los compuestos del siguiente tipo



10

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

La Tabla 30 cubre los compuestos del siguiente tipo

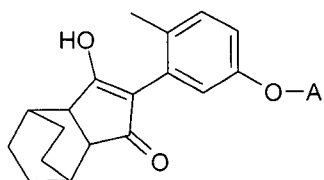


15 en donde A es como se define en la Tabla 1.

La Tabla 31 cubre los compuestos del siguiente tipo

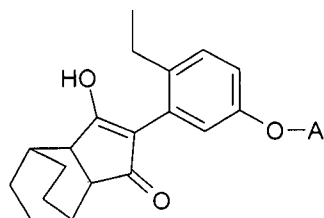
157

147



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

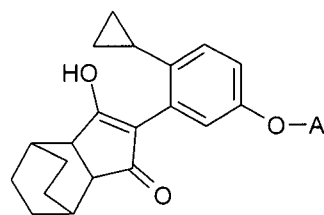
La Tabla 32 cubre los compuestos del siguiente tipo



5

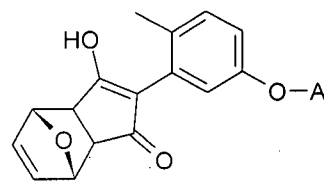
en donde A es como se define en la Tabla 1.

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

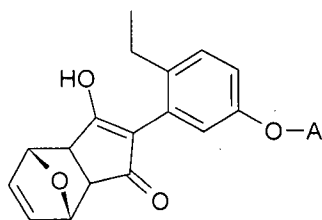


en donde A es como se define en la Tabla 1.

15

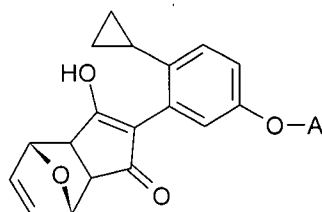
La Tabla 35 cubre los compuestos del siguiente tipo

148



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

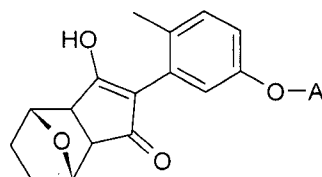
La Tabla 36 cubre los compuestos del siguiente tipo



5

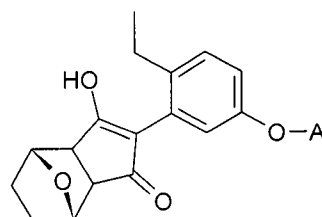
en donde A es como se define en la Tabla 1.

La Tabla 37 cubre los compuestos del siguiente tipo



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

La Tabla 38 cubre los compuestos del siguiente tipo

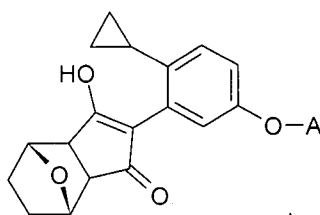


en donde A es como se define en la Tabla 1.

15

La Tabla 39 cubre los compuestos del siguiente tipo

159



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

Ejemplos Biológicos

5

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 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

10

15 luego se hacen crecer en un invernadero bajo condiciones 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 = daño total a la planta; 0 = sin daño a la planta).

20

Plantas de prueba:

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

25

Actividad Pre-Emergencia

160

Número de compuesto	Índice g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-1	250	70	70	70	70
A-2	250	60	60	60	30
A-3	250	70	60	90	30
A-4	250	90	80	100	90
A-5	250	40	30	80	0
A-6	250	100	100	100	90
A-7	250	60	60	70	50
A-8	250	40	0	40	0
A-9	250	100	80	70	90
A-10	250	30	40	60	20
A-11	250	80	30	100	50
A-12	250	70	60	70	30
A-13	250	60	50	80	20
A-14	250	90	60	100	60
A-15	250	10	30	100	0
A-16	250	70	40	90	30
A-17	250	10	10	30	20
A-18	250	70	50	80	50
A-19	250	90	90	90	80
A-20	250	50	50	60	10
A-21	250	30	20	40	0
A-22	250	80	40	90	30
A-23	250	30	0	80	0
A-24	250	40	10	50	30
A-25	250	70	20	70	30
A-26	250	20	0	80	0
A-27	250	40	20	60	0
A-28	250	0	0	20	0
A-29	250	0	0	50	0
A-30	250	70	30	80	20
A-31	250	50	20	90	0
A-32	250	40	0	60	0
A-33	250	50	20	50	0

161

Número de compuesto	Índice g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-34	250	50	20	70	30
A-35	250	60	30	20	10
A-37	250	10	10	20	0
A-39	250	0	20	40	30
A-40	250	10	0	40	0
A-41	250	0	0	30	0
A-42	250	0	0	30	0
A-43	250	50	40	60	10
A-44	250	90	80	80	80
A-45	250	90	90	100	90
A-46	250	80	80	100	60
A-47	250	70	60	90	30
A-48	250	80	80	90	80
A-49	250	100	90	100	90
A-50	250	100	100	100	100
A-51	250	100	100	90	90
A-52	250	0	0	0	0
A-53	250	80	80	100	0
A-54	250	0	0	0	0
A-56	250	50	30	60	20
A-60	250	80	80	100	70
A-67	250	100	60	100	40
A-70	250	20	0	60	10
A-71	250	100	90	100	80
A-72	250	70	40	100	30
A-75	250	80	30	100	20
A-76	250	50	20	100	0
A-77	250	20	20	90	0
A-78	250	100	70	100	70
A-79	250	70	40	90	20
A-80	250	50	0	80	10
A-86	250	20	0	20	0
A-87	250	90	80	100	30
A-88	250	100	90	100	40

162

Número de compuesto	Índice g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-89	250	100	50	100	70
A-90	250	100	70	100	70
A-93	250	60	10	100	0
A-94	250	20	0	50	0
A-95	250	100	70	100	30
A-96	250	90	30	90	0
A-97	250	30	0	70	0
A-98	250	40	0	40	0
A-99	250	90	70	100	50
A-100	250	40	10	80	0
A-104	250	60	0	90	0
A-105	250	40	10	60	0
A-108	250	50	30	80	10

Actividad Post-Emergencia

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

163

Número de compuesto	Índice g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-17	250	30	10	70	10
A-18	250	70	90	100	90
A-19	250	50	80	100	60
A-20	250	20	30	70	0
A-21	250	20	40	70	0
A-22	250	40	50	100	80
A-23	250	20	50	60	0
A-24	250	60	60	100	70
A-25	250	60	50	90	40
A-26	250	30	60	80	80
A-27	250	80	60	80	70
A-28	250	0	0	80	0
A-29	250	0	60	100	0
A-30	250	10	60	100	20
A-31	250	40	100	100	80
A-32	250	30	90	100	90
A-33	250	0	90	100	90
A-34	250	40	80	90	90
A-35	250	20	10	30	20
A-37	250	30	20	80	20
A-39	250	10	10	60	0
A-40	250	10	10	30	10
A-41	250	20	0	70	10
A-42	250	10	0	70	0
A-43	250	30	60	100	30
A-44	250	90	80	80	80
A-45	250	90	90	100	90
A-46	250	80	80	100	60
A-47	250	70	60	90	30
A-48	250	80	80	90	80
A-49	250	100	90	100	90
A-50	250	100	100	100	100
A-51	250	100	100	90	90
A-52	250	0	0	50	0

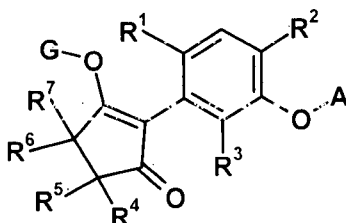
164

Número de compuesto	Índice g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-53	250	90	80	90	80
A-54	250	0	0	80	10
A-56	250	20	20	70	0
A-60	250	80	90	100	80
A-67	250	80	70	100	20
A-70	250	10	0	60	0
A-71	250	100	100	100	100
A-72	250	30	50	100	30
A-75	250	20	10	40	0
A-76	250	30	50	80	80
A-77	250	30	20	80	0
A-78	250	90	100	100	90
A-79	250	20	0	50	0
A-80	250	30	40	80	50
A-86	250	10	10	100	10
A-87	250	90	90	100	100
A-88	250	90	90	100	100
A-89	250	100	100	100	100
A-90	250	100	90	100	100
A-93	250	50	60	100	60
A-94	250	20	30	80	0
A-95	250	90	80	100	90
A-96	250	50	90	100	90
A-97	250	10	10	60	10
A-98	250	30	30	90	20
A-99	250	80	100	100	100
A-100	250	30	30	90	10
A-104	250	40	30	100	30
A-105	250	30	40	90	40
A-108	250	70	90	100	90

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

- 5 1. Un compuesto de la Fórmula I



(I),

en donde

10 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,

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,

25 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,
 5 alquilsulfonilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido, arilo
 opcionalmente sustituido, ariloxi opcionalmente sustituido,
 ariltio opcionalmente sustituido, arilsulfinilo
 opcionalmente sustituido, arilsulfonilo opcionalmente
 sustituido, heterociclilo opcionalmente sustituido,
 10 heterocicliiloxi opcionalmente sustituido, heterocicliiltio
 opcionalmente sustituido, heterocicliilsulfinilo
 opcionalmente sustituido, heterocicliilsulfonilo
 opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente
 sustituido, heteroariloxi opcionalmente sustituido,
 15 heteroariltio opcionalmente sustituido, heteroarilsulfinilo
 opcionalmente sustituido, heteroarilsulfonilo opcionalmente
 sustituido, ciano o amino opcionalmente sustituido, o R⁴ y
 R⁵, o R⁶ y R⁷ junto con los átomos a los que ellos se unen
 forman un carbociclilo o heterociclilo saturado o no
 20 saturado opcionalmente sustituido que contiene uno o dos
 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, o
 R⁵ y R⁶, 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
 25 seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, y cuyo
 carbociclilo se puede puentear adicionalmente mediante
 alquidiilo C₁-C₂ opcionalmente sustituido o mediante oxígeno,
 y

16X

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

- 5 2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde A es fenilo, naftilo, un heteroarilo de 5 o 6 miembros o un heteroarilo de 8 a 10 miembros bicíclico.
3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde A
- 10 se sustituye por halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₄, haloalquenilo C₂-C₄, alquinilo 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,
- 15 ciano, cicloalquilo C₃-C₆, alquilcarbonilo C₁-C₃, alcoxycarboniloi C₁-C₄, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo C₁-C₃, di-alquilaminocarbonilo C₁-C₃, alquilaminocarboniloxi C₁-C₃, di-alquilaminocarboniloxi C₁-C₃, 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 C₁-C₆tioalquilo C₁-C₆, alquilo C₁-C₆sulfinilalquilo C₁-C₆, alquilsulfonil C₁-C₆alquilo C₁-C₆, alquilsulfoniloxi C₁-C₃,
- 20 haloalquilsulfoniloxi C₁-C₃ o dialquilaminosulfonilo 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
- 25

donde 1 o 2 de estos grupos metileno se reemplazan por oxígeno.

4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 2, en donde A
5 es fenilo, naftilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, cinnolinilo, quinolinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo o benzotriazinilo en cada caso sustituido por halógeno, metilo, etilo, trifluoro-metilo, metoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi,
10 nitro o ciano.
5. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R¹ es metilo, etilo, n-propilo, ciclopropilo, halógeno, halometoxi o haloetoxi.
- 15
6. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R² y R³ es hidrógeno, metilo o halógeno.
7. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde
20 R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son independientemente uno del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄alquilo C₁-C₄, heterociclilo de cinco o seis miembros opcionalmente sustituido, o heterociclilo alquilo C₁-C₂ de cinco o seis miembros opcionalmente sustituido, o R⁴ y R⁵, o
25 R⁶ y R⁷, 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 átomos de oxígeno, o R⁵ y R⁶, con los átomos a los

que ellos se unen forman un carbociclilo saturado o insaturado de cinco o seis miembros opcionalmente sustituido que se puentea opcionalmente por alquildiilo C_1-C_2 o por oxígeno.

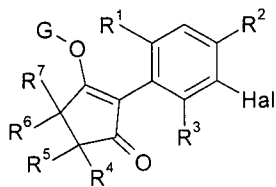
5

8. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R^4 y R^7 son hidrógeno y R^5 y R^6 , con los átomos a los que ellos se unen forman un carbociclilo saturado o no saturado de seis miembros que se puentea por alquildiilo C_1-C_2 o por oxígeno.

10

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 (BB)

15



(BB),

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 ligando o aditivo, una base y un disolvente.

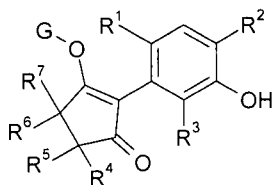
20

10. 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 (CC)

25

170

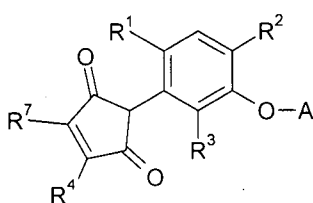
160



(CC),

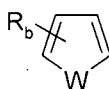
en donde y R^1 a R^7 son como se define en la reivindicación 1 con un compuesto A-Hal, en donde A es como se define en la reivindicación 1 y Hal es flúor, cloro, bromo o yodo, en la presencia de una base y un disolvente, y en la presencia o ausencia de un catalizador y un ligando.

11. 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 and R^6 , junto con los átomos a los que ellos se unen forman un carbociclilo insaturado opcionalmente sustituido que se puentea adicionalmente por alquildiilo C_1-C_2 opcionalmente sustituido u oxígeno, que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula (M)



(M),

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

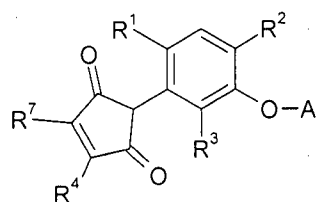


(O).

127

en donde W es alquidiilo C₁-C₂ opcionalmente sustituido u oxígeno y R_b es hidrógeno o un sustituyente, en la presencia de un catalizador y un disolvente.

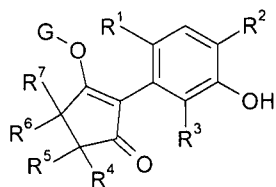
- 5 12. Un compuesto de la fórmula (M)



(M),

en donde A, R¹ a R⁴ y R⁷ son como se define en la reivindicación 1.

- 10 13. Un compuesto de la fórmula (CC)



(CC),

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

- 15 14. Una composición herbicida, que, además de comprender adyuvantes de formulación, comprende una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de la fórmula I.

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

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

(43) International Publication Date
16 September 2010 (16.09.2010)



(10) International Publication Number
WO 2010/102848 A1

(51) International Patent Classification:

A01N 35/06 (2006.01) C07D 307/12 (2006.01)
A01N 43/08 (2006.01) C07D 307/93 (2006.01)
A01N 43/10 (2006.01) C07D 309/04 (2006.01)
A01N 43/12 (2006.01) C07D 311/96 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01) C07D 213/64 (2006.01)
A01N 43/60 (2006.01) C07D 239/34 (2006.01)
A01N 43/78 (2006.01) C07D 241/44 (2006.01)
C07C 49/395 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/EP2010/050491

(22) International Filing Date:

18 January 2010 (18.01.2010)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

0901086.9 22 January 2009 (22.01.2009) 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).

(74) Agent: SYNGENTA LIMITED; Intellectual Property Department, Jealotts Hill International Research Centre, PO Box no. 2538, Bracknell, Berkshire RG42 6YA (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, BP, 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, LP, 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, GE, 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).

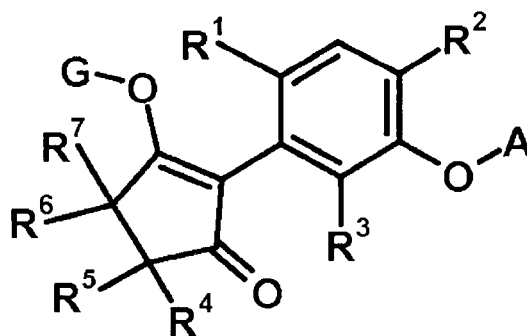
Declarations under Rule 4.17:

— 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))
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))

(54) Title: CYCLOPENTADIONE DERIVED HERBICIDES



(I)

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



No. 11-100863- -00000-0000

Fecha: 2011-08-09 15:02:10 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 174

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIL. ☐

☐

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 ☐

Doctor(a)
RODRIGUEZ D' ALEMAN DILIA MARIA
Apoderado(a) y/o Representante de
SYNGENTA LIMITED

REFERENCIA	Radicación No.	11-100563
	Solicitud internacional	PCT/EP2010/050941
	Fecha inicio fase nacional	22/08/2011
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	

13709

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

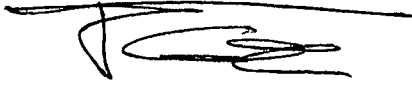
1. Con respecto al resumen y de conformidad con lo dispuesto en el artículo 31 D. 486 en el cual se establece que el resumen consiste en una síntesis de la divulgación técnica contenida en la solicitud de patente, debe adecuar el resumen a lo dispuesto en dicha norma, teniendo en cuenta que el extracto permitirá precisar el objeto de la invención, sus elementos característicos y el campo de aplicación.

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal f) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título II de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Continúa en la página siguiente...

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.



JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ
Director de Nuevas Creaciones (C)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 02 SET. 2011
adpa11